



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 216**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777367 .1**

96 Fecha de presentación : **20.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1899311**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2008**

54 Título: **Proceso para producción de óxido de propileno.**

30 Prioridad: **29.06.2005 US 168454**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.05.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**  
**THE DOW CHEMICAL COMPANY**

72 Inventor/es: **Schindler, Götz-Peter;**  
**Walsdorff, Christian;**  
**Körner, Reinhard y**  
**Göbbel, Hans-Georg**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 358 216 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para producción de óxido de propileno.

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un proceso para producción de óxido de propileno por epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador, en donde una mezcla (GII) obtenida en el proceso el cual comprende propeno y oxígeno se somete a una reacción de reducción en la cual al menos una porción de dicho oxígeno comprendido en (GII) reacciona con hidrógeno en la presencia de un catalizador específico, comprendiendo dicho catalizador estaño y al menos un metal noble.

Antecedentes de la invención

10 La DE 101 55 470 A1 describe un método para la síntesis de óxido de propileno por epoxidación de propeno con recuperación del propeno sin reaccionar, en el cual el propeno se recupera de al menos una porción de una corriente externa de la síntesis de óxido de propileno por (i) adición de nitrógeno a la corriente de gas externa, (ii) compresión y (iii) condensación de la corriente resultante, sometiendo (iv) la corriente a permeación de gas y (v) separación. Durante la condensación, una corriente de gas que comprende propeno, nitrógeno y oxígeno se separa  
15 de una corriente líquida y se alimenta el gas de permeación. La adición de nitrógeno se conduce de tal forma que se obtiene una corriente resultante del retentado del gas de permeación el cual tiene un bajo contenido de oxígeno. Evitando así, la formación de una mezcla susceptible de ignición.

20 La EP 0 719 768 A1 describe un proceso para recuperación de una olefina y oxígeno los cuales están comprendidos en una corriente de gas externa obtenida a partir de la reacción catalítica de la olefina con peróxido de hidrógeno. En este proceso de separación, la corriente de gas externa se contacta con un agente de absorción el cual es isopropanol. Para evitar la mezcla de gas susceptible de ignición, un gas inerte como metano tiene que ser agregado.

25 La EP 1 270 062 A1 describe un proceso para la recuperación de compuestos combustibles de una corriente de gas que comprende los compuestos combustibles y oxígeno por absorción selectiva en un solvente. Durante la absorción, la fase de gas se dispersa en una fase líquida continua del solvente. Como se establece explícitamente, un gas inerte debe ser alimentado en la zona de cabeza de la unidad de absorción por encima del nivel líquido debido a los aspectos de ahorro. Esta adición del gas inerte es necesaria para evitar la formación de una mezcla susceptible de ignición.

30 La WO 2004/037802 A1 describe un método para de manera continua resituir una olefina la cual no ha reaccionado con hidroperóxido en una reacción de epoxidación de una olefina. La olefina está contenida en una corriente de gas externa la cual se produce durante la epoxidación. El método comprende (i) compresión y enfriamiento de la corriente de gas externa, (ii) separación de la olefina de la corriente de gas externa obtenida en (i) por destilación y (iii) epoxidación de la olefina separada en (ii) con hidroperóxido. En este método no es necesario añadir separadamente un gas inerte puesto que para separar los oxiranos por destilación, se ha adicionado ya un gas  
35 inerte para controlar la columna de destilación.

40 La US 3,312,719 describe un proceso por oxidación de un hidrocarburo alifático insaturado con un gas que contiene oxígeno molecular, utilizando en esta oxidación un exceso de hidrocarburos alifáticos superiores y reciclar los hidrocarburos alifáticos inferiores que no hayan reaccionado después de la separación de los productos de oxidación principal de los mismos. Al menos una porción de dichos hidrocarburos alifáticos inferiores se extraen de la corriente de gas principal con un hidrocarburo de punto de ebullición más alto. Subsecuentemente, el hidrocarburo inferior disuelto en el líquido de lavado es soplado hacia afuera del líquido de lavado usando el oxígeno molecular que contiene el gas.

45 La US 6, 712,942 B2 describe un proceso para manipular una mezcla que comprende un alqueno y oxígeno, en donde el oxígeno es eliminado a partir de la mezcla por un método sin destilación. A partir de la mezcla resultante que comprende el alqueno, el alqueno es separado por destilación. La US 6, 712,942 B2 describe varias posibilidades de como separar el oxígeno por un método sin destilación. De acuerdo a una alternativa, el oxígeno es quemado usando un catalizador. De acuerdo a otra alternativa, el oxígeno es quemado sin un catalizador. Como catalizadores posibles para quemar oxígeno, se divulgan catalizadores Pd los cuales están soportados sobre alumina. También se mencionan catalizadores de cromita de cobre. De acuerdo a aún otra alternativa de un método  
50 de no destilación, la reacción del oxígeno con un compuesto químico apropiado se divulga en donde la oxidehidrogenación se menciona explícitamente. Como catalizador útil para la reacción de oxidehidrogenación, solo un catalizador LiCl / TiO<sub>2</sub> se describe específicamente, preparado de acuerdo a un artículo por Xu y Lunsford (React. Kinet. Catal. Lett. 57 (1996) página 3 a 11). Se establece explícitamente en US 6, 712,942 B2 que, después de una primera separación de oxígeno, la mezcla de gas debe ser puesta en contacto con un sólido apropiado tal como  
55 cobre finamente dividido sobre silicato de Mg para una separación adicional de oxígeno.

La US 4, 870,201 divulga un proceso para la producción de nitritos a partir de hidrocarburos por reacción con oxígeno, aire o un gas enriquecido en oxígeno relativo al aire, y amonio en la presencia de un catalizador de amoxidación. Después de la deshidrogenación catalítica del alcano a el alqueno y subsecuente amoxidación, la mezcla de reacción obtenida es detenida y la corriente de gas obtenida se separa en una unidad de adsorción de oscilación de presión que tiene dos lechos de adsorción. A partir del primer lecho, una corriente de gas se obtiene comprimiendo el alcano sin reaccionar, el alqueno y típicamente 1 a 2 por ciento por volumen de oxígeno. Adicionalmente, una corriente se obtiene a partir del primer lecho la cual comprende oxígeno y opcionalmente nitrógeno e hidrógeno. Así la corriente se alimenta a un segundo lecho de adsorción desde el cual se obtiene una corriente que comprende oxígeno y una corriente enriquecida en hidrógeno. Al menos una porción de la corriente enriquecida en hidrógeno y la corriente que comprende alqueno y alcano desde el primer lecho se someten a una oxidación selectiva para remover el oxígeno remanente. Como catalizador apropiado para la oxidación selectiva, se divulgan metales nobles y específicamente platino o paladio sobre alúmina. Aparte de esa divulgación, la US 4 870,201 no contiene ninguna información adicional relativa a estos catalizadores. La corriente que se obtiene del primer lecho de adsorción y el cual se somete a la oxidación típicamente selectiva comprende de 1.2 a 1.7 % por volumen de propeno, de 61,4 a 79,2 % por volumen de propano, y de 2,9 a 3,2 % por volumen de oxígeno.

La US 4, 943,650 divulga un proceso similar. La corriente a la cual es sometida a la oxidación selectiva típicamente comprende aproximadamente 1.5% por volumen de propeno, desde 88.8 a 90.7 % de volumen de propano y menos de 1% de volumen de oxígeno, el cual es, por ejemplo, 0.6 o 0.7% de volumen de oxígeno.

La US 4, 990,632 divulga un proceso para la producción de óxidos en donde un alcano gaseoso es deshidrogenado al correspondiente alqueno y el alqueno obtenido se hace reaccionar con una corriente de gas que comprende aire en una reacción de fase gaseosa a un óxido de alqueno. Subsecuentemente, la corriente de reacción es detenida en un liquido en donde la fase líquida comprende el óxido de alqueno y se obtiene una fase gaseosa. La fase gaseosa es alimentada al aparato de oscilación de presión para remover entre otros, el oxígeno, la corriente de gas así obtenida es sometida a una oxidación selectiva en donde se elimina el oxígeno remanente. Por lo tanto, en el proceso de la US 4, 990,632, hay dos etapas de procesos mandatorios en las cuales se elimina el oxígeno. La corriente comprende propeno, propano y oxígeno, sometidos a una oxidación selectiva, que típicamente comprende menos de 2% en volumen de oxígeno. Como catalizadores apropiados para la oxidación selectiva, son divulgados metales nobles, especialmente platino o paladio sobre alúmina. Aparte de la divulgación, de la US 4, 990,632 no contiene ninguna información adicional relativa a estos catalizadores. La corriente obtenida de la presión de los aparatos de oscilación que comprenden propeno, propano y oxígeno típicamente contiene aproximadamente 60% de volumen de propeno y aproximadamente 30% de volumen de propano.

La US 5, 929,258 divulga un método de manufacturación de un epóxido en donde un paso de deshidrogenación, un gas que comprende un alcano es deshidrogenado y en donde el gas obtenido que comprende alqueno e hidrógeno. Este gas se hace reaccionar con un gas adicional que comprende oxígeno en una reacción de fase gaseosa así que el alqueno es epoxidado. Como catalizador, se emplea un catalizador que comprende oro. Subsecuentemente, el epóxido se separa en donde se obtiene un gas que comprende hidrógeno sin reaccionar y oxígeno sin reaccionar. Adicionalmente, este gas puede comprender subproductos, de alcanos sin reaccionar y alquenos sin reaccionar. Subsecuentemente el oxígeno y el hidrógeno se hacen reaccionar uno con otro en donde se obtiene un gas el cual contiene alcanos sin reaccionar. Con respecto al catalizador, la US 5, 929,258 sólo contiene pistas de que este catalizador preferiblemente contiene un metal noble del grupo VIII tal como platino o paladio, o alternativamente, partículas de oro ultrafinas que tienen un diámetro de 10 nm o menos. En el ejemplo de la US 5, 929,258 se divulga un catalizador de platino soportado sobre alúmina.

La WO 2004/033598 A1 describe un proceso para la eliminación de oxígeno a partir de una mezcla de gas que comprende oxígeno, al menos una olefina, hidrógeno, monóxido de carbono y opcionalmente al menos un alquino en donde la relación de oxígeno: hidrógeno en la mezcla de gas es 1 parte por volumen de oxígeno al menos 5 partes de volumen de hidrógeno, esto es, la relación de volumen de oxígeno e hidrógeno debe ser más pequeña que o igual a 0.2, esto es la relación de hidrógeno: oxígeno es mayor que o igual a 5. De acuerdo con lo anterior, los ejemplos 9 y 10 de la WO 2004/033598 A1 divulga una corriente de gas que tiene una relación molar de oxígeno: hidrógeno de 0.0034, por ejemplo, esto es una relación molar de hidrógeno: oxígeno de 294, y los ejemplos 11 y 12 que divulga una corriente de gas que tiene una relación de oxígeno: hidrógeno de 0,0052, esto es una relación molar de hidrógeno: oxígeno de 192. El proceso comprende poner en contacto la mezcla de gas con el catalizador en una zona de reacción bajo condiciones suficientes para oxidar al menos una porción de hidrógeno y al menos una porción de monóxido de carbono, sin hidrogenización significativa de al menos una olefina. El catalizador comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste del grupo 10° y del grupo 11° de la tabla periódica de los elementos, siendo el metal o el óxido de metal soportados sobre un soporte de óxido, dado que donde el catalizador comprende al menos un metal u óxido de metal del grupo 10° soportado en un soporte de óxido, el catalizador también comprende estaño y dado que donde el catalizador comprende al menos un metal u óxido de metal del grupo 11°, el soporte del óxido es una zeolita. La mezcla del gas sometida al proceso de la WO 2004/033598 A1 se obtiene típicamente a partir de la corriente de craqueo de hidrocarburos, deshidrogenación de material de partida parafínico, conversión de metanol a olefinas y craqueo autotermal de hidrocarburos. El proceso de la WO 2004/033598 A1 es particularmente apropiado para mezcla de gases que comprende desde más de 0 hasta e incluyendo 60% de volumen de olefina. Ventajosamente, el proceso de la WO 2004/033598 A1 permite que el oxígeno sea eliminado de la mezcla de gas que contiene bajos niveles de oxígeno tal como 2.000 ppm o menos de

5 oxígeno, y especialmente a partir de las mezclas de gases que tienen una baja concentración de oxígeno y una alta concentración de hidrógeno tal como al menos 10% por volumen de hidrógeno o por ejemplo mas que 40% por volumen de hidrógeno. De acuerdo a los catalizadores preferidos de los ejemplos de la WO 2004/033598 A1 que contiene platino y estaño soportado sobre sílica, el catalizador comprende al menos 0.7 % en peso de platino y al menos 1.87% en peso de estaño.

10 De acuerdo con lo anterior, la técnica anterior describe, por un lado procesos industriales tal como procesos de hidrogenación en los cuales se obtienen mezclas de gases que contienen oxígeno, hidrógeno, olefina y opcionalmente alcanos y proporciones mutuas las cuales son fundamentalmente diferentes de la mezcla de gas obtenida a partir de las reacciones de epoxidación tal como epoxidación de propeno. Por otro lado, la técnica anterior describe catalizadores los cuales no satisfacen los requerimientos específicos de eliminación de oxígeno a partir de las mezclas de gas obtenidas en la reacciones de epoxidación tal como epoxidación de propeno.

15 Además, las técnicas de absorción descritas en la técnica anterior tienen la mayor desventaja que durante la adsorción, el rango explosivo de la mezcla de propeno/oxígeno se pasa debido al incremento en la concentración del oxígeno absorbido. Consecuentemente, para evitar riesgos en el proceso los aparatos usados para las técnicas de adsorción tienen que ser construidos altamente resistentes a presiones, causando así altos costos lo cual hace a su vez el proceso global económicamente indeseable.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención suministrar un proceso para producir óxido de propileno en el cual se lleva a cabo una eliminación efectiva del oxígeno a partir de las mezclas de gases directamente o indirectamente obtenida de la reacción de epoxidación de propeno.

20 Es un objeto adicional de la presente invención proveer un proceso para producir óxido de propileno en el cual el calor de integración se mejora en etapas de reacción específica.

Es otro objeto de la presente invención proveer un catalizador específico para usar en una etapa de manipulación de un proceso para producir óxido de propileno, en el cual el oxígeno de la etapa de manipulación es efectivamente eliminado de una mezcla de gases.

25 Es todavía otro objeto de la presente invención proveer una etapa de manipulación en un proceso para producir óxido de propileno, en el cual en la etapa de manipulación el oxígeno se elimina efectivamente a partir de una mezcla de gas que comprende oxígeno y propeno en donde se evitan las desventajas del proceso de absorción.

30 Es todavía otro objeto de la presente invención proveer un proceso de manipulación para producir óxido de propileno en el cual el oxígeno en la etapa de manipulación se elimina efectivamente de una mezcla de gas que comprende oxígeno y propeno por un catalizador específicamente adaptado en combinación con un hidrógeno de adición adaptado específicamente.

35 Es todavía otro objeto de la presente invención proveer un estado de manipulación como se describe anteriormente el cual puede ser también usado para la eliminación efectivamente de oxígeno de la mezcla de gas que comprende una olefina y oxígeno, siendo la olefina diferente del propeno, en donde se evitan las desventajas de los procesos de absorción.

Es todavía otro objeto de la presente invención mejorar los aspectos del calor de integración de los procesos de epoxidación de un propeno.

40 Es todavía otro objeto de la presente invención proveer un estado de manipulación en un proceso para producir óxido de propileno en donde se usa el metanol como solvente o parte de una mezcla de solvente, en donde el metanol se separa en la etapa de manipulación teniendo un grado de pureza el cual permite un reciclado directo en el proceso.

45 Es todavía otro objeto de la presente invención suministrar un estado de manipulación en un proceso para producir óxido de propileno en donde el propeno se usa como material de partida, en donde el propeno sin reaccionar se separa en el proceso de manipulación teniendo un grado de pureza el cual permite un reciclado directo en el proceso.

Es todavía otro objeto de la presente invención suministrar un proceso para producir óxido de propileno en el cual se evitan las mezclas de gases que tienen una muy alta concentración de oxígeno.

#### Resumen de la invención

Por lo tanto, la presente invención suministra un proceso para producir óxido de propileno que comprende

50 I. hacer reaccionar el propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador de una mezcla (GI) que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar y oxígeno;

II. separación del óxido de propileno de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII) que comprende propeno y oxígeno;

III. reducción del oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende Sn y al menos un metal noble.

Por lo tanto, la presente invención también suministra un proceso para producción de óxido de propileno que comprende

5 I. hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende desde 8 a 13% en peso de óxido de propileno, desde 2 a 7% en peso de propeno sin reaccionar, desde 0,01 a 1% en peso de propano y de 0.02 a 0.5% en peso de oxígeno;

10 II. separar el óxido de propileno de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII), opcionalmente después de un estado intermedio, que comprende desde 85 a 90% en peso de propeno, desde 5 a 10% en peso de propano, y desde 3 a 5% en peso de oxígeno, en cada caso basado en el total del peso de la mezcla (GII);

15 III. reducción del oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende 0.01 a 0.25% en peso de Sn y desde 0.01 a 0.25% en peso de Pt soportados sobre alfa-alúmina, teniendo adicionalmente el catalizador un contenido de metal alcalino y no más de 0.001% de contenido de un metal alcalinotérreo y no más de 0.001% en peso, en cada caso basado sobre el peso total de la alfa-alúmina presente en el catalizador, teniendo la alfa-alúmina una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango desde 7 a 11 metro<sup>2</sup>/g y estando la relación de peso de Pt a Sn en el rango de 1:2 y de 1:0.5 teniendo la mezcla (GIII) un contenido de oxígeno preferido de 150 ppm como máximo;

20 IV. separar el propeno de la mezcla (GIII) resultante de (III) y reintroducción del propeno separado, que tiene un contenido de oxígeno preferido de 10 ppm como máximo, en (I),

en donde en (III), la reacción de reducción es llevada a cabo a una temperatura en el rango que va de 260 a 350°C y a una presión en el rango desde 10 a 20 bar, y en donde en (III), el hidrógeno se adiciona en una cantidad tal que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.3:1 a 3.5:1.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo a la presente invención, se provee un proceso para producción de óxido de propileno que comprende

25 I. hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar y oxígeno;

II. separar óxido de propileno a partir de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII) que comprende propeno y oxígeno;

30 III. reducción del oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende Sn y al menos un metal noble.

Etapas (I)

De acuerdo con la etapa (I) del proceso de la presente invención, se hace reaccionar el propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador.

35 La reacción de epoxidación es llevada a cabo preferiblemente en al menos un solvente. Ejemplos de solventes preferidos son, inter alia,

- agua,

- alcoholes, preferiblemente alcoholes inferiores, más preferiblemente alcoholes que tienen menos de 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanoles y pentanoles,

- dioles o polioles, preferiblemente aquellos que tienen menos de 6 átomos de carbono,

40 - éter esta como dietil éter, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dietoximetano, 2-metoxietanol,

- ésteres tales como acetato de metilo o butirrolactona,

- amidas tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona,

- cetonas tal como acetona,

- nitrilos tal como acetonitrilo,

45 - mezclas de dos o más de los compuestos arriba mencionados.

Si la reacción de epoxidación se lleva a cabo en una mezcla de solventes que comprende agua en donde el agua puede ser introducida como tal y/o vía, por ejemplo, en una solución de hidroperóxido acuosa tal como una solución de peróxido de hidrógeno acuosa, comprende mezclas preferidas de metanol y agua o etanol y agua o metanol, etanol y agua, siendo especialmente preferida una mezcla de metanol y agua. Más preferiblemente, la mezcla de solvente esencialmente consiste de metanol y agua. De acuerdo a otras realizaciones, las mezclas de solventes comprenden al menos un nitrilo y agua, preferiblemente acetonitrilo y agua, consistiendo esta mezcla de manera preferible esencialmente de agua y acetonitrilo.

La reacción de acuerdo a (I) puede ser conducida en una, dos, tres o más etapas. Preferiblemente, la reacción se conduce en una, dos o tres etapas, más preferiblemente en una o dos etapas y especialmente preferiblemente en dos etapas.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente, en donde en (I), el propano se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar, y oxígeno, preferiblemente en la presencia de metanol y/o mezcla metanol/agua como solvente, en dos etapas de reacción para obtener una mezcla (GI) la cual comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar, y oxígeno, de forma preferible adicionalmente metanol en agua.

En el caso de que se use acetonitrilo o una mezcla acetonitrilo/agua como solvente o mezcla de solvente, la presente invención también se relaciona con procesos como se describió anteriormente, en donde en (I), el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar, y oxígeno, preferiblemente en la presencia de acetonitrilo o una mezcla de acetonitrilo/agua como solvente, en dos etapas de reacción para obtener una mezcla (GI) la cual comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar, y oxígeno, de manera preferible adicionalmente acetonitrilo y agua.

De acuerdo todavía con una realización adicional preferida, el proceso inventivo comprende en (I) al menos una tal como una, dos, tres o más, preferiblemente una o dos, todavía más preferiblemente una etapa de separación intermedia entre dos etapas de reacción subsecuentes.

Por lo tanto, el proceso inventivo comprende en (I) al menos las siguientes secuencias de etapas (i) a (iii):

(i) hacer reaccionar el propeno con peróxido de hidrógeno para dar una mezcla que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar, y de manera preferible adicionalmente metanol y agua;

(ii) separación del propeno sin reaccionar a partir de la mezcla que resulta de la etapa (i),

(iii) hacer reaccionar el propeno el cual ha sido separado en la etapa (ii) con peróxido de hidrógeno.

Por lo tanto, la etapa (I) del proceso inventivo puede comprender, además de las etapas (i) e (iii), al menos una etapa de reacción adicional y, además a la etapa (ii), al menos una etapa de separación adicional. De acuerdo con la realización preferida, la etapa del proceso (I) consiste de estas tres etapas (i), (ii), y (iii).

En cuanto a las etapas (i) y (iii), no hay restricciones específicas de como se lleva a cabo la reacción.

De acuerdo con lo anterior, es posible llevar a cabo una de las etapas de reacción en un modo por lotes o un modo semicontinuo o modo continuo e independientemente del mismo, la etapa de otra reacción en modo por lotes o modo semicontinuo o modo continuo. De acuerdo con lo anterior una realización aún más preferida, tanto en las etapas de reacción (i) y (iii) todas son llevadas a cabo en modo continuo.

La reacción de epoxidación en el estado (i) y (iii) se lleva a cabo preferiblemente en la presencia de al menos un catalizador de zeolita. La zeolitas son, como es sabido, aluminosilicatos cristalinos que tienen canales ordenados y estructura de jaula y contienen microporos los cuales son preferible más pequeños que aproximadamente 0.9 nm. La red de tales zeolitas es hecha de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  en tetrahedros los cuales están unidos a través de puentes de oxígeno compartidos. Una revisión de las estructuras conocidas puede ser encontrada, por ejemplo, en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of zeolite structure types" Elsevier, 5th edition, Amsterdam 2001.

Las zeolitas en la cual no hay aluminio presente y en la cual la parte de Si (IV) en la red de silicatos se reemplaza por titanio Ti (IV) como es también conocido. Estas zeolitas de titanio, en particular aquellas que tienen una estructura cristalina del tipo MFI y posibles caminos para prepararlos se describen, por ejemplo, en la EP 0311 983 A2 o en la EP 0405 978 A1. Aparte del silicio y del titanio, tales materiales pueden adicionalmente comprender elementos adicionales tal como aluminio, zirconio, estaño, hierro, cobalto, níquel, galio, germanio, boro, o pequeñas cantidades de flúor. En los catalizadores de zeolita el cual ha sido preferiblemente regenerado por el proceso de la invención, parte o todo del titanio de la zeolita puede haber sido reemplazado por vanadio, zirconio, cromo o niobio o una mezcla de dos o más de los mismos. La relación molar de titanio y/o vanadio, zirconio, cromo o niobio a la suma de silicio y titanio y/o vanadio y/o zirconio y/o cromo y/o niobio está generalmente en el rango de 0,01:1 a 0.1:1.

Las zeolitas de titanio, en particular aquellas que tienen una estructura cristalina del tipo MFI y posibles caminos para prepararlos se describen, por ejemplo, en la WO 98/55228, la EP 0311 983 A2, la EP 0405 978 A1, la EP 0200 260 A2.

5 Es conocido que las zeolitas de titanio que tienen la estructura MFI pueden ser identificadas vía un patrón particular de difracción de rayos X y también vía una banda de vibración de red en la región de infrarrojo (IR) y aproximadamente  $960\text{ cm}^{-1}$  y así difieren de los titanatos de metal alcalinos o cristalinos y fases  $\text{TiO}_2$  amorfas.

Puede hacerse mención específica de titanio-, germanio-, telurio-, vanadio-, cromo-, niobio-, y zirconio que tienen una estructura de pentasil zeolita, en particular los tipos que pueden ser asignados cristalográficamente por rayos X a las estructura ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG y ZON, y también las estructuras mezcladas de dos o más de las estructuras arriba mencionadas. Adicionalmente, las zeolitas que contienen titanio que tienen la estructura de ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 o CIT-5 son también concebibles para uso en el proceso de la invención. Adicionalmente las zeolitas que contienen titanio las cuales pueden ser mencionadas son aquellas que tienen la estructura ZSM-48, ZSM-12.

Para los propósitos de la presente invención, se da preferencia al uso de zeolitas de Ti que tienen una estructura MFI y estructura MEL y una mezcla de estructura MFI/MEL o una estructura MWW. Se da preferencia adicional específicamente al catalizador de zeolita que contiene Ti los cuales son generalmente referidos como "TS-1", "TS-2", "TS-3", y también zeolitas de Ti que tienen una estructura de marco isomorfo con beta-zeolita. Se da preferencia muy particular al uso de catalizadores de zeolita de la estructura TS-1 y de la estructura Ti-MWW.

Los catalizadores, especialmente preferidos los catalizadores de zeolita de titanio y todavía más preferiblemente el catalizador de zeolita de titanio que tiene la estructura TS1 o MWW, puede ser empleado como polvo, como gránulos, como microesferas, como cuerpos conformados que tienen, por ejemplo, la forma de pellas, cilindros, ruedas, estrellas, esferas y así sucesivamente, o como extrudidos tales como extrudidos que tienen, por ejemplo, una longitud desde 1 a 10, más preferiblemente desde 1 a 7 y todavía más preferiblemente desde 1 a 5 mm, y un diámetro desde 0.1 a 5, más preferiblemente desde 0.2 a 4 y de manera especial preferiblemente desde 0,5 a 2 mm. Para incrementar la densidad a granel del extrudido, se prefiere cortar el extrudido con una corriente que consiste esencialmente de un gas inerte.

En el caso específico donde un catalizador TS1 es empleado en (I), metanol o se usa como solvente una mezcla metanol/agua, como se describe anteriormente.

En el caso específico donde se emplea un catalizador Ti-MWW en (I), puede ser usado metanol o una mezcla metanol agua como solvente, como se describe anteriormente. Más preferiblemente, un nitrilo, todavía más preferiblemente se usa acetonitrilo como solvente, opcionalmente como mezcla con al menos uno u otro solvente apropiado tal como por ejemplo, agua.

Más preferiblemente, se emplea un catalizador TS1 o Ti-MWW el cual se produce por la primera formación de microesferas, por ejemplo microesferas formadas de acuerdo a la EP 0200 260 A2 y entonces forman dichas microesferas para obtener cuerpos conformados, preferiblemente extrudidos como se describe anteriormente.

Para cada uno de estos métodos de formación y conformación de acuerdo a los cuales los catalizadores pulverizados se procesan para dar cuerpos conformados tales como microesferas, extrudidos, gránulos, pellas, y similares, es posible usar al menos un enlazador adicional y/o al menos un agente formador de pasta y/o al menos un agente formador de poro. Antes de usar el catalizador en la reacción de epoxidación de la presente invención, es posible pretratar apropiadamente el catalizador. En el caso de catalizadores usados como catalizadores de soporte, puede ser usado preferiblemente un vehículo el cual es inerte, por ejemplo el cual no reacciona con peróxido de hidrógeno, olefina y óxido de olefina.

Las reacciones en las etapas (i) y (iii) son llevadas a cabo preferiblemente en un modo de suspensión o modo de lecho fijo, más preferiblemente en modo de lecho fijo.

En los procesos de invención, es posible usar el mismo o diferente tipo de reactores en las etapas (i) y (iii). Así, es posible llevar a cabo una de las etapas de reacción en un reactor isotérmico o adiabático y en otra etapa de reacción, independientemente del mismo, en un reactor isotérmico o adiabático. El término "reactor" como se usa en este caso comprende un reactor sencillo, una cascada de al menos dos reactores conectados en serie, al menos dos reactores los cuales se operan en paralelo, o una multitud de reactores en donde al menos dos reactores se acoplan en serie y en donde al menos dos reactores se operan en paralelo. De acuerdo a las realizaciones

preferidas, la etapa (i) de la presente invención se lleva a cabo en al menos dos reactores los cuales se operan en paralelo, y en la etapa (iii) de la presente invención se lleva a cabo en un reactor sencillo.

Cada uno de los reactores descritos anteriormente, especialmente los reactores de acuerdo a la realización preferida, pueden ser operados en modo de operación en flujo hacia abajo o en flujo hacia arriba.

5 En el caso de los reactores que se operan en modo de flujo hacia abajo, se prefiere el uso de reactores de lecho fijo los cuales son preferiblemente tubular, multitubular o reactores de multiplacas, más preferiblemente equipados con al menos una chaqueta de enfriamiento. En este caso, la reacción de epoxidación se lleva a cabo a una temperatura desde 30 a 80°C, y el perfil de temperatura en los reactores se mantiene a un nivel de manera que la temperatura del medio de enfriamiento en las chaquetas de enfriamiento es al menos 40°C y la temperatura máxima en el lecho del catalizador es 60°C. En el caso de la operación del flujo hacia abajo de los reactores, es posible la escogencia de las condiciones de reacción tal como temperatura, presión, velocidad de alimentación y cantidades relativas de materiales de partida tal como la reacción es llevada a cabo en una fase sencilla, más preferiblemente en una fase líquida sencilla, o en un sistema multifase que comprende, por ejemplo, 2 o 3 fases. Así como el modo de operación de flujo hacia abajo, se prefiere especialmente para conducir la reacción de epoxidación en una mezcla de reacción multifase que comprende una fase líquida acuosa rica en peróxido de hidrógeno que contiene metanol y una fase líquida orgánica rica en olefina, preferiblemente una fase rica en propeno.

En el caso de reactores que son operados en el modo de flujo hacia arriba, se prefiere usar reactores de lecho fijo. Es todavía adicionalmente preferido el uso al menos de reactores de dos lechos fijos en la etapa de (i) y al menos un reactor en la etapa de (iii). De acuerdo con una realización adicional, los al menos dos reactores usados en la etapa (i) son conectados en serie y operados en paralelo, más preferiblemente operados en paralelo. Generalmente es necesario equipar al menos uno de los reactores usados en la etapa (i) y/o (iii) con un medio de enfriamiento tal como una chaqueta de enfriamiento para eliminar al menos parcialmente el calor que resulta de la reacción en el reactor respectivo. De manera especial es preferible, al menos que dos reactores sean empleados en la etapa (i) los cuales se conectan en paralelo y puedan ser operados alternativamente. En el caso de que los reactores se operen en el modo flujo hacia arriba, los dos o más reactores conectados en paralelo en la etapa (i) se prefieren particularmente reactores en tubo, reactores multitubo o reactores multiplaca, más preferiblemente reactores multitubo y de manera especial preferiblemente reactores de tubo en carcasa que comprenden una multitud de tubos tales como desde 1 a 20.000, preferiblemente desde 10 a 10.000, más preferiblemente desde 100 a 8.000, más preferiblemente desde 1.000 a 7.000 y de manera particular preferiblemente desde 3.000 a 6.000 tubos. Para regenerar el catalizador usado por la reacción de epoxidación es posible para al menos uno de los reactores conectados en paralelo que sean sacados de la operación por la etapa de reacción respectiva y el catalizador presente en este reactor sea regenerado, con al menos un reactor siendo siempre disponible para la reacción del material de partida o materiales de partida en cada caso durante el curso de los procesos continuos.

Como medios de enfriamiento usados para enfriar el medio de reacción en los equipos de reactores arriba mencionados con chaqueta de enfriamiento, no hay restricciones específicas. Son especialmente preferidos aceites, alcoholes, sales líquidas o agua, tales como agua de río, agua salada y/o agua de mar, la cual puede en cada caso, por ejemplo preferiblemente ser tomada de un río, y/o lago y/o cerca al mar de la planta química en la cual el reactor del proceso de la invención es usado y, después de cualquier eliminación apropiada del material suspendido por filtración y/o sedimentación, se usa directamente sin tratamiento adicional por enfriamiento de los reactores. El agua de enfriamiento secundaria la cual es preferiblemente transportada alrededor de un circuito cerrado se usa particularmente para propósitos de enfriamiento. Esta agua de enfriamiento secundaria es en general esencialmente agua desionizada o desmineralizada a la cual al menos se ha añadido preferiblemente un agente antiincrustación.

Se da preferencia de forma similar al agua de enfriamiento secundaria siendo, por ejemplo, contraenfriada en al menos un intercambiador de calor en contracorriente, por ejemplo, agua de río, agua salada y/o agua de mar.

45 En la etapa (iii), se da una particular preferencia al uso de un reactor con eje, más preferiblemente un reactor de eje operado preferiblemente de manera continua y particularmente de manera preferible un reactor de eje adiabático operado continuamente. De acuerdo a la presente invención, es posible usar dos o más de estos reactores tal como dos, tres o cuatro de estos reactores los cuales están acoplados en serie o acoplados en paralelo, más preferiblemente en paralelo.

50 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente en donde en la etapa (i), son empleados al menos dos reactores de carcasa y tubo teniendo cada uno desde 1 a 20.000 tubos internos y siendo operados continuamente en un modo de flujo hacia arriba, siendo el dicho reactor operado en paralelo, y en donde en la etapa (iii), se emplea un reactor de eje adiabático o dos reactores de eje adiabático que son continuamente operados en el modo de flujo hacia arriba. Todavía más preferiblemente, la reacción en al menos uno de estos reactores, más preferiblemente en al menos dos reactores de la etapa (i) y todavía más preferiblemente en todos los reactores usados en las etapas (i) y (iii) se conduce de tal forma que en el reactor respectivo, una fase líquida sencilla está presente. Aún más preferiblemente, en cada uno de los reactores usados en las etapas (i) y (iii) el catalizador usado para la reacción de epoxidación se emplea como reactor de lecho fijo en donde el catalizador es un catalizador de zeolita de titanio, más preferiblemente un catalizador TS1 o Ti-MWW o aún más preferiblemente un catalizador TS1.

- Dependiendo de las características específicas de los catalizadores los cuales se usan como catalizadores de lecho fijo, puede ser necesario usar al menos un compuesto inerte adicional para mantener el catalizador, por ejemplo el catalizador en la forma de cuerpos conformados tal como extrudidos o similares, en la etapa de lecho fijo. Así, al menos una lámina o cuerpos conformados que consisten o consisten esencialmente de al menos un compuesto inerte puede estar dispuesto por encima o por debajo de una capa de catalizador tal que forme, por ejemplo, una estructura de sándwich. Este concepto puede también ser aplicado a los reactores dispuestos horizontalmente. En este contexto, el término "compuesto inerte" se relaciona con un compuesto el cual no participa en la reacción o reacciones llevadas a cabo en el reactor en el cual se emplea el compuesto inerte. En cuanto a la presente reacción de epoxidación, son compuestos inertes preferidos, por ejemplo, esteatita, alfa-alúmina de alta vitrificación, carburos, silíceos, nitruros, óxidos, fosfatos, cerámicas, vidrios no ácidos, metales apropiados tales como acero de tipos 1.5.41 o 1.5.71. Dado que la geometría de los cuerpos conformados, no tiene restricciones específicas en tanto el catalizador se mantenga en estado de lecho fijo. Los cuerpos conformados tales como pellas, esferas, cilindros y similares pueden ser empleados. Los diámetros preferidos van desde 2 a 35 mm, más preferiblemente desde 3 a 30 mm y más preferiblemente desde 4 a 10 mm.
- El peróxido de hidrógeno se usa en el proceso de acuerdo a la invención en la forma de una solución acuosa con un contenido de peróxido de hidrógeno de generalmente desde 1 a 90% en peso, preferiblemente desde 10 a 70% en peso, más preferiblemente desde 10 a 60% en peso. Una solución que tiene desde 20 o menos de 50% en peso de peróxido de hidrógeno se prefiere particularmente.
- De acuerdo a otra realización de la presente invención, puede ser empleada una solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda. Como solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda puede usarse una solución la cual se obtiene por extracción de una mezcla con agua esencialmente pura en donde los resultados de la mezcla a partir de un proceso conocido como proceso antraquinona (véase, por ejemplo Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th edition, volume 3 (1989) páginas 447-457). En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado se separa generalmente por extracción a partir de la solución de trabajo. Esta extracción puede ser llevada a cabo con agua pura esencialmente, y se obtiene el peróxido de hidrógeno acuoso crudo. De acuerdo a una realización de la presente invención esta solución cruda puede ser empleada sin purificación adicional.
- Para preparar el peróxido de hidrógeno el cual se usa preferiblemente, es posible emplear, por ejemplo, el proceso de antraquinona por medio del cual virtualmente se obtiene la producción mundial completa de peróxido de hidrógeno. Se da una revisión de los procesos de antraquinona en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, volume 13, páginas 447 a 456.
- Se concibe de manera similar obtener peróxido de hidrógeno por conversión de ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico por oxidación anódica con evolución simultánea de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico lleva entonces vía ácido peroxomonosulfúrico al peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico el cual es así obtenido de vuelta.
- Por supuesto, la preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos es también posible.
- Antes del uso del peróxido de hidrógeno en el proceso de la invención, es posible liberar, por ejemplo, una solución de peróxido de hidrógeno disponible comercialmente de iones indeseables. Métodos concebibles son, inter alia, aquellos descritos, por ejemplo, en US 5, 932,187, DE 42 22 109 A1 o US 5, 397,475. Es posible de manera similar eliminar al menos una sal presente en la solución de peróxido de hidrógeno a partir de la solución de peróxido de hidrógeno por medio de un intercambio de iones en un aparato el cual contiene al menos un lecho intercambiador de iones no ácido que tiene una área de flujo transversal  $F$  y una altura  $H$  la cual es tal que la altura  $H$  del lecho intercambiador de iones es menos que o igual a  $2.5 F^{1/2}$ , en particular menos que o igual a  $1.5 F^{1/2}$ . Para el propósito de la presente invención, es en principio posible el uso de lechos de intercambiador de iones no ácido que comprenden intercambiadores de cationes y/o intercambiadores de aniones. Es también posible para intercambiadores de cationes y aniones ser usados como lechos mixtos dentro de un lecho intercambiador de iones. En una realización preferida de la presente invención, solo se usa un tipo de intercambiador de iones no ácido. Se da preferencia adicional al uso de intercambio ion básico, de manera particularmente preferida el de un intercambiador de anión básico y de manera más particularmente preferida el de un intercambiador de anion básico débil.
- La reacción en los reactores de acuerdo a la etapa (i) es preferiblemente llevada a cabo a condiciones de reacción tales que la conversión a peróxido de hidrógeno es al menos 80%, más preferiblemente al menos 85% y todavía más preferiblemente al menos 90%. La presión en los reactores está generalmente en el rango desde 10 a 30 bar, más preferiblemente desde 15 a 25 bar, la temperatura del agua de enfriamiento está en el rango de preferiblemente desde 20 a 70°C, más preferiblemente desde 25 a 65°C y de manera particular preferiblemente desde 30 a 60°C.
- De acuerdo con la realización preferida de la invención de acuerdo a la cual el reactor de los reactores en la etapa (i) son reactores de lecho fijo, la mezcla de producto obtenido del mismo consiste esencialmente de óxido de propileno, propeno sin reaccionar, metanol, agua y peróxido de hidrógeno, y opcionalmente propano.

De acuerdo con la realización preferida, la mezcla de producto obtenida de la etapa (i) tiene un contenido de etanol en el rango desde 55 a 75% en peso, de manera preferida especialmente desde 60 a 70% en peso, basada en el peso total de la mezcla de producto, un contenido de agua en el rango desde 5 a 25% en peso, de manera especialmente preferida desde 10 a 20% en peso basada en el peso total de la mezcla de producto, un contenido de óxido de propileno en el rango desde 5 a 20% en peso, de manera especialmente preferida desde 8 a 15% en peso basada en el peso total de la mezcla de producto, y un contenido en propano en el rango desde 1 a 10% en peso de manera especialmente preferida desde 1 a 5% en peso, basada en el peso total de la mezcla de producto.

De acuerdo con la etapa (ii), el propeno sin reaccionar se separa de la mezcla resultante de la etapa (i). Esta separación puede ser conducida por cada método esencialmente apropiado. Preferiblemente, esta separación es llevada a cabo por destilación usando al menos una columna de destilación. La mezcla de reacción obtenida a partir de al menos un reactor, preferiblemente desde al menos dos reactores usados en la etapa (i) comprende propeno sin reaccionar, óxido de propileno, metano, agua y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, se introduce en la columna de destilación. La columna de destilación se opera preferiblemente a una presión tope desde 1 a 10 bar, mas preferiblemente desde 1 a 5 bar, más preferiblemente desde 1 a 3 bar y todavía más preferiblemente desde 1 a 2 bar tal como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar. De acuerdo con una realización preferida, la columna de destilación tiene desde 5 a 60, preferiblemente desde 10 a 50 y de manera preferible especialmente desde 15 a 40 etapas teóricas.

De acuerdo con una realización aún adicional preferida, la mezcla de reacción obtenida desde (i) se alimenta la columna de destilación de (ii) desde 2 a 30 etapas teóricas por debajo del tope, preferiblemente desde 10 a 20 etapas teóricas por debajo del tope de la columna.

La temperatura de la mezcla del producto obtenido a partir de la etapa (i), se prefiere en el rango desde 40 a 60°C, o más preferiblemente desde 45 a 55°C. Antes de ser alimentada la columna de destilación de (ii), la mezcla del producto es preferiblemente calentada en al menos un intercambiador de calor a una temperatura en el rango desde 50 a 80°C, mas preferiblemente desde 60 a 70°C.

De acuerdo a un objeto de la presente invención, el calentamiento de la corriente de producto obtenido de la etapa (i) se lleva a cabo usando, al menos parcialmente, la corriente de los fondos de la columna de destilación de la etapa (ii). Así se mejora el calor de integración del proceso de epoxidación total. De acuerdo a una realización preferida, desde 50 a 100%, más preferiblemente desde 80 a 100% y de manera preferible especialmente desde 90 a 100% las corrientes de los fondos obtenidos de la columna de destilación usada en (ii) son usados para el calentamiento de la corriente del producto obtenido de (i) desde una temperatura en el rango desde 45 a 55°C a una temperatura en el rango desde 65 a 70°C.

En el tope de la columna de destilación de (ii), se obtiene una corriente que consiste esencialmente de óxido de propileno, metanol, oxígeno y propeno sin reaccionar. En el tope de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de agua de no más de 0.5% en peso, preferiblemente no más de 0.4% en peso y todavía más preferiblemente no más que 0.3% en peso y que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno de no más que 100 ppm, preferiblemente no más que 20 ppm y todavía más preferiblemente no más que 10 ppm, en cada caso basada en el peso total de la mezcla obtenida en el tope de la columna. Preferiblemente esta corriente tiene un contenido de oxígeno desde 0.01 a 1% en peso, más preferiblemente desde 0.03 a 0.75% en peso y todavía más preferiblemente desde 0.05 a 0.5% en peso.

En el fondo de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol, agua y un peróxido de hidrógeno sin reaccionar. En el fondo de la columna se obtiene una mezcla que tiene un contenido de propeno de no más que 50 ppm, preferiblemente no más que 10 ppm y todavía más preferiblemente no más que 5 ppm, y que tiene un contenido de óxido de propileno de no más que 50 ppm, preferiblemente no más que 20 ppm y todavía preferiblemente no más que 10 ppm en cada caso basado en el peso total de la mezcla obtenida al fondo de la columna.

Por lo tanto, dependiendo del respectivo punto de vista, la separación por destilación de acuerdo a la etapa (ii) se puede describir como separación de propeno sin reaccionar o, alternativamente, una separación de óxido de propileno.

De acuerdo a una realización preferida de la presente invención, el evaporador de la columna de destilación usado en la etapa (ii) se opera al menos parcialmente usando al menos parcialmente una corriente de tope (Td). Preferiblemente, se usan desde 5 a 60%, más preferiblemente desde 15 a 50 y de manera preferible especialmente desde 20 a 40% de (Td) para operar el evaporador de la columna de destilación de la etapa (ii). Esta tope de corriente (Td) se obtiene más preferiblemente en la invención de los procesos de epoxidación en un estado de manipulación en donde el metanol se separa de una mezcla que comprende agua y al menos 55% en peso de metanol, más preferiblemente agua y al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición más baja que el metanol y más baja que el agua a una presión dada, tal como aldehídos tales como, por ejemplo, acetaldehído y/o propionaldehído, u otros compuestos tales como dioxolanos, y al menos 60% en peso de metanol, y al menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (M1) que comprenden al menos 85% en peso de metanol y hasta 10% en peso de agua, y una mezcla (M2) que comprende al menos 90% de agua.

Preferiblemente la mezcla a partir de la cual se obtienen (M1) y (M2), se obtienen a partir de la etapa de separación (II), más preferiblemente como corriente de fondo de al menos una columna de destilación usada en la etapa (II) o, aún más preferiblemente, obtenida en el curso de un proceso de manipulación de dicha corriente de fondo, comprendiendo dicho proceso de manipulación, por ejemplo, al menos una etapa de reducción tal como, por ejemplo, una etapa de hidrogenación o al menos una etapa de separación, por ejemplo al menos una etapa de destilación tal como destilación extractiva, destilación absorbente, destilación fraccionada o similar, una combinación de al menos una etapa de reducción apropiada y al menos una etapa de separación apropiada.

De acuerdo a aún una realización adicionalmente preferida, la columna de destilación usada en (ii) está configurada como una columna de pared dividida que tiene al menos un lado de orificio de salida preferiblemente un lado de orificio de salida. Preferiblemente, la columna de pared dividida de manera preferible tiene desde 20 a 60, más preferiblemente desde 30 a 50 etapas teóricas.

La región combinada superior del flujo de entrada y parte del orificio de salida de la columna de pared dividida preferiblemente tiene desde 5 a 50%, más preferiblemente desde 15 a 30%, del número total de etapas teóricas en la columna, y la sección de enriquecimiento de la parte de flujo de entrada preferiblemente tiene desde 5 a 50%, más preferiblemente desde 15 a 30%, la sección de limpieza de la parte de flujo de entrada preferiblemente tiene desde 15 a 70%, más preferiblemente desde 20 a 60%, la sección de limpieza de la parte del orificio de salida preferiblemente tiene desde 5 a 50%, más preferiblemente desde 15 a 30%, la sección de enriquecimiento de la parte del orificio de salida preferiblemente tiene desde 15 a 70%, más preferiblemente desde 20 a 60% y la región combinada inferior y el flujo de entrada y parte del orificio de salida de la columna preferiblemente tiene desde 5 a 50%, más preferiblemente desde 15 a 30%, en cada caso del número total de etapas teóricas en la columna.

De la misma forma ventajosa para vía de entrada en la cual la mezcla de producto obtenido de (i) se alimenta en la columna y el lado del orificio de salida por medio de la cual una parte del metanol, preferiblemente desde 0 a 50%, más preferiblemente desde 1 a 40%, todavía más preferiblemente desde 5 a 30% y de manera especial preferiblemente desde 10 a 25% de metanol, se retira como fracción intermedia y, todavía más preferiblemente, directamente retroalimentar la etapa (i), para ser dispuesta a diferentes alturas en la columna relativa a la posición de las etapas teóricas. La entrada se localiza preferiblemente en una posición en la cual está desde 1 a 25, más preferiblemente desde 5 a 15 etapas teóricas por encima o por debajo del lado del orificio de salida.

La columna de pared dividida usada en el proceso de la presente invención se configura preferiblemente ya sea como una columna empacada que contiene empacado al azar o empacador de nado como una columna en láminas. Por ejemplo, es posible usar láminas de metal o empacado en mallas que tiene un área de superficie específica desde 100 a 1.000 m<sup>2</sup> / m<sup>3</sup>, preferiblemente desde aproximadamente 250 a 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> como empacado ordenado. Tal como suministran los empacados una alta eficiencia de separación combinada con una baja caída de presión por etapas teóricas.

En la configuración mencionada anteriormente de la columna, la región de la columna dividida por la pared dividida, la cual consiste de una sección de enriquecimiento de la parte del flujo de entrada, la sección de limpieza de la parte del orificio de salida, la sección de limpieza de la parte del flujo de entrada y la sección de enriquecimiento de la parte del orificio de salida, o partes de los mismos es/o están suministradas con empacado ordenado o empacado al azar. La pared de división puede estar aislada térmicamente en estas regiones.

La presión diferencial sobre la columna de pared dividida puede ser utilizada como un parámetro regulador para la potencia de calor. La destilación es llevada a cabo desventajosamente a una presión al tope desde 1 a 10 bar, preferiblemente desde 1 a 5 bar, más preferiblemente desde 1 a 3 bar y todavía más preferiblemente desde 1 a 2 bar tal como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar.

La destilación es entonces preferiblemente llevada a cabo en un rango de temperatura desde 65 a 100 °C, más preferiblemente desde 70 a 85°C. La temperatura de destilación se mide en el fondo de la torre.

Se usa en el caso tal una columna de pared dividida, en el tope de la columna de destilación de (ii), se obtiene una corriente esencial que consiste de óxido de propileno, metanol, oxígeno y propeno sin reaccionar. En el tope de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de agua de no más de 500 ppm, preferiblemente no más de 400 ppm y todavía más preferiblemente no más de 300 ppm, y que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente no más de 10 ppm, en cada caso basado en el peso total de la mezcla obtenida en el tope de la columna. Adicionalmente, la corriente tope obtenida tiene un contenido de propeno desde 15 a 35% en peso, preferiblemente desde 20 a 30% en peso y todavía más preferiblemente desde 20 a 25% en peso, un contenido de óxido de propileno desde 50 a 80% en peso, preferiblemente desde 55 a 75% en peso y de manera preferible especialmente desde 60 a 70% en peso y un contenido de metanol desde 5 a 20% en peso, más preferiblemente desde 7.5 a 17.5% en peso y de manera preferible especialmente desde 10 a 15% en peso, en cada caso basado en el peso total de la corriente tope. Preferiblemente, esta corriente tope tiene un contenido de oxígeno desde 0.01 a 1%, más preferiblemente desde 0,03 a 0.75% en peso y todavía más preferiblemente desde 0.05 a 0.5% en peso.

- 5 En el lado del orificio de salida de la columna de destilación se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol y agua. En el lado del orificio de salida de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido en metanol de al menos 95% en peso preferiblemente al menos 96% en peso y todavía más preferiblemente al menos 97% en peso y que tiene un contenido de agua de no más del 5% en peso, preferiblemente no más del 3.5% en peso y todavía más preferiblemente no más del 2% en peso en cada caso basado en el peso total de la mezcla obtenida en el lado del orificio de salida de la columna.
- 10 Al fondo de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno. En el fondo de la columna se obtiene una mezcla que tiene un contenido de propeno de no más de 50 ppm, preferiblemente no más de 10 ppm y todavía más preferiblemente no más de 5 ppm y que tiene un contenido de óxido de propileno de no más de 50 ppm, preferiblemente no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente no más de 10 ppm, en cada caso basado en el peso total de la mezcla obtenida en el fondo de la columna.
- 15 Al menos una parte de la corriente tomada del lado de la columna de pared dividida puede ser reciclada como solvente en la etapa (i) del proceso de la invención. Preferiblemente, al menos 90%, más preferiblemente al menos 95% de la corriente tomada del lado del orificio de salida son reciclados en la etapa (i).
- 20 Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde al menos 90% de la corriente tomada del lado del orificio de salida de la columna de destilación usada en (ii) son recicladas a la etapa (i).
- 25 Los fondos de corriente tomados de la columna de destilación, preferiblemente de la columna de destilación de pared dividida que consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, es entonces alimentado el reactor de la etapa (iii). Preferiblemente, la corriente del fondo es enfriada antes de ser introducida en el reactor por medio, por ejemplo, de una etapa de enfriamiento o dos etapas de enfriamiento (ii), más preferiblemente a una temperatura desde 20 a 40°C, todavía más preferiblemente de una temperatura desde 30 a 40°C. Todavía más preferiblemente, se agrega adicionalmente propeno fresco directamente en el reactor de la etapa (iii) o se adiciona a la corriente del fondo obtenida de (ii) antes de la misma introducción en el reactor de la etapa (iii). Puede ser adicionado alternativa o adicionalmente, peróxido de hidrógeno fresco.
- 30 La selectividad de esta reacción en la etapa (iii) con respecto al peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 64 a 99%, más preferiblemente en el rango de 72 a 90% y de manera preferible particularmente en el rango de 75 a 87%.
- 35 La selectividad del proceso global en las etapas (i) a (iii) con respecto al peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 78 a 99%, más preferiblemente en el rango de 88 a 97% y de manera preferible particularmente en el rango de 90 a 96%.
- 40 La conversión total del peróxido de hidrógeno es preferiblemente al menos 99.5%, más preferiblemente al menos 99.6%, más preferiblemente al menos 99.7% y de manera preferible particularmente al menos 99.8%.
- 45 La mezcla de reacción obtenida de la etapa (iii) preferiblemente tiene un contenido en metanol de 50 a 90% en peso, más preferiblemente desde 60 a 85% en peso y de manera preferible especialmente desde 70 a 80% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de agua está preferiblemente en el rango desde 5 a 45% en peso, más preferiblemente desde 10 a 35% en peso y de manera preferible especialmente desde 15 a 25% en peso, basada en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de óxido de propileno, preferiblemente en el rango desde 1 a 5% en peso, más preferiblemente desde 1 a 4% en peso y de manera preferible especialmente desde 1 a 3% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de propeno está preferiblemente en el rango desde 0 a 5% en peso, más preferiblemente desde 0 a 3% en peso y de manera preferible especialmente desde 0 a 1% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción.
- 50 La mezcla de reacción tomada del reactor de la etapa (iii) puede ser alimentada como mezcla (GI) a la etapa (II) del proceso de la invención. Adicionalmente al menos una porción de la corriente tomada del tope de la columna de destilación de la etapa (ii) puede ser combinada con la mezcla de producto tomada del reactor de la etapa (iii) para dar la mezcla (GI) la cual es entonces alimentada a la etapa (II) del proceso de la invención. Alternativamente, es posible separadamente alimentar el producto de mezcla tomado del reactor de la etapa (iii) y al menos una porción de la corriente tope de la columna de destilación de la etapa (ii) hacia la etapa (II), en donde la última realización donde ambas corrientes son vistas como mezcla constituyente siendo preferida (GI).
- 55 Por lo tanto, de acuerdo a una realización preferida de la presente invención, la mezcla (GI) alimentada a la etapa (II) del proceso de la invención comprende desde 2 a 20% en peso, más preferiblemente desde 5 a 15% en peso y todavía más preferiblemente desde 8 a 13% en peso de óxido de propileno, desde 1 a 10% en peso, más preferiblemente desde 1.5 a 8% en peso y todavía más preferiblemente desde 2 a 7% en peso de propeno y desde 0.005 a 3% en peso, más preferiblemente desde 0.01 a 2% en peso y todavía más preferiblemente desde 0.02 a 0.5% en peso de oxígeno. El contenido del metanol está preferiblemente en el rango desde 40 a 80% en peso, más preferiblemente desde 50 a 75% en peso y todavía más preferiblemente desde 60 a 70% en peso.

## Etapa II

De acuerdo a la etapa (II) de los procesos de la invención, el óxido de propileno se separa de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII) que comprende propeno y oxígeno.

5 La separación de acuerdo a (II) puede ser conducida por cada método apropiado. Más preferiblemente, la separación se conduce por destilación.

La separación de acuerdo a la etapa (II) se lleva a cabo preferiblemente al menos en una columna de destilación, más preferiblemente en una columna de destilación. Preferiblemente, esta columna tiene desde 5 a 40, más preferiblemente desde 10 a 35 y de manera especial preferiblemente desde 15 a 30 etapas teóricas.

10 La columna de destilación se opera preferiblemente al tope de la presión desde 1 a 5 bar, más preferiblemente desde 1 a 4 bar, más preferiblemente desde 1 a 3 bar y todavía más preferiblemente desde 1 a 2 bar tal como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar.

15 De acuerdo a la presente invención, la mezcla (GII) se obtiene al tope de la columna de destilación que comprende al menos 80% en peso, más preferiblemente 85% en peso, más preferiblemente desde 85 a 95% en peso y todavía más preferiblemente desde 85 a 90% en peso de propeno, y desde 0.5 a 7% en peso, más preferiblemente desde 0.5 a 3% en peso, más preferiblemente desde 0.5 o menos de 3% en peso, más preferiblemente desde 0.5 a 2% en peso y todavía más preferiblemente desde 0.5 a 1.5% en peso de oxígeno.

20 En el contexto de los procesos de la presente invención, es posible introducir propeno en la etapa (i) o etapa (iii) o etapa (i) y (iii), como propeno grado químico en la cual el propano se presenta en una relación de volumen de propeno a propano desde aproximadamente 97:3 a aproximadamente 95:5. Se usa en este caso propeno en grado químico, la mezcla (GII) puede adicionalmente comprender hasta 15% en peso, preferiblemente desde 5 a 10% en peso de propano, basado en el peso total de la mezcla (GII).

25 Por lo tanto, de acuerdo a una realización preferida de la presente invención, la mezcla (GII) obtenida de (II) y alimentada a (III), comprende al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, más preferiblemente desde 85 a 95% en peso y todavía más preferiblemente desde 85 a 90% en peso de propeno, desde 1 a 15% en peso, más preferiblemente desde 2 a 12% en peso y todavía más preferiblemente desde 5 a 10% en peso de propano y desde 0.5 a 7% en peso, más preferiblemente desde 0.5 a 3% en peso, más preferiblemente desde 0.5 o menos de 3% en peso, más preferiblemente desde 0.5 a 2% en peso y todavía más preferiblemente desde 0.5 a 1.5% en peso de oxígeno.

30 Por lo tanto, el proceso de la presente invención es especialmente apropiado para eliminar oxígeno de las mezclas que tienen un contenido de propeno de más de 75% en peso, particularmente mucho más de 75% en peso tal como al menos 80% en peso, preferiblemente desde 85 a 95% en peso y de manera especial preferiblemente desde 85 a 90% en peso.

35 Todavía más preferiblemente, la mezcla (GII) está esencialmente libre de monóxido de carbono como compuesto adicional sometido a la oxidación. Preferiblemente, (GII) contiene menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm y todavía más preferiblemente menos de 10 ppm de monóxido de carbono.

El evaporador de la columna de destilación usado en la etapa (b) del proceso de la invención es al menos parcialmente operado por al menos una parte de (Td), siendo (Td) descrito aquí más arriba.

De acuerdo a una realización adicional de la presente invención, al menos una corriente de alimentación alimentada en la etapa (II) se calienta con la corriente del fondo obtenida de la columna usada en la etapa (II).

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, (GII) como se obtiene de la etapa (II) es alimentada en la etapa (III). Este proceso se lleva a cabo preferiblemente en casos donde (GII) se obtiene de la etapa (II) tiene un contenido de oxígeno en el rango desde 3 a 7% en peso más preferiblemente en el rango desde 3 a 6% en peso y todavía más preferiblemente en el rango desde 3 a 5% en peso.

45 De acuerdo con otra realización, (GII) como se obtiene de la etapa (II) es sometida al menos una etapa de intermedio apropiada antes de ser alimentada en la etapa (III). Especialmente preferido es una etapa intermedia en la cual se incrementa la concentración de oxígeno de (GII). Este proceso se lleva a cabo preferiblemente entonces en casos donde (GII) como se obtiene de la etapa (II) tiene un contenido de oxígeno en el rango desde 0.5 o menos de 3% en peso, más preferiblemente en el rango desde 0.5 a 2% en peso, y todavía más preferiblemente en el rango desde 0.5 a 1.5% en peso. Preferiblemente, el contenido de oxígeno de estas mezclas se incrementa así que el contenido de oxígeno de la mezcla alimentada a la etapa (III) está en el rango desde 3 a 7% en peso, más preferiblemente en el rango desde 3 a 6% en peso y todavía más preferiblemente en el rango desde 3 a 5% en peso.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, este estado intermedio en donde se incrementa la concentración de oxígeno de la mezcla (GII) obtenida de la etapa (II), comprende, más preferiblemente consiste

de, comprimir, enfriar y condensar la corriente gaseosa (GII) obtenida de (II). Preferiblemente la corriente gaseosa (GII) obtenida de (II) se comprime desde una presión desde 1 a 5 bar a una presión desde 15 a 20 bar en de 1 a 10 etapas de compresión tales como 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10. Sorpresivamente se encontró que este estado intermedio permite separar una mayor parte de metanol y/o una mayor parte del propeno comprendido en (GII) como el obtenido de (II) en donde esta separación es llevada a cabo por condensación, preferiblemente a una temperatura de condensación desde 35 a 45°C. Sorpresivamente se encontró que el metanol obtenido por una condensación tal tenía una tal concentración baja de oxígeno que podía ser reciclado sin posterior purificación en el proceso, por ejemplo como solvente o como parte de una mezcla de solvente de la etapa (i) y/o (iii) de la presente invención. Adicionalmente, sorpresivamente se encontró que el propeno obtenido por tal condensación tiene una tal concentración baja de oxígeno que puede ser reciclado sin purificación adicional en el proceso, por ejemplo como material de partida de la etapa (i) y/o (iii) de la presente invención.

Por lo tanto, en la presente invención también se relaciona un proceso como se describió anteriormente en donde entre las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) obtenida de (II) se somete al menos a una etapa de compresión intermedia en donde la presión de (GII) se incrementa desde un valor de 1 a 5 bar a un valor de 15 a 20 bar.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe arriba en donde entre etapas (II) y (III), la mezcla (GII) obtenida de (II) es sometida al menos a una etapa de compresión en donde la presión de (GII) se incrementa desde un valor de 1 a 5 bar a un valor de 15 a 20 bar, y en donde el metanol se separa al menos parcialmente por al menos un enfriamiento y una etapa de condensación.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente en donde entre las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) obtenida de (II) se somete a al menos una etapa de compresión en donde la presión de (GII) se incrementa desde un valor de 1 a 5 bar a un valor de 15 a 20 bar y donde el metanol se separa por al menos una etapa de enfriamiento y condensación, y en donde la corriente de metanol así obtenida tiene un contenido de oxígeno suficientemente bajo para permitir el reciclaje de la corriente de metanol separada en la etapa (i) y/o (iii).

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también se relaciona a un proceso como se describe arriba en donde entra las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) obtenida de (II) sometida al menos a una etapa de compresión en donde la presión de (GII) se incrementa desde un valor de 1 a 5 bar a un valor de 15 a 20 bar, y en donde el propeno es al menos separado parcialmente por al menos una etapa de enfriamiento y condensación.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente en donde entre las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) obtenida de (II) es sometida al menos a una etapa de compresión en donde la presión de (GII) se incrementa desde un valor de 1 a 5 bar a un valor de 15 a 20 bar y en donde el propeno se separa por al menos una etapa de enfriamiento y condensación, y en donde la corriente de propeno así obtenida tiene un contenido de oxígeno suficientemente bajo para permitir el reciclaje de la corriente de metanol separada en la etapa (i) y/o (iii).

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente en donde entre las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) obtenida de (II) es sometida al menos a una etapa de compresión en donde la presión de (GII) se incrementa desde un valor de 1 a 5 bar a un valor de 15 a 20 bar y en donde el metanol y el propeno son al menos parcialmente separados por al menos una etapa de enfriamiento y condensación.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también se relaciona un proceso como se describe arriba en donde de entre las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) obtenida de (II) es sometida al menos a una etapa de compresión en donde la presión de (GII) se incrementa un valor de 1 a 5 bar a un valor de 15 a 20 bar, y en donde el metanol y el propeno son separados por al menos una etapa de enfriamiento y condensación, y en donde la corriente de metanol y corriente de propeno así obtenida tiene un contenido en oxígeno suficientemente bajo para permitir por reciclaje separar la corriente de metanol y la corriente de propeno en la etapa (i) y/o (III).

#### Etapas (III)

De acuerdo con la etapa (III) del proceso de la invención, el oxígeno comprimido en la mezcla (GII) es al menos parcialmente reducido por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende Sn en al menos un metal noble.

De acuerdo con una realización preferida, el catalizador usado en (III) comprende Sn en al menos un metal noble soportado en al menos un soporte de catalizador apropiado. Como soporte para catalizador, soportes de óxidos o cualquier otro soporte apropiado son mencionados. Los más preferidos son los soportes de óxido. Como soportes de óxido, óxidos de metal tales como óxidos de silicio, óxidos de zirconio, óxidos de aluminio, óxidos de niobio, óxidos de titanio, óxidos de magnesio, óxidos de zinc, óxidos de lantano, óxidos de cerio, óxidos de estaño, arcilla o similares, zeolitas o mezclas de dos o más de estos óxidos son preferidos. El soporte puede ser amorfo y/o cristalino y puede ser poroso, más preferiblemente, el soporte es un soporte inerte con relación a la reacción de reducción de (III). Zeolitas apropiadas incluye zeolita A, zeolita X, zeolita Y, y zeolitas de altas sílica tales como zeolitas conocidas como ZSM-5 y silicalitas.

- De acuerdo con aun una realización preferida adicional, el soporte comprende un óxido de metal inerte seleccionado del grupo que consiste de óxido de aluminio, preferiblemente alúmina, más preferiblemente alúmina seleccionada del grupo que consiste de alfa-alúmina, gama-alúmina, delta- alúmina y teta-alúmina, óxido de zirconio, óxido de silicio, óxido de niobio, y mezclas de óxidos de metales de los mismos. Mezclas apropiadas de óxidos de metal incluyen óxidos de metal de silicio y aluminio, silicio y zirconio, silicio y niobio, aluminio y zirconio, aluminio y niobio, zirconio y niobio, aluminio y silicio y zirconio, aluminio y silicio y niobio, silicio y niobio y zirconio, o aluminio y silicio y zirconio y niobio. Como el óxido de aluminio, puede estar presente como puro o esencialmente puro alfa-alúmina, gama-alúmina, delta-alúmina o teta-alúmina, adicionalmente, el óxido de aluminio puede estar presente como mezcla de dos, tres o cuatro de estos óxidos de aluminio.
- 10 Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente en donde el catalizador empleado en (III) comprende estaño y al menos un metal noble, comprende un soporte de óxido de metal seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílica, zirconio y óxido de niobio.
- De acuerdo con una realización preferida, la presente invención se relaciona con un proceso como se describe anteriormente en donde el catalizador empleado en (III) comprende estaño y al menos un metal noble que comprende un soporte de óxido de metal seleccionado del grupo que consiste de alúmina, zirconio y óxido de niobio. Así, el catalizador usado en (III) de la presente invención más preferiblemente no contiene sílica y el cual está esencialmente libre de sílica, respectivamente.
- 15 De acuerdo con aún una realización preferida adicional, la presente invención se relaciona con un proceso como se describe anteriormente en donde la alúmina se selecciona del grupo que consiste de alfa- alúmina, gama-alúmina, delta-alúmina, teta-alúmina y una mezcla de dos, tres, o cuatro de los óxidos de aluminio.
- Más preferiblemente, el soporte del catalizador empleado en (III) comprende al menos 90 en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 96% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso y todavía más preferiblemente al menos 99% en peso de alfa-alúmina, basado sobre el peso total del soporte. De manera preferible especialmente, el soporte del catalizador esencialmente consiste de alfa-alúmina.
- 20 Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde el catalizador empleado en (III) es un catalizador soportado, comprendiendo el soporte al menos el 90% en peso de alfa-alúmina, preferiblemente consiste esencialmente de alfa-alúmina.
- De acuerdo con otra realización de la presente invención, el catalizador empleado en (III) comprende Sn y al menos un metal noble que comprende un soporte el cual tiene una superficie BET, determinada de acuerdo a DIN 66131 preferiblemente en el rango desde 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 1 a 14.5 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 2 a 14 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 5 a 12 m<sup>2</sup>/g y todavía más preferiblemente desde 7 a 11 m<sup>2</sup>/g.
- 30 Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde el catalizador empleado en (III) adicionalmente comprende un soporte que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66 131 en el rango desde 0,5 a 15 m<sup>2</sup>/g.
- De acuerdo con una realización preferida, el catalizador empleado en (III) comprende un soporte el cual tiene una superficie BET, determinada de acuerdo a DIN 66 131 preferiblemente en el rango desde 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 1 a 14.5 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 2 a 14 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 5 a 12 m<sup>2</sup>/g y todavía más preferiblemente desde 7 a 11 m<sup>2</sup>/g, en donde este soporte es un óxido de metal, preferiblemente un óxido de metal seleccionado del grupo que consiste de óxidos de silicio, óxidos de zirconio, óxidos de aluminio, óxidos de niobio y mezcla de óxidos de los mismos como se describió anteriormente, más preferiblemente un óxido de metal seleccionado del grupo que consiste de óxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de niobio y mezclas de óxidos de los mismos como se describió anteriormente, todavía más preferiblemente un óxido de metal seleccionado del grupo consistente de alúmina, más preferiblemente del grupo que consiste de alfa-alúmina, gama-alúmina, delta- alúmina, teta-alúmina y mezclas de óxidos de los mismos como se describió anteriormente, todavía más preferiblemente alfa-alúmina.
- 40 Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde el catalizador empleado en (III) es un catalizador soportado, el soporte comprende al menos 90% en peso de alfa-alúmina, preferiblemente consiste esencialmente de alfa-alúmina, el alfa-alúmina tiene un BET determinado de acuerdo a DIN 66131 preferiblemente en el rango desde 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 1 a 14.5 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 2 a 14 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 5 a 12 m<sup>2</sup>/g y todavía más preferiblemente desde 7 a 11 m<sup>2</sup>/g.
- 45 El soporte del catalizador de acuerdo con la presente invención se emplea preferiblemente como moldeo. Las geometrías preferidas son, por ejemplo, pellas en conformación de anillo, tal como esfera o compacta o esfera hueca, cilindro, conos, cono truncado, tal como hebra en forma de estrella o hebra en forma de rueda dentada. El diámetro principal de las geometrías preferidas esta preferiblemente en el rango de 1 a 10 mm, más preferiblemente desde 2 a 8 mm y de manera especial preferiblemente desde 3 a 7 mm.
- 50
- 55

La mayoría de las geometrías preferidas son esferas y cilindros, especialmente preferidas son las esferas. Preferiblemente no más que 5% de las esferas tienen un diámetro de menos de 3 mm y no más de 5% en peso de las esferas tienen un diámetro de más de 7 mm.

5 Generalmente, el soporte, especialmente el soporte alfa-óxido de aluminio puede ser producido de acuerdo a los métodos conocidos de la persona experta en la técnica. Ventajosamente, un moldeo cilíndrico se produce por mezcla de polvo de hidrato de aluminio. (seudobohemita) y opcionalmente polvo de gama-óxido de aluminio y conformado, opcionalmente por adición de adyuvantes tales como grafito, estearato de Mg, almidón de papa o ácido nítrico, por adición de agua en un extruder o preferiblemente en un extruder operado de manera continua. Opcionalmente, el corte de los moldeos puede ser llevado a cabo durante el proceso de extrusión. Las hebras extrudidas son secadas, preferiblemente a una temperatura desde 100 a 180°C y calcinada, preferiblemente a una temperatura desde 400 a 800°C preferiblemente desde 0.5 a 5 h, preferiblemente en un calcinador de hebra continuo. Subsecuentemente, el moldeo calcinado se calcina finalmente a una temperatura preferiblemente desde 1.000 a 1.200°C en un quemador rotatorio, un quemador de consumo, o un horno de mufla. Alternativamente, la calcinación puede ser llevada a cabo comenzando desde un moldeo que contiene pseudobohemita en un aparato sencillo tal como un horno de mufla, preferiblemente con una temperatura que se incrementa continuamente y/o discontinuamente. Las propiedades mecánicas de la estructura de poro del soporte pueden ser influenciada por la escogencia de relación de pseudobohemita/gama-óxido de aluminio. Alternativamente, el conformado se lleva a cabo por peletización de acuerdo a la EP 1068009 A1, especialmente pagina 4, línea 40 a pagina 5, línea 35 del documento publicado. En el caso del empleo de un moldeo peletizado, son preferidas las pellas en forma de anillo como se describe en US 6,518,220.

20 Como al menos un metal noble comprendido en el catalizador de acuerdo a la invención, son preferidos los metales los cuales son seleccionados a partir de los grupos consistentes de Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au y una mezcla de dos o más de estos metales. Como al menos uno de los metales nobles, Pd, Rh y Pt y una mezcla de dos o más de estos metales tal como una mezcla de Pd y Rh o una mezcla de Pd y Pt o una mezcla de Pd, Rh y Pt son preferidos. El mas preferido es el platino.

25 Por lo tanto la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente en donde el al menos un metal noble comprendido en el catalizador empleado en la etapa (III) del presente proceso de la invención se selecciona del grupo que consiste de Pd, Rh, Pt y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente, el metal noble es platino. De acuerdo a un aspecto, de al menos un metal seleccionado a partir del grupo consistente de Pd, Rh, Pt y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente platino, y Sn son preferiblemente soportados en un soporte que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66 131 en el rango desde 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g. De acuerdo a otro aspecto, de al menos un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de Pd, Rh, Pt y una mezcla de dos o más de los mismos; más preferiblemente platino y Sn son soportados preferiblemente sobre al menos un óxido de metal, más preferiblemente alúmina, todavía más preferiblemente alfa alúmina. De acuerdo a todavía otro aspecto, el al menos un metal seleccionado a partir del grupo que consiste de Pd, Rh, Pt y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente platino, y Sn son soportados preferiblemente sobre al menos un óxido de metal, más preferiblemente alúmina, todavía más preferiblemente alfa alúmina, que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66136 en el rango desde 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g.

40 Mientras no hay limitaciones específicas como las cantidades de al menos un metal noble y Sn comprendido en el catalizador empleado en la etapa (III) de la presente invención, son preferidos los catalizadores que comprenden desde 0.0001 a 10% en peso, más preferiblemente desde 0.0005 a 5% en peso, más preferiblemente desde 0.001 a 1% en peso, más preferiblemente desde 0.005 a 0.5% y todavía más preferiblemente desde 0.01 a 0.25% de Sn y desde 0.0001 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,0005 a 5% en peso, más preferiblemente desde 0.001 a 1% en peso, más preferiblemente desde 0,005 a 0.5% en peso, y todavía más preferiblemente desde 0.01 a 0.25% en peso de al menos un metal noble soportado sobre al menos un óxido de metal, en cada caso basado en la cantidad total de al menos un óxido de metal del soporte presente en el catalizador, preferiblemente alúmina, más preferiblemente alfa-óxido de aluminio y todavía más preferiblemente alfa-óxido de aluminio que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango desde 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g. En cada caso, el al menos un metal noble se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au y una mezcla de dos o más de estos metales, más preferiblemente del grupo que consiste de Pd, Rh, Pt y mezcla de dos o más de los mismos. Todavía más preferido es el platino.

50 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona un proceso como se describe anteriormente, en donde el catalizador empleado en (III) comprende desde 0.01 a 0.25% en peso de Sn y desde 0.01 a 0.25 % en peso de Pt soportado sobre alfa-óxido de aluminio en cada caso basado sobre el peso total de alúmina presente en el catalizador, de alfa-óxido de aluminio que tiene preferiblemente una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango desde 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente desde 2 a 14 m<sup>2</sup>/g y todavía más preferiblemente desde 7 a 11 m<sup>2</sup>/g.

60 De acuerdo con una primera realización preferida de la presente invención, el catalizador empleado en (III) comprende desde 0.05 a 0.1, más preferiblemente desde 0.05 a 0.09% en peso de Sn y desde 0.05 a 0.1, más preferiblemente desde 0.05 a 0.09% en peso de al menos un metal noble, soportado en al menos un óxido de metal, preferiblemente alúmina, más preferiblemente alfa-óxido de aluminio, y todavía más preferiblemente alfa-óxido de aluminio que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango desde 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g, de al menos un metal noble siendo preferiblemente seleccionado del grupo que consiste de Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au y una mezcla de

dos o más de estos metales, más preferiblemente los del grupo que consiste de Pd, Rh, Pt y una mezcla de dos o más de los mismos y todavía siendo más preferiblemente platino.

- 5 De acuerdo a una segunda realización preferida de la presente invención, el catalizador empleado en (III) comprende más de 0.1% en peso, más preferiblemente de 0.1001 a 10% en peso, más preferiblemente desde 0.101 a 5% en peso, más preferiblemente desde 0.11 a 1% en peso, más preferiblemente desde 0.12 a 0.5%, y todavía más preferiblemente desde 0.15 a 0.25% en peso de Sn y más de 0.1% en peso, más preferiblemente de 0.1001 a 10% en peso, más preferiblemente de 0.101 a 5% en peso, más preferiblemente de 0.11 a 1% en peso más preferiblemente de 0.12 a 0.5% en peso y todavía más preferiblemente de 0.15 a 0.25% en peso de al menos un metal noble, soportado en al menos un óxido de metal, preferiblemente alúmina, mas preferiblemente alfa-alúmina y todavía más preferiblemente alfa- alúmina que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango desde 0.5 a 0.15 m<sup>2</sup>/g , de al menos un metal noble siendo preferiblemente seleccionado del grupo que consiste de Ru, Rh, Pd, Ag, Os Ir, Pt, Au y una mezcla de dos o más de estos metales, más preferiblemente los del grupo que consisten de Pd, Rh, Pt y una mezcla de dos o más de los mismos y siendo todavía más preferiblemente platino.
- 10
- 15 Mientras como la relación de peso de al menos un metal noble: el catalizador de estaño empleado en (III) de la presente invención, no hay limitaciones específicas, la relación de peso de al menos un metal noble, preferiblemente siendo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Rh, Pt y una mezcla de dos o más de los mismos, y todavía más preferiblemente siendo platino, el estaño está en un rango preferible de 1:10 a 1:0.1, más preferiblemente de 1:4 a 0.2, más preferiblemente de 1:2 a 1:0.5 y todavía más preferiblemente de aproximadamente 1:1.
- 20 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente, en donde en el catalizador empleado en (III), la relación de peso de al menos un metal noble de Sn está en el rango desde 1:4 a 1:0.2.

25 Así, de acuerdo a una realización preferida de la presente invención, el catalizador empleado en (III) comprende desde 0.01 a 0.25% de peso en Sn y desde 0.01 a 0.25% en peso de Pt soportado en alfa- alúmina, en cada caso basado en el peso total de la alúmina presente en el catalizador, teniendo la alfa- alúmina una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 7 a 11 m<sup>2</sup>/g estando la relación de peso de Pt a Sn en el rango de 1:2 a 1:0.5.

30 Así, de acuerdo a una primera realización especialmente preferida en la presente invención, el catalizador empleado en (III) comprende desde 0.05 a 0.09% en peso de Sn y desde 0.05 a 0.09% en peso de Pt soportada sobre alfa-alúmina, en cada caso basada en el peso total de alúmina presente en el catalizador, la alfa-alúmina que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango desde 7 a 11 m<sup>2</sup>/g estando la relación de peso de Pt a Sn en el rango de 1:2 a 1:0.5.

35 Así, de acuerdo a una realización especialmente preferida de la presente invención, el catalizador empleado en (III) comprende de 0.15 a 0.25% en peso de Sn y de 0.15 a 0.25 % en peso de Pt soportado en alfa-alúmina, en cada caso basado en el peso total de la alúmina presente en el catalizador, teniendo la alfa-alúmina una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 7 a 11 m<sup>2</sup>/g estando la relación de peso de Pt a Sn en el rango desde 1:2 a 1:0.5.

40 De acuerdo con una realización preferida, el catalizador empleado en (III) tiene un contenido en litio de al menos 2% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 0.5% en peso, más preferiblemente al menos 0.1% en peso, más preferiblemente al menos 0.05% en peso, más preferiblemente al menos 0.01% en peso, más preferiblemente al menos 0.005% en peso y todavía más preferiblemente al menos 0.001% en peso, en cada caso basado sobre el peso total de Sn y al menos un metal noble presente en el catalizador.

45 De acuerdo con otra realización preferida, el catalizador empleado en (III) tiene un contenido en potasio de al menos 2% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 0.5% en peso, más preferiblemente al menos 0.1% en peso, más preferiblemente al menos 0.05% en peso y todavía más preferiblemente al menos 0.01% en peso, más preferiblemente al menos 0.005% en peso y todavía más preferiblemente al menos 0.001% en peso en cada caso basado sobre el peso total de Sn y al menos un metal noble presente en el catalizador.

50 De acuerdo a todavía una realización más preferida el catalizador empleado en (III) tiene un contenido de metal alcalino, siendo el metal alcalino seleccionado del grupo que consiste de Na, K, Li y Cs, de al menos 2% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 0.5% en peso, más preferiblemente al menos 0.1% en peso, más preferiblemente al menos 0.05% en peso, más preferiblemente al menos 0.01% en peso, más preferiblemente al menos 0,005% y todavía más preferiblemente al menos 0.001% en peso, en cada caso basado sobre el peso total de Sn y al menos un metal noble presente en el catalizador.

55

De acuerdo a todavía una realización más preferida, el catalizador empleado en (III) puede comprender metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos en donde más preferiblemente, la suma de las cantidades de estos metales comprendidos en el catalizador y calculados como metal puro, es al menos 2% en peso, más preferiblemente al

menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 0.5% en peso, más preferiblemente al menos 0.1% en peso, más preferiblemente al menos 0.05% en peso más preferiblemente al menos 0.01% , más preferiblemente al menos 0.005% en peso y todavía más preferiblemente al menos 0.001% en peso, en cada caso basado sobre el peso total de Sn y al menos un metal noble presente en el catalizador.

- 5 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente, en donde el catalizador empleado en (III) tiene un contenido de metal alcalino de no más de 0.001% en peso y un contenido en metal alcalinotérreo de no más de 0.001% en peso, en cada caso basado sobre el peso total de Sn y al menos un metal noble presente en el catalizador.

- 10 Como la aplicación de al menos un metal noble y estaño sobre el soporte, no hay limitaciones específicas. Preferiblemente, el al menos un metal noble y estaño son aplicados por impregnación y/o aspersión, impregnación del soporte, preferiblemente de alúmina y más preferiblemente de alfa-alúmina se conduce como se describió principalmente, por ejemplo, en los ejemplos 4 y 5 de la WO 03/092887 A1. La impregnación se conduce preferiblemente en dos etapas en donde en una primera etapa, el soporte se impregna con una solución de al menos un metal noble, preferiblemente platino, más preferiblemente con una solución de nitrato de platino, y, después de secado, el catalizador se impregna en un segundo paso con una solución de compuesto de Sn, preferiblemente una solución de cloro Sn-II, y el catalizador obtenido es secado y calcinado.

- 15 El catalizador finalmente obtenido tiene una abrasión preferida de al menos 5% en peso y una ruptura al estrés preferida de más de 10 N. En el contexto de la presente invención, los valores de abrasión son determinados de acuerdo a ASTM D 4058- 81. En el contexto de la presente invención, los valores de ruptura al estrés son determinados en un aparato de prueba Z2.5 (Zwick company).

- 20 Preferiblemente, el catalizador tiene un perfil tipo carcasa. La densidad del volumen medio está preferiblemente en el rango de 0.3 a 2 g/cm , más preferiblemente de 0.6 a 1.2 g/cm.

De acuerdo con la etapa (III), la mezcla (GII) comprende oxígeno obtenido de (II) que ha reaccionado con hidrógeno.

- 25 Sorpresivamente, se ha encontrado que en (III), el oxígeno puede efectivamente ser liberado de (GII) por adición de hidrógeno molar : la relación de oxígeno a los valores a los cuales son menores de 5:1, preferiblemente menor de o igual a 4.5:1, más preferiblemente menor de o iguala a 4.0:1, más preferiblemente menor de o igual a 3.5:1. Todavía más preferiblemente la relación de hidrógeno molar: oxígeno está en el rango de 0:1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1.

- 30 De acuerdo con una realización de la presente invención, la relación de hidrógeno molar: oxígeno es preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la relación de hidrógeno molar: oxígeno es preferiblemente de 1.5:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 2.0:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 2.5:1 a 3.5:1 y todavía más preferiblemente de 3.0:1 a 3.5:1.

- 35 Por lo tanto, se ha encontrado que la eliminación de oxígeno puede ser alcanzada en la presencia de concentraciones comparativamente bajas de hidrógeno. Dado que el oxígeno es efectivamente retirado de (GII), la conversión de hidrógeno en (III) es al menos 30%, más preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 70% y todavía más preferiblemente al menos 80%.

- 40 La reacción de (GII) con hidrógeno en (III) se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 0.1 a 100 bar, más preferiblemente de 0.5 a 50 bar, más preferiblemente de 0.6 a 30 bar.

En una escala industrial, se ha encontrado que se prefiere en el rango desde de 10 a 100, siendo más preferido desde 10 a 80, bar siendo más preferido de 10 a 60 bar, siendo más preferido de 10 a 40 bar, y siendo aun más preferido desde 10 a 20 bar.

- 45 En una escala de laboratorio, se encontró que las presiones en el rango de 0.1 a 20 bar son posibles. Por lo tanto, es posible conducir el proceso bajo una presión de 0.5 a 18 bar o desde 0.6 a 16 bar. Es también posible conducir la reacción en (III) a una presión de menos de 10 bar tal como por ejemplo de 0.1 o menos de 10 bar o desde 0.2 a 9 bar o desde 0.3 a 8 bar o desde 0.4 a 7 bar o desde 0.5 a 6 bar o desde 0.6 a 5 bar.

- 50 La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción en (III) es preferiblemente al menos 100°C, más preferiblemente al menos 150°C, más preferiblemente al menos 200°C, y más preferiblemente al menos 250°C. Son especialmente preferidas las temperaturas de más de 250°C. Así, los rangos preferidos de la temperatura a la cual la reacción en (III) es llevada a cabo desde 255 a 650°C, más preferiblemente desde 255 a 450°C y todavía más preferiblemente desde 260 a 350°C.

Por lo tanto, la reacción en (III) se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 0.1 a 100 bar y a una temperatura de al menos 100°C tal como de 100 a 650°C, más preferiblemente una presión de 10 a 20 bar y a una temperatura

de al menos 250°C. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención la reacción en (III) se lleva a cabo a una presión de 10 a 80 bar y a una temperatura de más de 250 a 650°C, más preferiblemente a una presión de 10 a 60 bar y una temperatura de 255 a 650°C, más preferiblemente una presión de 10 a 40 bar y una temperatura de 265 a 550°C todavía más preferiblemente a una presión de 10 a 20 bar y una temperatura de 275 a 450°C.

Sorpresivamente se encontró que las condiciones de reacción específica y el uso del catalizador que comprende al menos un metal noble y estaño, más preferiblemente platino y estaño, permitió una conversión extremadamente baja de propeno. Preferiblemente, la conversión de propeno en propano y/o subproductos tales como dióxido de carbono es al menos 5%, más preferiblemente al menos 4%, más preferiblemente al menos 3%, más preferiblemente al menos 2% y todavía más preferiblemente al menos 1%.

El hidrógeno puede ser agregado a la mezcla (GII) como puro o esencialmente hidrógeno puro. Alternativamente, el hidrógeno puede ser agregado a (GII) como mezcla de hidrógeno y al menos un otro, más preferiblemente compuesto inerte. El término "compuesto inerte" como se usa en este contexto específico se relaciona con un compuesto el cual no reacciona con hidrógeno en la etapa (III) de la presente invención el cual reacciona con el hidrógeno en una magnitud sin importancia comparada a la reacción de hidrógeno con oxígeno y así no tiene esencialmente influencia en la reacción de acuerdo a (III). Ejemplos de tales compuestos inertes son nitrógeno, argón, metano, etano, propano, agua, o similares. Más preferiblemente el hidrógeno se agrega a (GII) como puro o compuesto esencialmente puro. En el caso del uso de una mezcla que consiste esencialmente de nitrógeno y agua, el contenido de agua de dicha mezcla puede estar en el rango de 0.1 a 15% en peso tal como de 1 a 10% en peso o de 5 a 10% en peso, basado en el peso total de la mezcla, el agua puede ser empleada como vapor y/o líquido.

La reacción de acuerdo a (III) puede ser llevada a cabo en uno, dos, tres o más reactores dos o más de los cuales están acoplados opcionalmente en serie y/o operados en paralelo. La mezcla (GII) la cual alimenta el reactor puede ser mezclada con hidrógeno y/o una mezcla que comprende al menos un otro, más preferiblemente compuesto inerte, antes de ser alimentado en el reactor. Alternativamente y/o adicionalmente, un vapor separado de hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y al menos un otro, más preferiblemente compuesto inerte puede ser separadamente alimentado al reactor.

De acuerdo con una realización preferida del proceso de la presente invención, la corriente de alimentación en el reactor, antes de ser alimentado al reactor, es llevado a una temperatura de al menos 150°C más preferiblemente a una temperatura de 150 a 300°C, más preferiblemente de 200 a 300°C y todavía más preferiblemente de 250 a 300°C.

A manera de ejemplo se listan alternativas concebibles cuyos aparatos pueden ser usados por la reacción de acuerdo a la etapa (III) de la invención.

De acuerdo con una alternativa, la reacción de acuerdo a (III) puede ser llevado a cabo en un reactor isotérmico tipo Linde donde el compartimiento de la carcasa es llenado con un catalizador de lecho fijo como se describió anteriormente, y una corriente de (GII) o de hidrógeno que contiene mezcla que pasa a través del lecho fijo en flujo hacia abajo o en modo de flujo hacia arriba, más preferiblemente en el modo flujo hacia abajo. Al menos un agente de enfriamiento se pasa a través de las espirales de enfriamiento de los reactores. Los agentes de enfriamiento agua y/o aceite pueden ser usados. Si el agua se usa como agente de enfriamiento, puede ser usada para la generación de vapor subsecuentemente después de que haya pasado a través de las espirales.

De acuerdo a otra alternativa, la reacción de acuerdo a (III) puede ser llevada a cabo en un intercambiador de calor operado con aire como medio de enfriamiento en donde las configuraciones verticales u horizontales son concebibles en donde el aire de enfriamiento ya sea introducido presionado en el aparato (véase figuras 1 a 4). De acuerdo con esta realización, los tubos son llenados con catalizador y el enfriamiento es llevado a cabo vía el compartimiento externo.

De acuerdo con otra alternativa, la reacción de acuerdo a (III) puede ser llevado a cabo en un reactor de eje de lecho fijo adiabático con retromezclado sin enfriamiento directo de la mezcla de reacción (ver figura 5). De acuerdo a esta realización, la alimentación es mezclada con al menos una porción de los productos de vapor antes de ser alimentada en el reactor en el cual de tal forma que la temperatura adiabática se incrementa por debajo de un valor crítico escogido, por ejemplo al menos 100°C, preferiblemente al menos 90°C, más preferiblemente 80°C y todavía más preferiblemente al menos 70°C.

Dependiendo de las necesidades específicas de los procesos de la invención, al menos dos de los aparatos descritos anteriormente pueden ser combinados apropiadamente. Es posible combinar al menos dos reactores de eje tal como dos o tres o más reactores de eje o combinar al menos dos intercambiadores de calor tal como dos o tres o más intercambiadores de calor o combinar al menos dos reactores isotérmicos tipo Linde tal como dos o tres o más reactores isotérmicos tipo Linde. Si es necesario, es también posible combinar al menos un reactor de eje con al menos un intercambiador de calor o combinar al menos un reactor de eje con al menos un reactor isotérmico tipo Linde o combinar al menos un intercambiador de calor con al menos un reactor isotérmico tipo Linde. Si dos o más aparatos son combinados, es posible acoplar al menos dos de los aparatos en serie y/o al menos dos de los

aparatos en paralelo. Si dos o más aparatos están acoplados en serie y al menos dos de los aparatos son diferentes principalmente el uno del otro, el tipo de reactor en el cual (GII) es alimentado subsecuentemente después de la etapa (III) puede ser escogido libremente. Si por ejemplo, un reactor en eje es acoplado en serie con un intercambiador de calor, (GII) puede ser alimentado primero en el reactor en eje, la corriente de producto la cual es entonces al menos parcialmente alimentada en el intercambiador de calor. Es también posible alimentar (GII) primero en el intercambiador de calor, la corriente de producto es entonces al menos parcialmente alimentada en el reactor de eje. Si, por ejemplo un reactor en eje es acoplado en serie con un reactor tipo Linde, (GII) puede ser alimentado primero en el reactor de eje, la corriente de producto la cual entonces es al menos parcialmente alimentada en el reactor tipo Linde. Es también posible alimentar (GII) primero en el reactor tipo Linde, siendo entonces la corriente de producto al menos parcialmente alimentada en el reactor de eje. Si, por ejemplo un reactor tipo Linde se acopla en serie con un intercambiador de calor, (GII) puede ser alimentado primero en el reactor tipo Linde, la corriente de producto la cual es entonces al menos parcialmente alimentada en el intercambiador de calor. Es también posible alimentar (GII) primero en el intercambiador de calor, siendo entonces la corriente de producto al menos parcialmente alimentada en el reactor tipo Linde.

De acuerdo con otra alternativa, la mezcla (GII) es alimentada en una cascada de al menos dos reactores de eje de lecho fijo acoplados en serie tal como dos, tres o más reactores de eje de lecho fijo acoplados en serie, más preferiblemente dos o tres reactores en eje de lecho fijo acoplados en serie y de manera preferible especialmente tres reactores de eje de lecho fijo acoplados en serie (vea figura 7).

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente, en donde en (III), la reducción de oxígeno es llevada a cabo en al menos dos reactores acoplados en serie, preferiblemente reactores de eje, más preferiblemente reactores de eje de lecho fijo, todavía más preferiblemente dos o tres reactores de eje de lecho fijo y de manera especial preferiblemente tres reactores de eje de lecho fijo.

De acuerdo con una alternativa, los al menos dos reactores de eje son equipados con un dispositivo de enfriamiento externo o interno. De acuerdo a otra alternativa, la cual es preferida, al menos uno de los reactores de eje, preferiblemente todos los reactores de eje son designados como reactores adiabáticos. En cuanto a esta realización preferida, es todavía más preferida que al menos una corriente de producto que deja un reactor dado es enfriada después de haber salido del reactor. Todavía más preferiblemente cada corriente de producto que sale de un reactor dado es enfriada antes de ser alimentada al siguiente reactor y/o al ser alimentada una etapa adicional del proceso de la invención.

El enfriamiento de una corriente puede ser llevado a cabo de acuerdo a cualquier método apropiado. Especialmente preferido es el enfriamiento vía al menos un intercambiador de calor. Alternativamente y/o adicionalmente, una corriente la cual va a ser alimentada en un reactor dado puede ser enfriada o llevada a una temperatura deseada antes de ser alimentada en el reactor por adición de una corriente adicional tal como de manera preferible una corriente que comprende hidrógeno.

Por lo tanto, de acuerdo a esta realización de la presente invención, la mezcla (GII) que deja la etapa (II) del proceso de la invención se calienta a una temperatura desde 150 a 300°C, más preferiblemente desde 200 a 300°C y todavía más preferiblemente desde 250 a 300°C antes de ser alimentada en el primer reactor de la cascada de al menos dos reactores de eje de lecho fijo acoplados en serie. Antes de ser alimentada en el dicho primer reactor, una corriente que comprende hidrógeno, preferiblemente una corriente que consiste esencialmente de hidrógeno, se adiciona (GII).

Más preferiblemente, la cantidad de hidrógeno agregado se ajusta de esta manera que la relación molar de hidrógeno: oxígeno es más pequeña de 5, preferiblemente más pequeña o igual a 4.5, más preferiblemente más pequeña de o igual a 4.0, más preferiblemente más pequeña de o igual a 3.5, más preferiblemente más pequeña de o igual a 3. Todavía más preferiblemente, la relación molar hidrógeno : oxígeno esta en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1.

La presión y temperatura de la reacción en el primer reactor se ajusta preferiblemente de tal manera que la temperatura adiabática incrementada en el primer reactor no exceda 100°C, preferiblemente 90°C, más preferiblemente 80°C y todavía más preferiblemente 70°C. Más preferiblemente, la presión a la cual la reacción en el primer reactor se lleva a cabo, está en el rango de 10 a 100 bar, más preferiblemente de 10 a 80 bar, más preferiblemente de 10 a 60 bar, más preferiblemente de 10 a 40 bar y todavía más preferiblemente de 10 a 20 bar.

La corriente de producto que deja el primer reactor es entonces alimentada del segundo reactor en cascada. Antes de ser alimentada en el segundo reactor, la corriente de producto se lleva preferiblemente a una temperatura desde 150 a 300°C, o más preferiblemente de 200 a 300°C y todavía más preferiblemente de 250 a 300°C. Si es necesaria, una corriente que comprende hidrógeno, preferiblemente una corriente que consiste esencialmente hidrógeno, se adiciona a la corriente de producto dejando el primer reactor. Más preferiblemente, la cantidad de hidrógeno adicionada se ajusta de tal manera que la relación molar de hidrógeno: oxígeno no es más pequeña de 5, preferiblemente más pequeña de o igual a 4.5, más preferiblemente más pequeña o igual a 4.0, más preferiblemente

más pequeña o igual a 3.5, más preferiblemente más pequeña o igual a 3. Todavía más preferiblemente, la relación molar hidrógeno: oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1. Así, la corriente de producto que deja el primer reactor comprende en cantidad de hidrógeno en los rangos preferidos, no es necesario adicionar una corriente adicional que comprenda hidrógeno.

La presión y temperatura de la reacción en el segundo reactor se ajustan preferiblemente de tal manera que la temperatura adiabática que se incrementa en el segundo reactor no exceda 100°C, preferiblemente 90°C, más preferiblemente 80°C y todavía más preferiblemente 70°C. Más preferiblemente, la presión a la cual se lleva a cabo la reacción en el segundo reactor está en el rango de 10 a 100 bar, más preferiblemente de 10 a 80 bar, más preferiblemente de 10 a 60 bar, más preferiblemente de 10 a 40 bar y todavía más preferiblemente de 10 a 20 bar.

De acuerdo a la cantidad deseada de oxígeno que va a ser liberado de (GII) en la etapa (III) del proceso de la invención, podría ser necesario alimentar la corriente de producto que deja el segundo reactor en cascada en al menos un reactor adicional. Preferiblemente, la cascada comprende tres o cuatro reactores acoplados en serie, más preferiblemente tres reactores en serie.

Así la corriente de producto que deja el segundo reactor es entonces alimentada a un tercer reactor en cascada. Antes de ser alimentado en el tercer reactor, la corriente de producto se lleva preferiblemente a una temperatura de 150 a 300°C, más preferiblemente de 200 a 300°C y todavía más preferiblemente de 250 a 300°C. Si es necesario, una corriente que comprenda hidrógeno, preferiblemente una corriente que esencialmente consiste de hidrógeno, es agregada a la corriente de producto que deja el segundo reactor. Más preferiblemente, la cantidad de hidrógeno agregado se ajusta de tal manera que la reacción molar de hidrógeno: oxígeno es más pequeña que 5, preferiblemente más pequeña de o igual a 4.5, más preferiblemente más pequeña de o igual a 4.0, más preferiblemente más pequeña de o igual a 3.5, más preferiblemente más pequeña de o igual a 3.0. Todavía más preferiblemente la relación molar hidrógeno: oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.1:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5 : 1, más preferiblemente de 0.4:1 a 3.0 : 1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1. Así, si la corriente de producto que deja el segundo reactor comprende una cantidad de hidrógeno en los rangos preferidos, no es necesario adicionar una corriente adicional que comprenda hidrógeno.

La presión y temperatura de la reacción en el tercer reactor se ajustan preferiblemente de tal manera que la temperatura adiabática que se incrementa en el segundo reactor no excede los 100°C, preferiblemente 90°C, más preferiblemente 80°C y todavía más preferiblemente 70°C. Más preferiblemente, la presión a la cual la reacción en el tercer reactor es llevada a cabo, está en el rango de 10 a 100 bar, más preferiblemente de 10 a 80 bar, más preferiblemente de 10 a 60 bar, más preferiblemente de 10 a 40 bar y todavía más preferiblemente de 20 a 40 bar.

De acuerdo a otra alternativa, la mezcla (GII) se alimenta en un reactor simple, más preferiblemente un reactor de tubo simple, más preferiblemente un reactor de multitubo simple y más preferiblemente un reactor de multitubo simple de lecho fijo. Todavía más preferiblemente, el reactor multitubo simple de lecho fijo se equipa con un medio de enfriamiento apropiado de tal manera que se remueve al menos parcialmente el calor resultante de la reacción en el reactor. Se elimina más preferiblemente al menos 65% del calor de reacción. Todavía más preferiblemente, de 65 a 95%, más preferiblemente de 70 a 90% y todavía más preferiblemente de 75 a 85% del calor de reacción es eliminado. Así, se encontró sorprendentemente que es suficiente liberar solo una porción del calor de reacción, más preferiblemente de 75 al 85% del calor de reacción. Pueden ser empleados todos los agentes de enfriamiento apropiados. Son especialmente preferidos aceites, alcoholes, líquidos salados o agua tal como agua de río agua salubre y/o agua de mar, lo cual puede en cada caso, por ejemplo preferiblemente ser tomada a partir de un río y/o lago y/o cerca al mar de la planta química en la cual el reactor de la invención y el proceso de la invención son usados y, después de cualquier eliminación apropiada necesaria del material suspendido por filtración y/o sedimentación, se usa directamente sin tratamiento adicional para propósitos de enfriamiento, siendo especialmente preferidos con aceites.

En el caso del uso del reactor sencillo arriba mencionado, la relación molar hidrógeno : oxígeno las cuales son preferidas las cuales son preferidas en el rango de 1.5:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 2.0:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 2.5: 1 a 3.5:1, y todavía más preferiblemente de 3.0:1 a 3.5:1.

En el caso del uso del reactor sencillo arriba mencionado, no es necesario un reactor en cascada ni un enfriamiento intermedio. Sorpresivamente se encontró que la liberación efectiva de oxígeno puede ser llevada a cabo usando un reactor simple, más preferiblemente un reactor multitubo de lecho fijo, a baja relación molar de hidrógeno : oxígeno, más preferiblemente de 3.0:1 a 3.5:1, por lo cual solo una porción del calor de reacción, más preferiblemente de 75 a 85% se liberó a temperaturas comparativamente bajas, más preferiblemente de 260 a 350°C y comparativamente bajas presiones, más preferiblemente de 10 a 20 bar.

Generalmente, es posible el uso de dos o más reactores en paralelo. Al menos dos reactores en paralelo más preferiblemente permite para un proceso continuo si el catalizador en el primer reactor ha sido desactivado a una capacidad no deseada. En este caso, la reacción se detiene en este reactor y continua en al menos un segundo

reactor de los reactores en paralelo en el cual la reacción es llevada a cabo de la misma manera como en el primer reactor. Mientras tanto, el catalizador desactivado del primer reactor es regenerado de manera apropiada adentro o fuera del primer reactor.

5 La posibilidad del uso de al menos un reactor el cual se conecta en paralelo con un reactor dado puede ser aplicado a cada reactor de las otras alternativas descritas anteriormente. Como se describió anteriormente el reactor en cascada, por ejemplo al menos uno de los reactores acoplados en serie puede tener al menos una contraparte en paralelo.

10 Por lo tanto, de acuerdo a esta realización de la presente invención en donde un reactor simple, más preferiblemente un tubo de reactor simple, más preferiblemente un tubo de reactor simple de lecho fijo y más preferiblemente se emplea un reactor multitubo simple de lecho fijo, la mezcla (GII) que deja la etapa (II) del proceso de la invención se calienta a temperatura de 150 a 300°C, más preferiblemente de 200 a 300°C y todavía más preferiblemente de 250 a 300°C antes de ser alimentado hacia el interior. Antes de ser alimentado hacia el interior de dicho primer reactor, se agrega a (GII) una corriente que comprende hidrógeno, preferiblemente una corriente que consiste esencialmente de hidrógeno. Preferiblemente, se configura este reactor como reactor isotérmico o esencialmente isotérmico, por  
15 ejemplo, medios de enfriamiento apropiado, tales como por ejemplo, una chaqueta de enfriamiento, son suministrados para mantener esencialmente una temperatura deseada en el reactor. La temperatura del medio de enfriamiento empleada se ajusta de manera apropiada durante la reacción así como para mantener o esencialmente mantener la temperatura deseada.

20 La corriente de producto que deja el último reactor de cascada, preferiblemente el cuarto o tercero o segundo reactor, o más preferiblemente el cuarto o tercer reactor, todavía más preferiblemente el tercer reactor, o que deja el reactor sencillo, tiene un contenido de oxígeno de más de 500 ppm, más preferiblemente al menos 400 ppm, más preferiblemente al menos 300 ppm y todavía más preferiblemente al menos 200 ppm.

25 La corriente de producto que deja el último reactor de la cascada del reactor sencillo puede adicionalmente comprender agua. Si el agua presente está contenida preferiblemente en una cantidad de al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 7% en peso y todavía más preferiblemente al menos 5% en peso, basado en el peso de la corriente de producto. En este caso, se prefiere que la corriente de producto que deja el último reactor de cascada del reactor simple se someta a enfriamiento así que al menos una porción del agua se condensa y así se separa de la corriente de producto. La corriente condensada tiene un contenido de agua preferida de al menos 0.5% en peso, más preferiblemente al menos 0.4% en peso.

30 La corriente de producto enfriado opcionalmente de la cual el agua podría haber sido separada, se obtiene entonces como mezcla (GIII) del proceso de la invención.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente, en donde la mezcla (GIII) que resulta de (III) tiene un contenido de oxígeno de no más de 200 ppm.

Todavía más preferiblemente, (GIII) tiene un contenido de oxígeno de al menos 150 ppm.

35 Sorprendentemente se encontró que la energía comprendida en el efluente, por ejemplo la corriente de producto obtenida a partir del reactor de cascada, preferiblemente el segundo, el tercero o el cuarto reactor, más preferiblemente el tercero o cuarto reactor y todavía más preferiblemente el tercer reactor o la corriente de producto obtenida a partir del reactor simple, puede ser usada efectivamente para llevar la mezcla (GII) al menos  
40 parcialmente a la temperatura deseada de 150 a 300°C, más preferiblemente de 200 a 300°C y todavía más preferiblemente de 250 a 300°C, antes de ser alimentada en dentro del primer reactor.

Por lo tanto, la presente invención también suministra un método eficiente de calor integrado en el cual la corriente de producto obtenido a partir de (III) se usó efectivamente para llevar la corriente de alimentación de (III) a una temperatura preferida útil para conducir la reacción en (III).

45 Así, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente, en donde la mezcla que deja el último de los reactores acoplados en serie es al menos usada parcialmente para al menos calentar parcialmente la mezcla (GII) a una temperatura en el rango de 150 a 300°C.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente, en donde la mezcla que deja el reactor simple es al menos usada parcialmente para al menos parcialmente calentar la mezcla (GII) a una temperatura en un rango de 150 a 300°C.

50 En el caso del inicio del proceso de la presente invención, la mezcla (GII) puede ser calentada a una temperatura preferida por un soporte de intercambiador de calor, por ejemplo un intercambiador de calor eléctrico, el cual no es más necesario una vez el proceso más preferiblemente conducido continuamente es ejecutado en un intercambiador de calor usado para llevar (GII) a una temperatura preferida dirigido por la corriente de producto obtenida de (III).

55 Por lo tanto, de acuerdo a una realización preferida de la presente invención, el líquido o gaseoso, más preferiblemente la mezcla gaseosa (GIII) obtenida de (III) comprende desde 70 a 95% en peso, más preferiblemente

desde 75 a 90% en peso y todavía más preferiblemente desde 80 a 90% en peso de propeno, es de 1 a 20% en peso, más preferiblemente desde 2 a 15% en peso y todavía más preferiblemente desde 5 a 15% en peso de propano, y al menos 500 ppm, más preferiblemente al menos 400 ppm, más preferiblemente al menos 300 ppm, más preferiblemente al menos 200 ppm y todavía más preferiblemente al menos 150 ppm de oxígeno.

- 5 El catalizador cargado en la etapa (III) está preferiblemente en el rango desde 50 a 1.000 g (O<sub>2</sub>)/(Kg(catalizador)\*h) más preferiblemente desde 100 a 750 g (O<sub>2</sub>)/(Kg(catalizador)\*h) y todavía más preferiblemente desde 100 a 500 g (O<sub>2</sub>)/(Kg(catalizador)\*h).

- 10 En caso de que se desactive el catalizador usado para la reacción en la etapa (III), puede ser reemplazado por catalizador preparado recientemente. Preferiblemente el catalizador desactivado se regenera de manera apropiada. Por lo tanto, es posible regenerar una porción del catalizador desactivado y reemplazar la porción remanente por catalizador preparado recientemente. Si la reacción de la etapa (III) se lleva a cabo de manera continua, lo cual se prefiere, la reacción se detiene en el reactor una vez el catalizador se desactiva y sin o esencialmente sin una interrupción continuada en al menos un reactor en paralelo. Si el catalizador se usa en modo de suspensión, el catalizador desactivado se separa de manera apropiada y se regenera de manera apropiada. Si el catalizador se usa en el modo de lecho fijo, puede ser separado de manera apropiada y regenerado de manera externa al reactor y en un aparato apropiado. Mientras todas las técnicas de regeneración apropiadas son posibles para reactivar y desactivar el catalizador a una actividad deseada, preferiblemente a una actividad tal que su comportamiento está cercanamente o completamente restaurado comparado al catalizador preparado de manera reciente, se emplean los siguientes procesos de regeneración los cuales comprenden al menos una de las siguientes etapas, más preferiblemente todas de las siguientes etapas (aa) a (dd), y la cual esencialmente consiste de todas las siguientes etapas (aa), a (dd).

- 15 (aa) Se hace purgar el reactor del aparato el cual contiene catalizador desactivado con un gas inerte apropiado, preferiblemente nitrógeno, por un tiempo suficiente para liberar el propeno esencialmente completamente del reactor, preferiblemente por un tiempo en el rango de 0.1 a 48 h, más preferiblemente desde 1 a 10 h y más preferiblemente de 1 a 5 h. Al inicio de la purga del reactor, el reactor puede tener la temperatura a la cual la reacción ha tomado lugar allí. Alternativamente, el reactor puede ser enfriado o calentado a una temperatura deseada antes del proceso de purgado.

- 25 (bb) El tratamiento del catalizador con una mezcla de gas que comprende oxígeno, más preferiblemente con una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un gas inerte tal como nitrógeno y/o dióxido de carbono. Preferiblemente, el contenido de oxígeno de la mezcla de gas va de 0.1 a 30% en volumen. Preferiblemente el tratamiento con la mezcla de gas que comprende oxígeno se lleva a cabo por un tiempo en el rango de 0.2 a 72 h, más preferiblemente de 1.3 a 60 h, más preferiblemente de 2.4 a 52 h. Si es todavía más preferiblemente con

- 30 (aaa) primero se trata el catalizador desactivado con una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un gas inerte por al menos un tiempo de 0.1 a 24 h, más preferiblemente de 0.3 a 20 h, más preferiblemente de 0.4 a 16 h y todavía más preferiblemente de 0.5 a 12 h, en donde el contenido de oxígeno de la mezcla de gas está preferiblemente en el rango de 0.1 a 5, más preferiblemente de 0.3 a 5 y todavía más preferiblemente en el rango de 0.5 a 5% en volumen tal como aproximadamente 0.5, 1, 2, 3, 4, o 5% en volumen, y

- 35 (bbb) tratar el así tratado catalizador con una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un gas inerte por un tiempo de 0.1 a 48 h, más preferiblemente de 1 a 40 h y más preferiblemente de 2 a 36 h, en donde el contenido de oxígeno de la mezcla de gas es más alto comparado con el contenido de la mezcla de gas usada en (aaa), en donde este contenido es preferible en el rango de más de 5 a 30, más preferiblemente de 6 a 30, más preferiblemente de 10 a 30 y todavía más preferiblemente en el rango de 15 a 25% en volumen tal como aproximadamente 15, 17.5, 20, 22.5 o 25% en volumen.

- 40 (cc) Purgar el reactor con un gas inerte o una mezcla de al menos dos gases inertes. O un gas inerte preferido es el nitrógeno. La etapa (cc) es más preferiblemente llevada a cabo después de la etapa (bb) para liberar al menos una porción, más preferiblemente esencialmente todo el oxígeno del reactor.

- 45 (dd) Tratar el catalizador con hidrógeno, o con al menos un gas diferente de hidrógeno y que tiene la misma o un efecto reductor comparable, o con una mezcla de gas que comprende, de manera esencial preferiblemente consiste de hidrógeno y al menos un gas inerte, o con una mezcla de gas que comprende, de manera esencial preferiblemente consiste de hidrógeno y al menos un gas adicional diferente de hidrógeno y que tiene la misma o un efecto reductor comparable, o con una mezcla de gas que comprende, preferiblemente que consiste de manera esencial preferiblemente de hidrógeno y al menos un gas adicional diferente de hidrógeno y que tiene la misma o un efecto reductor comparable y al menos un gas inerte, o con una mezcla de gas que consiste de manera esencial preferiblemente de al menos un gas que tiene la misma o un efecto reductor comparable y al menos un gas inerte. De acuerdo al tratamiento (dd) se realiza por un tiempo, preferiblemente en el rango de 0.1 a 48 h, más preferiblemente de 0.2 a 24 h y más preferiblemente de 0.3 a 12 y todavía más preferiblemente de 0.5 a 6 h y a una presión, preferiblemente en el rango de 1 a 100 bar, preferiblemente de 1 a 50 bar y más preferiblemente de 1 a 20 bar.

En el caso de que la temperatura en una etapa de regeneración dada y/o entre dos etapas de regeneración tenga que ser cambiada, la temperatura puede ser incrementada o disminuida continuamente por etapas o continuamente y por etapas en donde las respectivas rampas de temperatura puedan ser escogidas de manera apropiada. De manera general, se usan rampas de temperatura desde 0.1 a 20°C.

- 5 Si al menos dos de las etapas de regeneración descritas anteriormente son llevadas a cabo, se prefiere que sean llevados a cabo en un orden dado.

Más preferiblemente, los proceso de regeneración comprenden al menos (dd) en donde, aun de manera más preferida, el gas reductor esencialmente consiste de hidrógeno.

- 10 Todavía más preferiblemente, el proceso de regeneración comprende al menos (aa) en donde el gas de purga consiste esencialmente de nitrógeno, (bb) en donde aún más preferiblemente, (aaa) y (bbb) son llevadas a cabo y en donde en (aaa) se emplea una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un gas inerte con un contenido de oxígeno de 2 a 5% en volumen y (bbb) una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un gas inerte con un contenido de oxígeno de más de 5 a 10% en volumen, y (dd) en donde, aún más preferiblemente el gas reductor consiste esencialmente de hidrógeno.

- 15 Todavía más preferiblemente, el proceso de regeneración consiste esencialmente de (aa) en donde el gas de purga consiste esencialmente de nitrógeno (bb) en donde aún más preferiblemente, (aaa) y (bbb) son llevada a cabo y en donde en (aaa) se emplea una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos de un gas inerte con un contenido de oxígeno de 2 a 5% en volumen y (bbb) una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un gas inerte con un contenido de oxígeno de más de oxígeno de más de 5 a 10% en volumen,  
20 (cc) en donde el gas de purga consiste esencialmente de nitrógeno y (dd) en donde, aún más preferiblemente, el gas reductor esencialmente consiste de hidrógeno.

- Sorpresivamente se encontró que en la etapa (III) del proceso de la invención, solo se formó una muy pequeña cantidad de dióxido de carbono. Así, las mezclas obtenidas de la etapa (III) comprenden preferiblemente como máximo 2.0% en peso, más preferiblemente como máximo 1.9% en peso y todavía más preferiblemente como  
25 máximo 1.8% en peso de dióxido de carbono en el caso de que la mezcla (GII) alimentada en la etapa (III) comprende aproximadamente 0.1% en peso de dióxido de carbono.

- Adicionalmente, se encontró que, por ejemplo, la etapa (III) del presente proceso de la invención puede también ser aplicada para un proceso en donde el oxígeno tenga que ser eliminado efectivamente de las mezclas de gas que comprenden al menos una olefina la cual es diferente del propeno y el oxígeno. Tales mezclas de gas pueden ser,  
30 por ejemplo, mezclas que comprenden eteno y oxígeno y resultan de los procesos de epoxidación de eteno con oxígeno o un compuesto de liberación de oxígeno. Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso para liberar oxígeno de una mezcla de gas que comprende oxígeno y olefina, preferiblemente eteno, sometiendo esta mezcla a una etapa de manipulación en donde el oxígeno comprendido en esta mezcla es al menos reducido parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende Sn y al  
35 menos un metal noble, preferiblemente un catalizador que comprende de 0.01 a 0.25% en peso de Sn y de 0.01 a 0.25% en peso de Pt soportado en alfa-alúmina. Si es necesario, también otras etapas del proceso de la presente invención pueden ser aplicadas o adaptadas a estas mezclas de gases.

#### Etapa IV

- La mezcla (GIII) obtenida de la etapa (III) del proceso de la invención puede ser manipulada adicionalmente y/o  
40 usada como corriente de alimentación para proceso químicos apropiados. Preferiblemente, (GIII) se manipula, en donde aún más preferiblemente, el propeno se separa de (GIII). El propeno separado puede ser usado; por ejemplo, como corriente de alimentación para un proceso apropiado. Más preferiblemente, el propeno separado de (GIII) se reintroduce como corriente de alimentación en la etapa (I) del proceso de la invención.

- Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describe anteriormente, el proceso  
45 adicionalmente comprende

(IV) separación del propeno de la mezcla (GIII) que resulta de (III) y reintroducción del propeno separado en (I).

La separación en (IV) puede ser llevada a cabo de acuerdo a cualquier método apropiado. Preferiblemente, el propeno se separa en (IV) de (GIII) por destilación usando al menos una columna de destilación. Más preferiblemente se usa una columna de destilación.

- 50 La destilación en (IV) se lleva a cabo preferiblemente a una presión en el rango de 16 a 35 bar, más preferiblemente de 20 a 30 bar y todavía más preferiblemente de 20 a 30 bar, siendo la presión medida en el tope de la columna, usando una columna de destilación preferiblemente que tiene de 20 a 200, más preferiblemente de 50 a 150 y todavía más preferiblemente de 70 a 120 etapas teóricas. El propeno es más preferiblemente obtenido por un orificio lateral de salida de la columna.

5 La corriente de propeno obtenido de (IV), más preferiblemente de la columna de destilación usada en (IV), comprende al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 96% en peso de propeno, basado en el peso total de la corriente. Adicionalmente, la corriente de propeno obtenida de (IV) puede comprender hasta 5% en peso, preferiblemente hasta 4% en peso de propano. En el caso (GIII) que contiene agua y opcionalmente metanol, estos compuestos están comprendidos en la corriente de propeno obtenida de (IV) y en cantidades bien por debajo de 1% en peso.

10 Más preferiblemente, la corriente de propeno obtenida de (IV) comprende como máximo 50 ppm, más preferiblemente como máximo 40 ppm, más preferiblemente como máximo 30 ppm, más preferiblemente como máximo 20 ppm y todavía más preferiblemente como máximo 10 ppm de oxígeno. Todavía más preferiblemente, no pueden ser detectadas trazas de oxígeno en la corriente de propeno separada de (GIII) dado que esta corriente de propeno se recicla preferiblemente como corriente de alimentación en la etapa (I) del proceso de la invención, la presente invención suministra un proceso integrado en el cual el propeno es reciclado y, simultáneamente, la concentración de oxígeno de la mezcla de reacción en (I) se evita efectivamente que se incremente por eliminación sustancial del oxígeno a partir de la corriente de reciclaje de propeno.

15 Junto con el método de calor de integración descrito anteriormente con respecto a la etapa (III), la presente invención así suministra un proceso altamente integrado, en términos de integración de calor así como en términos de reciclaje de compuesto.

De acuerdo a la realización preferida de la presente invención, se suministra un proceso para producción de óxido de propileno, el proceso comprende

20 (I) hacer reaccionar el propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende de 8 a 13% en peso de óxido de propileno, de 2 a 7% en peso de propeno sin reaccionar, de 0.01 a 1% de propano y de 0,02 a 0.5% en peso de oxígeno;

25 (II) separación del óxido de propileno de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII) , opcionalmente después de una etapa intermedia que comprende de 85 a 90% en peso de propeno, y de 5 a 10% en peso de propano y de 3 a 5% en peso de oxígeno, en cada caso basado en el peso total de la mezcla (GII);

30 (III) reducción del oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende de 0.01 a 0.25% en peso de Sn y de 0.01 a 0.25% en peso de Pt soportado en alfa alúmina, teniendo adicionalmente el catalizador un contenido de metal alcalino y no más de 0.001% en peso y un contenido en metal alcalinotérreo de no más de 0.001% en peso, y en cada caso basado en el peso total de alfa alúmina presente en el catalizador, teniendo la alfa alúmina una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 7 a 11 m<sup>2</sup>/g y estando la relación en peso de Pt a Sn en el rango de 1:2 a 1:0.5, teniendo la mezcla (GIII) un contenido de oxígeno preferido de 150 ppm como máximo;

(IV) Separación de propeno de la mezcla (GIII) que resulta de (III) y reintroducción del propeno separado, que tiene un contenido de oxígeno preferido de 10 ppm como máximo, en (I) ,

35 en donde en (III) la reacción de reducción se lleva a cabo a una temperatura preferiblemente de 255 a 650°C, más preferiblemente de 255 a 400°C y todavía más preferiblemente de 260 a 300°C y a una presión en el rango de 10 a 20 bar, y en donde en (II), el hidrógeno se adiciona en una cantidad de forma que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.3:1 a 3.5:1, y

40 en donde en (III), la reacción de reducción se lleva a cabo preferiblemente en al menos dos, más preferiblemente tres reactores acoplados en serie, más preferiblemente reactores de eje, y todavía más preferiblemente reactores de eje de lecho fijo, o en un reactor sencillo, más preferiblemente un reactor de tubo sencillo, más preferiblemente un reactor de multitubo sencillo, y todavía más preferiblemente un reactor de multitubo o tubo de lecho fijo, el calor comprendido en el reactor efluente obtenido del último reactor del reactor sencillo de manera preferida especialmente se usa llevar la alimentación de corriente en el primer reactor a una temperatura preferida de 250 a 45 300°C.

Mientras no sea preferido, mezclas que comprendan también propeno y oxígeno pueden ser introducidas en la etapa de la invención (III) del presente proceso, cuyas mezclas son obtenidas de un proceso para la epoxidación de propeno el cual comprende al menos una de las siguientes etapas:

50 (a) El propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en un reactor de haz de tubo de lecho fijo. Como catalizador, preferible se emplea un catalizador TS-1, y se usa preferiblemente metanol como solvente. La solución de peróxido de hidrógeno se prefiere en solución acuosa y se obtiene de un proceso de antraquinona y tiene una concentración de aproximadamente 40% en peso con respecto al peróxido de hidrógeno. Antes del uso, la solución de peróxido de hidrógeno puede ser ajustada a un pH de aproximadamente 4.5, por ejemplo amonio. Preferiblemente, el reactor se configura en el modo de flujo hacia abajo. La mezcla de reacción puede estar presente como dos fases líquidas, una de las cuales es rica en propileno, siendo la otra rica en agua. Además, el reactor puede ser operado de tal forma que el catalizador se mantenga en la etapa de lecho percolador.

(b) Después de dejar el reactor, se alimenta la mezcla de reacción en un preevaporador de torre instantánea. Preferiblemente, el preevaporador tiene un máximo de 5 etapas teóricas. El preevaporador puede ser configurado de tal manera que al menos 99% del óxido de propileno comprendido en la alimentación obtenida de (a) va por encima y al menos 99% del agua comprendida en la alimentación obtenida de (a) sale del preevaporador a través de los fondos.

(c) Entonces el producto gaseoso obtenido del tope en (b) se alimenta a un condensador parcial. El producto condensado comprende, por ejemplo, óxido de propileno, metanol y opcionalmente propeno. El producto gaseoso comprende propeno y opcionalmente pequeñas cantidades de propano y/o oxígeno y/o óxido de propileno. La corriente gaseosa puede ser lavada con metanol, por ejemplo en un modo en contracorriente. La corriente comprende propeno, oxígeno y propano puede ser alimentada como corriente de alimentación en la etapa (III) en el proceso de la invención.

(d) La corriente obtenida de (c), comprende propeno, propano y oxígeno puede ser sometida a un tratamiento apropiado tal como un tratamiento de absorción en donde el propeno y el propano son absorbidos en un agente de absorción apropiado tal como metanol. El oxígeno remanente puede ser diluido con un gas apropiado tal como un gas inerte. El propeno desorbido, comprende oxígeno y opcionalmente propano puede ser alimentado como corriente de alimentación en la etapa (III) de un proceso de la invención.

(e) El producto de los fondos obtenido de (b), que comprenden, por ejemplo, agua, peróxido de hidrógeno sin reaccionar y opcionalmente otros de alto punto de ebullición se alimenta a una etapa de hidrogenación.

#### Descripción detallada de las figuras

Figura 1: muestra un intercambiador de calor el cual puede ser usado para la reacción en (III). A través de (1), la mezcla (GII) que se alimentan del intercambiador de calor a través de (2), se obtiene la corriente de producto. El aire (3) se presiona en el aparato, el cual está configurado horizontalmente. La flecha curvada denota la dirección de rotación del propelente (M). Los tubos a través de los cuales se pasa la alimentación, contienen el catalizador.

Figura 2: muestra un intercambiador de calor el cual puede ser usado para la reacción en (III). A través de (1), la mezcla (GII) se alimenta en el intercambiador de calor a través de (2), se obtiene la corriente de producto. El aire (3) es arrastrado en el aparato, el cual está configurado horizontalmente. La flecha curvada denota la dirección de rotación en el propelente (M). El tubo a través del cual se pasa la alimentación, contiene el catalizador.

Figura 3: muestra un intercambiador de calor el cual puede ser usado para la reacción en (III). A través de (1), la mezcla (GII) se alimenta en el intercambiador de calor se obtiene a través de (2) la corriente de producto. El aire (3) es arrastrado en el aparato, el cual está configurado verticalmente. La flecha curvada denota la dirección de rotación del propelente (M). Los tubos a través de los cuales se pasa el alimento, contienen el catalizador.

Figura 4: muestra un intercambiador de calor el cual puede ser usado para la reacción en (III). A través de (1), la mezcla (GII) se alimenta en el intercambiador de calor y se obtiene a través de (2), la corriente de producto. El aire (3) se presiona en el aparato, el cual está configurado verticalmente. La flecha curvada denota la dirección de rotación del propelente (M). Los tubos a través del cual se pasa el alimento, contiene el catalizador.

Figura 5: muestra un reactor en eje de lecho fijo adiabático con retromezcla sin enfriamiento directo de la mezcla de reacción la cual puede ser usada para la reacción en (III). La mezcla (GII) se alimenta como corriente de alimentación (1) en el reactor (2) de donde se obtiene la corriente de producto (3). Una porción (4) se separa de (3) para obtener una porción (5) la cual se enfría en el intercambiador de calor (6) y subsecuentemente es retromezclada con la corriente de alimentación (1).

Figura 6: muestra una cascada de tres reactores en eje de lecho fijo adiabático acoplados en serie (1), (3) y (5) con intercambiadores de calor (2) y (4) para enfriamientos intermedios y un intercambiador de calor (6) para enfriamiento final. En el primer reactor (1), (GII) es alimentado como corriente de alimentación (7). A partir del uso del intercambiador de calor para el enfriamiento final se obtiene la corriente de producto (8).

Figura 7: muestra un reactor de lecho fijo adiabático (R) en el cual se introduce una corriente que contiene oxígeno (O). Antes de que la corriente (O) sea alimentada en el reactor, el hidrógeno (H) es mezclado. El reactor efluente (P) el cual está esencialmente libre de oxígeno se usa para calentar la corriente (O) en el intercambiador de calor (E). Cuando comienza la reacción en (R), en un proceso continuo, no hay efluente disponible para calentar la corriente (O). Para este propósito, (O) es eléctricamente calentado en un intercambiador de calor (C).

En el siguiente, proceso preferido de la presente invención se listan los resultados de las siguientes realizaciones 1 a 20 que incluyen las combinaciones de esas realizaciones tal como se dan:

1. Un proceso para producción de óxido de propileno, comprende

(I) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar y oxígeno;

(II) separación de óxido de propileno a partir de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII) que comprende propeno y oxígeno;

(III) reducción de oxígeno que comprende en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende Sn y al menos un metal noble.

- 5 2. El proceso como se describe en la realización 1, en donde el catalizador empleado en (III) comprende Sn y al menos un metal noble seleccionado del grupo que consiste de Pd, Rh y Pt, soportado en al menos un óxido de metal.
- 10 3. El proceso como se describe en la realización 1 o 2, en donde el catalizador empleado en (III) comprende de 0.001 a 1 % en peso de Sn y de 0.001 a 1% en peso de al menos un metal noble soportado en al menos un óxido de metal, en cada caso basado en el peso total del óxido de metal presente en el catalizador.
4. El proceso como se describe en la realización 2 o 3, en donde el catalizador empleado en (III), el óxido de metal es alfa-alúmina.
5. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde el catalizador empleado en (III), el metal noble es Pt.
- 15 6. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 5 en donde el catalizador empleado en (III) comprende de 0.01 a 0.25% en peso de Sn y de 0.01 a 0.25 porcentaje en peso de Pt soportado en alfa-alúmina, en cada caso basado en el peso total de la alúmina presente en el catalizador.
7. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde en el catalizador empleado en (III), la relación en peso de al menos un metal noble de Sn está en el rango de 1:4 a 1:0.2.
- 20 8. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde el catalizador empleado en (III) comprende adicionalmente un soporte que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g.
- 25 9. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde el catalizador empleado en (III) comprende de 0.01 a 0.25% en peso de Sn y de 0.01 a 0.25% en peso de Pt soportado en alfa-alúmina, en cada caso basado en el peso total de la alúmina presente en el catalizador, teniendo la alfa-alúmina una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 7 a 11 m<sup>2</sup>/g estando la relación de peso de Pt a Sn en el rango de 1:2 a 1:0.5.
- 30 10. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde el catalizador empleado en (III) tiene un contenido de metal alcalino de no más de 0.001% en peso y un contenido de metal alcalinotérreo de no más de 0.001% en peso, en cada caso basado en el peso total de Sn y al menos un metal noble presente en el catalizador.
11. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en donde en (I), el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en la presencia de titanio que contiene catalizador de zeolita y en la presencia de metanol como solvente.
- 35 12. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en donde la mezcla (GII) adicionalmente comprende propano.
13. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en donde la mezcla (GIII) comprende como máximo 500 ppm de oxígeno, de 70 a 95% en peso de propeno, y de 1 a 20% en peso de propano, en cada caso basado en el peso total de la mezcla (GIII).
- 40 14. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 13, en donde en (III), el hidrógeno se agrega en una cantidad tal que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1.
15. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 14, en donde en (III), la reducción se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 100 a 650°C y una presión en el rango de 0.1 a 100 bar.
- 45 16. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 15, en donde la mezcla (GIII) resultante de (III) es al menos parcialmente usada para al menos calentar parcialmente la mezcla (GII) a una temperatura en el rango de 150 a 300°C.
17. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 16, en donde la mezcla (GIII) resultante de (III) tiene un contenido de oxígeno de no más 200 ppm.
- 50 18. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 17, comprende adicionalmente (IV) separar el propeno de la mezcla (GIII) que resulta de (III) y reintroducir el propeno separado en (I).

19. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en donde, entre las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) es comprimida de una presión de 1 a 5 bar a una presión de 15 a 20 bar.

20. El proceso como se describe en cualquiera de las realizaciones 1 a 19, comprende

5 (I) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende de 8 a 13% en peso de óxido de propileno, de 2 a 7% en peso de propeno sin reaccionar, y de 0.01 a 1 % en peso de propano y de 0.02 a 0.5% de oxígeno;

10 (II) separar el óxido de propileno de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII), opcionalmente después de una etapa intermedia, que comprende de 85 a 90% en peso de propeno, de 5 a 10% en peso de propano, y de 3 a 5% en peso de oxígeno, en cada caso basada en el peso total de la mezcla (GII);

15 (III) reducción del oxígeno comprendido en la mezcla (GII) y al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende de 0.01 a 0.25% en peso de Sn y de 0.01 a 0.25% en peso de Pt soportado sobre alfa-alúmina, teniendo el catalizador adicionalmente un contenido de metal alcalino y no más de 0.001% en peso y un contenido en metal alcalinotérreo de no más de 0.001% en peso, en cada caso basado sobre el peso total de la alfa-alúmina presente en el catalizador, teniendo la alfa-alúmina una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 7 a 11 m<sup>2</sup>/g estando la relación en peso de Pt a Sn en el rango de 1:2 a 1:0.5, teniendo la mezcla (GIII) un contenido de oxígeno preferido de 150 ppm como máximo;

(IV) separación del propeno de la mezcla (GIII) que resulta de (III) y reintroduciendo el propeno separado, que tiene un contenido preferido en oxígeno de 10 ppm como máximo en (I),

20 en donde en (III), la reacción de reducción se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 260 a 350°C y a una presión en el rango de 10 a 20 bar y en donde en (III) el hidrógeno se adiciona en una cantidad tal que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.3:1 a 3.5:1.

25 Además, la presente invención también se relaciona con el uso de un catalizador, que comprende estaño y al menos un metal noble, preferiblemente un metal noble seleccionado del grupo que consiste de Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt Au y una mezcla de dos o más de estos metales, más preferiblemente los que consisten de Pd, Rh, Pt y una mezcla de dos o más de estos metales lo más preferiblemente platino, siendo soportado dicho estaño y al menos un metal noble preferiblemente sobre un óxido de metal, preferiblemente alúmina, más preferiblemente alfa alúmina eliminando al menos parcialmente el oxígeno por reacción con hidrógeno de una mezcla que comprende propeno, oxígeno y opcionalmente propano, siendo dicha mezcla preferiblemente obtenida de una reacción de epoxidación en donde el propeno se hace reaccionar a óxido de propileno.

30 La presente invención también se relaciona con el uso antes mencionado en donde la reacción de oxígeno e hidrógeno se lleva a cabo a relaciones molares hidrógeno : oxígeno las cuales son menores de 5, preferiblemente menores de o igual a 4.5, más preferiblemente menor de o igual a 4.0, más preferiblemente menor de o igual a 3.5. Todavía más preferiblemente la relación molar hidrógeno : oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1. De acuerdo con una realización de la presente invención, la relación molar hidrógeno : oxígeno está preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la relación molar hidrógeno : oxígeno está preferiblemente de 1.5:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 2.0:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 2.5:1 a 3.5:1 y todavía más preferiblemente más preferiblemente de 3.0:1 a 3.5:1.

35 De acuerdo con todavía otro aspecto, la presente invención se relaciona con un proceso para eliminación de oxígeno de una mezcla que comprende una olefina, más preferiblemente una olefina que comprende de 2 a 6 átomos de carbono tal como eteno, propeno, un buteno, un penteno, un hexeno, todavía más preferiblemente propeno, la mezcla opcionalmente comprende un alcano, preferiblemente un alcano correspondiente al alqueno respectivo, en caso en que alqueno es propeno más preferiblemente propano, la mezcla opcionalmente de manera adicional comprende compuestos tales como agua, un alcohol tal como metanol o etanol, monóxido de carbono y/o un alquino, en donde la mezcla se hace reaccionar con hidrógeno o una mezcla que comprende hidrógeno, en donde la cantidad de hidrógeno agregado se ajusta de tal manera que la mezcla sometida a la reacción tiene una relación molar hidrógeno : oxígeno más pequeña de 5, preferiblemente más pequeña de o igual a 4.5, más preferiblemente más pequeña de o igual a 4.0, más preferiblemente más pequeña de o igual a 3.5. Todavía más preferiblemente, la relación molar hidrógeno : oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1. De acuerdo con una realización de la presente invención, la relación molar hidrógeno : oxígeno está preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la relación molar hidrógeno : oxígeno es preferiblemente de 1.5:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 2.0:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 2.5:1 a 3.5:1 y todavía más preferiblemente de 3.0:1 a 3.5:1.

El proceso de la invención se ilustra por los siguientes ejemplos:

## Ejemplos

Preparación de un catalizador de acuerdo con la invención

Se usaron como soporte, esferas de alfa-alúmina las cuales son comercialmente disponibles (Spheralite 512 G de Axens, Francia).

5 Se impregnaron 225 gramos de esas esferas de alúmina con 86 ml de una solución de 0.3134 g de nitrato de platino que tiene un contenido de platino de 57.52% en peso. Después de 2 h, el soporte de catalizador impregnado se secó a 120°C. El catalizador secado se impregno subsecuentemente con 77 ml de una solución de 0.3427 g de hidrato de cloruro de estaño (II). Se secó entonces el catalizador a 120°C y se calcinó a 500 °C por 3 h. El catalizador así obtenido tenía la siguiente composición:

10 Alfa-alúmina: 99.84% en peso  
 platino: 0.08% en peso  
 estaño: 0.08% en peso

### Ejemplo 1: Epoxidación de propeno

15 Una corriente que consiste de 54.5 g/h de propileno grado químico (96% en peso) fue epoxidizado con 74.7 g/h de peróxido de hidrógeno acuoso crudo (40% en peso) en la presencia de una corriente de metanol (229 g/h) a una presión de 20 bar. La epoxidación fue llevada a cabo en la presencia de 100g de catalizador TS-1. El rendimiento del óxido de propileno, basado en el peróxido de hidrógeno, fue de 93.2% con una conversión de peróxido de hidrógeno de 99.8% en peso. El catalizador TS-1 estaba en la forma de hebras que tenían un diámetro medio de aproximadamente 1.5 mm, y una longitud media de aproximadamente 5 mm, consistiendo las hebras de silicalita de titanio-1 como material activo catalíticamente (aproximadamente 75% en peso) contenido en una matriz mesoporosa amorfa de sílica (aproximadamente 25% en peso). La epoxidación fue llevada a cabo en un modo de lecho fijo isotérmico con un lecho medio de temperatura de aproximadamente 50°C.

20 La separación de los componentes ligeros, metanol y agua a partir de los productos de la reacción principal se llevó a cabo en una torre de destilación que tenía 40 platos. En la presión de tope de 1.1 bar, una corriente tope de la torre de destilación fue obtenida dando una corriente (17.5 g/h) que contenía 83% en peso de propeno, 12% en peso de propano, 0.6% en peso de oxígeno, 3.3% en peso de metanol y 1% en peso de agua. El óxido de propileno, el metanol y el agua fueron tomados del fondo de la torre de destilación.

25 La repetición del mismo experimento usando propileno grado polímero dio como resultado en una corriente (15.9 g/h) que contenía 91.2% de propileno, 3.3% de propano, 0.7% en peso de oxígeno, 3.7% en peso de metanol y 1.1% de peso en agua.

### Ejemplo 2: Reacción de la mezcla (GII) obtenida de acuerdo con el ejemplo 1

30 Una corriente obtenida de acuerdo al ejemplo 1 fue comprimida a una presión de 16 bar. A esta presión la condensación a 40°C se llevó a cabo dando un líquido y una corriente gaseosa. La corriente gaseosa contenía 2.8% en volumen de oxígeno, 95.3 volumen-5 propano, 0.6% en volumen de propano, 0.7% en volumen de metanol y 0.5% en volumen de agua.

Esta corriente (238.5 NI/h fue sometida a hidrogenación a una temperatura de 300°C y a una presión de 12 bar usando una corriente de hidrógeno (22.7 NI/h) en un reactor de lecho fijo isotérmico que contenía 100 g de catalizador.

35 Una conversión de oxígeno de al menos 99.6% fue alcanzada, correspondiente a un contenido de oxígeno del efluente del reactor como máximo 100 ppm. La conversión de hidrógeno estuvo por encima de 97.55, la conversión de propeno fue 5.4%. El rendimiento con respecto al propano fue 5.3%, y el rendimiento con respecto a los compuestos CO<sub>x</sub> fue de 0.1%.

### Ejemplo 3: Calor de integración en la etapa (III)

40 Como se describió en el ejemplo 2 una corriente obtenida de acuerdo al ejemplo 1 fue comprimida a una presión de 16 bar y sometida a una condensación de 40°C dando un líquido y una corriente gaseosa. Consistiendo la corriente gaseosa esencialmente de propeno, propano, y oxígeno fue alimentada a los reactores de hidrogenación descritos en el ejemplo 2. Antes de que la corriente fuera alimentada en el reactor, pasó al intercambiador de calor en el cual fue calentada a la temperatura inicial de 300°C. El medio de calentamiento fue el efluente del reactor de hidrogenación. Así, podrían ahorrarse 150 kW por t (alimentación) en el proceso continuo por este método de integración.

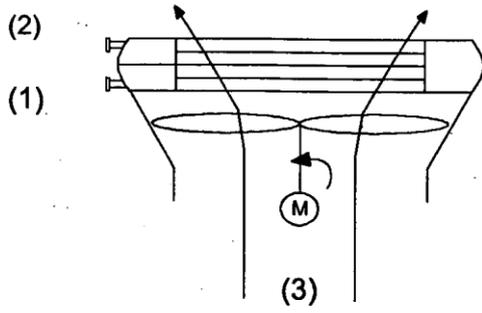
50

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producción de óxido de propileno, comprende
  - (I) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar y oxígeno;
- 5 (II) separación de óxido de propileno a partir de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII) que comprende propeno y oxígeno;
  - (III) reducción de oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende Sn y al menos un metal noble.
- 10 2. El proceso como se describe en la reivindicación 1, en donde el catalizador empleado en (III) comprende Sn y al menos un metal noble seleccionado del grupo que consiste de Pd, Rh y Pt, soportado en al menos un óxido de metal.
3. El proceso como se describe en la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador empleado en (III) comprende de 0.001 a 1 % en peso de Sn y de 0.001 a 1% en peso de al menos un metal noble soportado en al menos un óxido de metal, en cada caso basado en el peso total del óxido de metal presente en el catalizador.
- 15 4. El proceso como se describe en la reivindicación 2 o 3, en donde el catalizador empleado en (III), el óxido de metal es alfa alúmina.
5. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador empleado en (III), el metal noble es Pt.
- 20 6. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde el catalizador empleado en (III) comprende de 0.01 a 0.25% en peso de Sn y de 0.01 a 0.25 porcentaje en peso de Pt soportado en alfa-alúmina, en cada caso basado en el peso total de la alúmina presente en el catalizador.
7. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en el catalizador empleado en (III), la relación en peso de al menos un metal noble de Sn está en el rango de 1:4 a 1:0.2.
- 25 8. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el catalizador empleado en (III) comprende adicionalmente un soporte que tiene una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 0.5 a 15 m<sup>2</sup>/g.
9. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el catalizador empleado en (III) comprende de 0.01 a 0.25% en peso de Sn y de 0.01 a 0.25% en peso de Pt soportado en alfa-alúmina, en cada caso basado en el peso total de la alúmina presente en el catalizador, teniendo la alfa alúmina una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 7 a 11 m<sup>2</sup>/g estando la relación de peso de Pt a Sn en el rango de 1:2 a 1:0.5.
- 30 10. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el catalizador empleado en (III) tiene un contenido de metal alcalino de no más de 0.001% en peso y un contenido de metal alcalinotérreo de no más de 0.001% en peso, en cada caso basado en el peso total de Sn y al menos un metal noble presente en el catalizador.
- 35 11. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde en (I), el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en la presencia de titanio que contiene catalizador de zeolita y en la presencia de metanol como solvente.
- 40 12. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la mezcla (GII) adicionalmente comprende propano.
13. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la mezcla (GIII) resultante de (III) comprende como máximo 500 ppm de oxígeno, de 70 a 95% en peso de propeno, y de 1 a 20% en peso de propano, en cada caso basado en el peso total de la mezcla (GIII).
- 45 14. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde en (III), el hidrógeno se agrega en una cantidad tal que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1.
15. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde en (III), la reducción se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 100 a 650°C y una presión en el rango de 0.1 a 100 bar.
- 50 16. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde la mezcla (GIII) resultante de (III) es al menos parcialmente usada para al menos calentar parcialmente la mezcla (GII) a una temperatura en el rango de 150 a 300°C.

17. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde la mezcla (GIII) resultante de (III) tiene un contenido de oxígeno de no más 200 ppm.
18. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, comprende adicionalmente (IV) separar el propeno de la mezcla (GIII) que resulta de (III) y reintroducir el propeno separado en (I).
- 5 19. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde, entre las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) es comprimida de una presión de 1 a 5 bar a una presión de 15 a 20 bar.
20. El proceso como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, comprende
- (I) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una  
 10 mezcla (GI) que comprende de 8 a 13% en peso de óxido de propileno, de 2 a 7% en peso de propeno sin reaccionar, y de 0.01 a 1 % en peso de propano y de 0.02 a 0.5% de oxígeno;
- (II) separar el óxido de propileno de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII), opcionalmente después de una  
 etapa intermedia, que comprende de 85 a 90% en peso de propeno, de 5 a 10% en peso de propano, y de 3 a 5% en peso de oxígeno, en cada caso basada en el peso total de la mezcla (GII);
- (III) reducción del oxígeno comprendido en la mezcla (GII) y al menos parcialmente por reacción con  
 15 hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende de 0.01 a 0.25% en peso de Sn y de 0.01 a 0.25% en peso de Pt soportado sobre alfa-alúmina, teniendo el catalizador adicionalmente un contenido de metal alcalino y no más de 0.001% en peso y un contenido en metal alcalinotérreo de no más de 0.001% en peso, en cada caso basado sobre el peso total de la alfa-alúmina presente en el catalizador, teniendo la alfa-alúmina una superficie BET determinada de acuerdo a DIN 66131 en el rango de 7 a 11 m<sup>2</sup>/g estando la relación en  
 20 peso de Pt a Sn en el rango de 1:2 a 1:0.5, teniendo la mezcla (GIII) un contenido de oxígeno preferido de 150 ppm como máximo;
- (IV) separación del propeno de la mezcla (GIII) que resulta de (III) y reintroduciendo el propeno separado, que  
 tiene un contenido preferido en oxígeno de 10 ppm como máximo en (I),
- 25 en donde en (III), la reacción de reducción se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 260 a 350°C y a una presión en el rango de 10 a 20 bar y en donde en (III) el hidrógeno se adiciona en una cantidad tal que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.3:1 a 3.5:1.

**Fig. 1**



**Fig. 2**

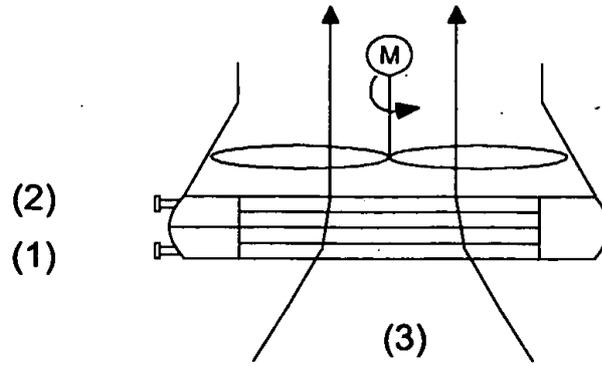


Fig. 3

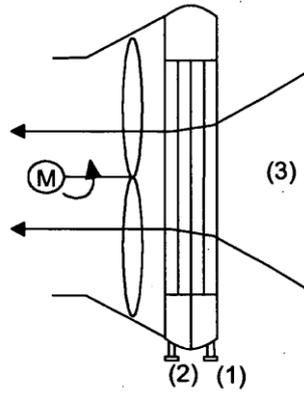


Fig. 4

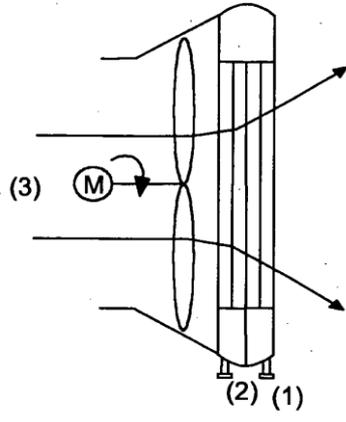
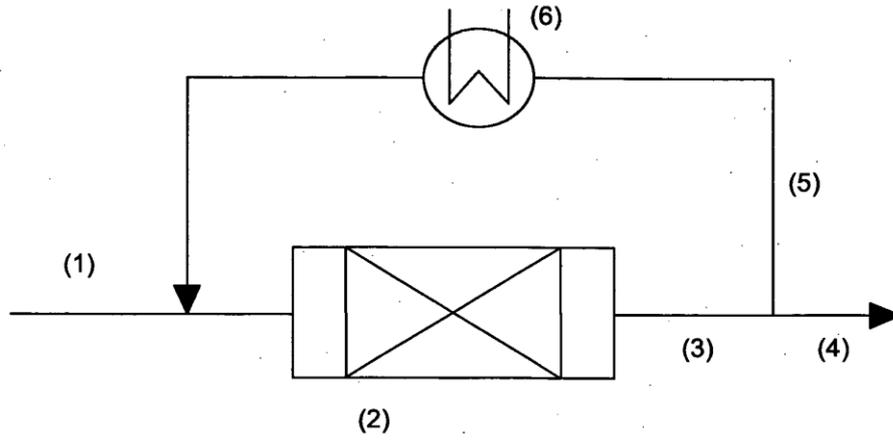


Fig. 5



**Fig. 6**

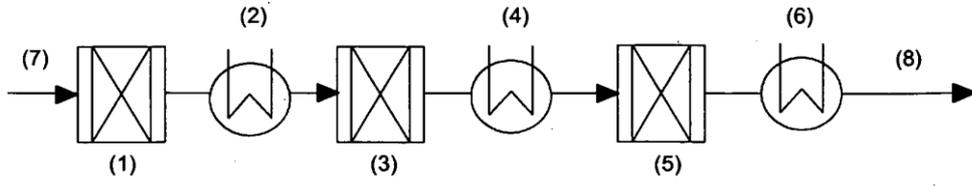


Fig. 7

