



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 751**

51 Int. Cl.:
C07D 301/12 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06830700 .8**
96 Fecha de presentación : **18.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1973891**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **Un proceso para epoxidizar propeno.**

30 Prioridad: **27.12.2005 IT MI05A2491**
23.02.2006 US 775780 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2011

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

72 Inventor/es: **Göbbel, Hans-Georg;**
Bassler, Peter;
Teles, Joaquim, Henrique;
Rudolf, Peter;
Müller, Ulrich;
Forlin, Anna;
Schulz, Malte;
Weidenbach, Meinolf;
Schwab, Ekkehard;
Gerlach, Till y
Krug, Georg

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

ES 2 365 751 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

Un Proceso para Epoxidizar Propeno

5 La presente invención proporciona un proceso para la epoxidación de propeno que comprende hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como disolvente y un catalizador de zeolita de titanio y separar óxido de propileno de la mezcla de reacción resultante para obtener una mezcla (Ma) que comprende metanol, agua, por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y por lo menos un compuesto carbonilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en donde el compuesto carbonilo es un aldehído o una cetona. Dicho proceso comprende adicionalmente por lo menos neutralizar parcialmente al menos un ácido carboxílico comprendido en la mezcla (Ma) al agregar una base para mezclar (Ma) para obtener una mezcla (Mb) y separar metanol de la mezcla (Mb) mediante destilación en donde el metanol obtenido se recicla por lo menos parcialmente como disolvente dentro de la reacción de epoxidación. Opcionalmente, la mezcla (Ma) se somete a hidrogenación catalítica antes de neutralización.

10 En numerosas publicaciones sobre el objeto de la preparación de óxido de propileno, existen solo unas pocas que se relacionan con la purificación del disolvente que es en la mayoría de los casos preferidos metanol, y la reutilización de este disolvente en la reacción de epoxidación.

15 La EP 1 359 148 A1 describe un proceso en el que, antes de la separación del metanol de una mezcla que comprende esencialmente metanol y agua, la mezcla se somete a hidrogenación, y lo resultante (la mezcla hidrogenada) se destila para purificar y después de esto reutilizar el disolvente. Como una realización preferida, este documento de la técnica anterior describe un proceso en el que, después de hidrogenación y antes de destilación, el pH de la corriente de disolvente a ser purificada se ajusta a valores por debajo de 7 utilizando un ácido tal como ácido sulfúrico.

20 La EP 1 424 332 A1 describe un proceso en el que el óxido de propileno crudo que resulta de una reacción de epoxidación y a ser purificada se mezcla con un compuesto que contiene un grupo NH₂ no sustituido y que es capaz de hacer reaccionar con acetaldehído. Esta mezcla se somete a destilación extractiva para obtener óxido de propileno purificado. Este documento de la técnica anterior también describe una realización de acuerdo con la cual la corriente de óxido de propileno crudo se mezcla con una solución alcalina acuosa antes de cargarla en la columna de destilación extractiva. De acuerdo con la descripción específica de este documento, la adición de esta solución alcalina acuosa conduce a la conversión de metil formato a metanol y formato mediante hidrólisis.

25 La WO 02/14298 A1 describe un proceso para la preparación continua de un óxido olefínico mediante la oxidación directa de una olefina con peróxido de hidrógeno que, entre varias otras etapas, una etapa (c) en la que el producto de cola de una zona de destilación y una solución básica acuosa se cargan dentro de una zona de descomposición, en donde esta zona contiene un catalizador de descomposición que descompone el peróxido de hidrógeno comprendido en el producto de cola en oxígeno y agua. La solución básica acuosa se agrega con el fin de controlar el pH de la descomposición de peróxido de hidrógeno catalíticamente dirigida que puede tener valores mayores a 10.

30 La WO 99/26937 A1 se relaciona con la remoción de las impurezas oxigenadas de un químico orgánico cargado mediante tratamiento con un agente de reducción acuoso y una base acuosa, acompañado por separación. Se describe que se prefiere que la base acuosa se introduzca en un exceso de equivalente molar que se relaciona con el nivel de las impurezas oxigenadas presentes. Como agentes de reducción preferidos, se describen ácido sulfúrico, hidrogen sulfito de sodio, sulfito de sodio, metabisulfito de sodio, borohidruro de sodio, y borohidruro de potasio y sus mezclas. De acuerdo con las realizaciones más preferidas, las corrientes que se tratan mediante agentes de reducción y/o bases acuosas consisten esencialmente de isobutano, propileno, óxido de propileno y sus mezclas, en donde estas corrientes contienen las impurezas oxigenadas. Por lo tanto, por ejemplo, estas corrientes se tratan con la base acuosa con el fin de remover las impurezas del óxido de propileno.

35 La US 4,691,034 se relaciona con la purificación de óxido de propileno mediante tratamiento con hidróxido de calcio en glicerol o agua azucarada. A partir de tal proceso, se obtiene óxido de propileno que es esencialmente libre de metil formato. Se utilizan glicerol o agua azucarada como agentes solubilizantes para mejorar la solubilidad de hidróxido de calcio. Como en la WO 99/26937 A1, la corriente a ser tratada con base consiste esencialmente de óxido de propileno a ser purificado.

40 La US 3,477,919 que se cita en la US 4,691,034 se relaciona con el uso de suspensión de hidróxido de calcio para remover el contaminante de metil formato del óxido de propileno preparado mediante la epoxidación de propileno con butil hidroperóxido terciario. En este proceso, el hidróxido de calcio se utiliza para producir metanol y la sal de calcio de ácido fórmico a partir de metil formato.

La US 3,816,478 se relaciona con la purificación de un material que contiene impurezas de aldehído. Tales materiales son líquidos orgánicos que contienen cantidades pequeñas de agua. El tratamiento se lleva a cabo al pasar la corriente contaminada a través de un lecho de bisulfito de sodio como agente de reducción.

5 La US 2004/0068128 A1 describe un proceso para la fabricación de un epóxido que comprende reducir, preferiblemente hidrogenar una mezcla que comprende alcoholes alfa- hidroperoxi que se convierten a propilenglicoles. La mezcla reducida luego se somete a una etapa adicional en la que un disolvente contenido en la mezcla se separa y, si se desea, se vuelve a hacer circular dentro del proceso.

10 La WO 2004/074268 A1 describe un método para la epoxidación de compuestos orgánicos insaturados con peróxido de hidrógeno en la presencia de por lo menos un catalizador de epoxidación, en donde se remueve el agua de una corriente específica que contiene agua y metanol originados en dicho proceso, y dicha corriente de la que se ha removido el agua luego se vuelve a hacer circular dentro del proceso.

15 La WO 2004/009567 A1 describe un método para la purificación continua mediante la destilación del metanol utilizado como un disolvente en la síntesis del óxido de propileno mediante la reacción de un hidroperóxido con propileno, en donde la mezcla de disolvente se separa en una columna de pared divisoria. La WO 2004/009566 A1, por otra parte, también enseña un método para la purificación continua mediante destilación en una columna de pared divisoria de metanol utilizada como un disolvente en la síntesis de óxido de propileno, especifica adicionalmente el fraccionamiento de la mezcla de disolvente dentro de una fracción de baja caldera que contiene metanol, una fracción de caldea media que contiene propanoles metoxi como una mezcla azeotrópica, y una fracción de alta caldera que contiene agua y propilenglicol.

20 Finalmente, la US 3 816 478 A se relaciona con métodos para la remoción de aldehídos de bajo peso molecular indeseados de los líquidos orgánicos.

25 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso novedoso para la epoxidación de propeno que comprende el uso de metanol como disolvente y la recirculación de este disolvente, cuyo proceso permite la reducción del contenido de metanol con respecto a los compuestos carbonilo, particularmente acetaldehído, metanol que tiene un contenido reducido de los compuestos carbonilo preferiblemente que han vuelto a circular como disolvente en la epoxidación de propeno.

Es todavía otro objeto de la presente invención proporcionar etapas de trabajo para la reacción de las mezclas obtenidas de las reacciones de epoxidación que permite la recirculación de un disolvente puro utilizado en la reacción de epoxidación.

30 La presente invención proporciona un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende

(a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como disolvente y un catalizador de zeolita de titanio y separar óxido de propileno de la mezcla de reacción resultante para obtener una mezcla (Ma) que comprende metanol, agua, por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y por lo menos un compuesto carbonilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en donde el compuesto carbonilo es un aldehído o una cetona;

(b) por lo menos neutralizar parcialmente al menos un ácido carboxílico comprendido en la mezcla (Ma) al agregar una base a mezclar (Ma) para obtener una mezcla (Mb);

(c) separar metanol de la mezcla (Mb) mediante destilación;

(d) por lo menos reciclar parcialmente el metanol obtenido de (c) dentro de (a).

40 La presente invención también proporciona un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende

(a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como disolvente y un catalizador de zeolita de titanio y separar óxido de propileno de la mezcla de reacción resultante para obtener una mezcla (Ma) que comprende de 55 a 85 % en peso de metanol, de 10 a 40 % en peso de agua, de 0.001 a 0.5 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y en donde al menos un ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y en donde al menos un compuesto carbonilo se selecciona del grupo que consiste de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, y una mezcla de dos o más de los mismos; dicha mezcla (Ma) comprende adicionalmente de 0.1 a 1 % en peso de 2-hidroperoxipropanol-1, 1-hidroperoxipropanol- 2 o una mezcla de 2-hidroperoxipropanol- 1 y 1-hidroperoxipropanol-2; y someter la mezcla (Ma) a hidrogenación catalítica en una temperatura de 65 a 85°C y en una presión parcial de hidrógeno de 3 a 20 bar, preferiblemente de 3 a 13 bar, para dar una mezcla que comprende de 0.1 a 1.3 % en peso de 1,2-dihidroxipropano, el catalizador de hidrogenación que

comprende un metal catalíticamente activo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir, Os y una mezcla de dos o más de los mismos;

- 5 (b) por lo menos neutralizar parcialmente al menos un ácido carboxílico comprendido en la mezcla obtenida de hidrogenación catalítica al agregar una solución acuosa que comprende iones de hidróxido a esta mezcla para obtener una mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua y que se selecciona del grupo que consiste de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, metil formato, formaldehído dimetil acetal, acetaldehído dimetil acetal, y una mezcla de dos o más de los mismos en una presión dada, en donde la relación molar de los iones de hidróxido introducidos que se relacionan con el ácido carboxílico comprendido en la mezcla obtenida de hidrogenación catalítica es de 0.1 a 10;
- 10 (c) separar metanol de la mezcla (Mb) al (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación en una presión de destilación de de 0.5 a 2 bar para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende de 5 a 50 % en peso de metanol y por lo menos 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua; (c2) separar metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende 1,2-dihidroxiopropano y por lo menos 90 % en peso de agua,
- 15 (d) por lo menos reciclar parcialmente el metanol obtenido de (c2) dentro de (a), el metanol que comprende no más de 200 ppm de los compuestos carbonilo,
- 20 (e) separar 1,2-dihidroxiopropano de la mezcla (Mc2ii).

25 De acuerdo con la presente invención, el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como disolvente y un catalizador de zeolita de titanio en la etapa (a). Adicionalmente, el óxido de propileno se separa de la mezcla de reacción que resulta de la reacción de epoxidación en donde se obtiene una mezcla (Ma) que comprende metanol, agua, por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y por lo menos un compuesto carbonilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en donde el compuesto carbonilo es un aldehído o una cetona.

Etapa a

- 30 La reacción de epoxidación de la etapa (a) del proceso de la invención se lleva a cabo en metanol como disolvente. Opcionalmente, una mezcla de disolvente que comprende metanol y por lo menos se puede emplear un otro disolvente adecuado. Preferiblemente, se utiliza una mezcla de disolvente de metanol y agua. Si la reacción de epoxidación se lleva a cabo en una mezcla de disolvente que comprende agua, el agua se puede introducir como tal y/o por medio de, por ejemplo, una solución de peróxido de hidrógeno acuosa.
- 35 La reacción de acuerdo con la etapa (a) se puede conducir 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.

40 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde en (a), el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador de zeolita de titanio para dar una mezcla que comprende óxido de propileno, metanol, y agua.

De acuerdo con una realización aún preferida adicional, el proceso de la invención comprende en (a) por lo menos una, tal como una, dos, tres o más, preferiblemente una o dos, aún más preferiblemente una etapa de separación intermedia entre dos etapas de reacción posteriores. De acuerdo con una realización aún preferida adicional, el propeno que no reacciona se separa en por lo menos una etapa de separación.

45 Por lo tanto, el proceso de la invención comprende en (a) por lo menos la siguiente secuencia de las etapas (i) a (iii):

(i) reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador de zeolita de titanio para dar una mezcla que comprende óxido de propileno, propeno que no reacciona, metanol y agua;

(ii) la separación del propeno que no reacciona de la mezcla que resulta de la etapa (i),

(iii) reacción del propeno que se ha separado en la etapa (ii) con peróxido de hidrógeno.

Por lo tanto, la etapa (a) del proceso de la invención puede comprender, en adición a las etapas (i) y (iii), por lo menos una etapa de reacción adicional y, en adición a la etapa (ii), por lo menos una etapa de separación adicional.

Como para las etapas (i) y (iii), no existen restricciones específicas para cómo se lleva a cabo la reacción.

5 De acuerdo con lo anterior, es posible llevar a cabo una de las etapas de reacción en modo de tanda o en modo semi-continuo o en modo continuo e independientemente de los mismos, la otra etapa de reacción en modo de tanda o en modo semi-continuo o en modo continuo. De acuerdo con una realización aún más preferida, ambas etapas de reacción (i) y (iii) se llevan a cabo en modo continuo.

La reacción de epoxidación en las etapas (i) y (iii) se lleva a cabo preferiblemente en la presencia de por lo menos un catalizador de zeolita de titanio.

10 Las zeolitas son, como se sabe, aluminosilicatos cristalinos que tiene canal ordenado y estructuras de jaula y que contienen microporos que son preferiblemente más pequeños de aproximadamente 0.9 nm. La red de tales zeolitas se hace de tetrahedra SiO_4 y AlO_4 que se unen por medio de puentes de oxígeno compartidos. Un repaso general de las estructuras conocidas se puede encontrar, por ejemplo, en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 5ta edición, Amsterdam 2001.

15 Se conocen las zeolitas en las que no está presente aluminio y en las que parte del Si(IV) en la red de silicato se reemplaza mediante titanio como Ti(IV). Estas zeolitas de titanio, en particular aquellas que tiene una estructura de cristal del tipo MFI, y posibles formas para prepararlas se describen, por ejemplo, en la WO 98/55228, EP 0 311 983 A2, EP 0 405 978 A1, o EP 0 200 280 A2. Aparte del sílice y el titanio, tales materiales pueden comprender adicionalmente elementos adicionalmente tal como aluminio, zirconio, estaño, hierro, cobalto, níquel, galio, germanio, boro o cantidades pequeñas de flúor.

20 Se sabe que las zeolitas de titanio que tienen la estructura MFI se pueden identificar por medio de un patrón de difracción de rayos X y también por medio de una banda de vibración de red en la región infrarroja (IR) a aproximadamente 960 cm^{-1} y así difiere de titanatos de metal alcali o fases TiO_2 amorfas o cristalinas.

25 Se puede hacer mención específica del titanio que contiene zeolitas que tiene una estructura de zeolita pentasil, en particular los tipos que se pueden asignar cristalográficamente a los rayos X para las estructuras 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, MMFI, 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, YNU, YUG y ZON, y también las estructuras mezcladas de dos o más de las estructuras mencionadas anteriormente. Adicionalmente, las zeolitas que contienen titanio que tienen la estructura ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 o CIT-5 también son concebibles para uso en el proceso de la invención. Las zeolitas que contienen titanio adicionales que se pueden mencionar son aquellas que tienen la estructura ZSM-48 o ZSM-12.

35 Para los propósitos de la presente invención, se da preferencia a utilizar zeolitas Ti que tienen una estructura MFI, una estructura MEL, una estructura mezclada MFI/MEL o una estructura MWW. Se da preferencia adicional específicamente a los catalizadores de zeolita que contienen T que se denominan generalmente como "TS-1", "TS-2", "TS-3", y también las zeolitas Ti que tienen una estructura marco isoamorfa con beta-zeolita. Se da muy particular preferencia a utilizar los catalizadores de zeolita de la estructura TS-1 y la estructura Ti-MWW, particularmente a utilizar los catalizadores de zeolita de la estructura TS-1.

45 Los catalizadores de zeolita titanio y todavía más preferiblemente los catalizadores de zeolita titanio que tienen la estructura TS-1 o MWW, se pueden emplear como polvo, como gránulos, como microesferas, como cuerpos formados que tienen, por ejemplo, la forma de glóbulos, cilindros, ruedas, estrellas, esferas, etc., o como extrudidos tal como extrudidos que tienen, por ejemplo, una longitud de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 7 y todavía más preferiblemente, de 1 a 5 mm, y un diámetro de 0.1 a 5, más preferiblemente de 0.2 a 4 y especialmente preferiblemente de 0,5 a 2 mm. Con el fin de incrementar la densidad de masa de los extrudidos, se prefiere cortar los extrudidos con una corriente que consiste esencialmente de un gas inerte.

50 Más preferiblemente, se emplea un catalizador TS-1 o Ti-MWW que se produce al formar primero microesferas, por ejemplo microesferas formadas de acuerdo con la EP 0 200 260 A2, y luego formar dichas microesferas para obtener los cuerpos formados, preferiblemente extrudidos como se describió anteriormente.

5 Para cada uno de estos métodos con forma o formados de acuerdo con los cuales se procesa el polvo de catalizador para dar los cuerpos formados tal como microesferas, extrudidos, gránulos, glóbulos, y similares, es posible utilizar por lo menos un ligador adicional y/o por lo menos un agente de pegado y/o por lo menos un agente formador de poro. Antes de utilizar el catalizador en la reacción de epoxidación de la presente invención, es posible pretratar de forma adecuada el catalizador. En el caso que se utilice el catalizador como catalizador de soporte, los portadores se pueden utilizar preferiblemente que son inertes, es decir que, no reaccionan con peróxido de hidrógeno, olefina, y óxido de olefina.

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

10 En el proceso de la invención, es posible utilizar los mismos o diferentes tipos 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 la otra etapa de reacción, independientemente de las mismas, en un reactor isotérmico o adiabático. El término "reactor" como se utiliza en este respecto comprende un reactor único, una cascada de por lo menos dos reactores serialmente conectados, por lo menos dos reactores que se operan en paralelo, o reactores de multitudes, en donde por lo menos dos reactores se acoplan serialmente y en donde por lo menos dos reactores se operan en paralelo. De acuerdo con una realización preferida, la etapa (i) de la presente invención se lleva a cabo en por lo menos dos reactores que se operan en paralelo, y la etapa (iii) de la presente invención se lleva a cabo en un reactor único.

Cada uno de los reactores descritos anteriormente, especialmente los reactores de acuerdo con la realización preferida, se pueden operar en modo de operación de flujo ascendente o en flujo descendente.

20 En el caso que se operen los reactores en modo de flujo descendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo que son preferiblemente reactores tubulares, multi-tubulares o multi-placa, más preferiblemente equipados con por lo menos una chaqueta de enfriamiento. En este caso, la reacción de epoxidación se lleva a cabo en una temperatura de 30 a 80 °C, y el perfil de temperatura en los reactores se mantiene en un nivel ya que la temperatura del medio de enfriamiento en las chaquetas de enfriamiento es por lo menos 40 °C y la temperatura máxima en el lecho del catalizador es -60 °C. En el caso de la operación de flujo descendente de los reactores, es posible seleccionar las condiciones de reacción tal como temperatura, presión, índice de carga y cantidades relativas de los materiales de partida de tal manera que la reacción se lleva a cabo en una fase única, más preferiblemente en una fase de líquido única, o en un sistema multifase que comprende, por ejemplo, 2 o 3 fases. Para el modo de operación de flujo descendente, se prefiere especialmente conducir la reacción de epoxidación en una reacción multifase la mezcla que comprende una fase rica de peróxido de hidrógeno acuoso líquido que contiene metanol y una fase rica de olefina orgánica líquida, preferiblemente una fase rica en propeno.

35 En el caso que se operen los reactores en modo de flujo ascendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo. Es aún adicionalmente preferiblemente utilizar por lo menos dos reactores de lecho fijo en la etapa (i) y por lo menos un reactor en la etapa (iii). De acuerdo con una realización aún adicional, los por lo menos dos reactores utilizados en la etapa (i) se conectan serialmente o se operan en paralelo, más preferiblemente se operan en paralelo. Generalmente, es necesario equipar por lo menos uno de los reactores utilizados en la etapa (i) y/o (iii) con un medio de enfriamiento tal como una chaqueta de enfriamiento con el fin de remover por lo menos parcialmente el calor que resulta de la reacción en el reactor respectivo. Especialmente preferiblemente, por lo menos se emplean dos reactores en la etapa (i) que se conectan en paralelo y que se pueden operar alternamente. En el caso que se operen los reactores en modo de flujo ascendente, los dos o más reactores conectados en paralelo en la etapa (i) son particularmente preferiblemente reactores de tubo, reactores multi-tubo o reactores multiplaca, más preferiblemente reactores multi-tubo y especialmente preferiblemente reactores de tubo y carcasa que comprenden tubos multitud tal como de 1 a 20 000, preferiblemente de 10 a 10 000, más preferiblemente de 100 a 9000, más preferiblemente de 1000 a 8000 y particularmente preferiblemente de 3000 a 7000, tubos. Para regenerar el catalizador utilizado para la reacción de epoxidación, es posible para por lo menos uno de los reactores conectados en paralelo a ser tomados de la operación de la etapa de reacción respectiva y el catalizador presente en este reactor que se va a regenerar, con por lo menos un reactor que está siempre disponible para la reacción del material de partida o los materiales de partida en cada etapa durante el curso del proceso continuo.

50 En la etapa (iii), se da particular preferencia a utilizar un reactor de eje, más preferiblemente un reactor de eje utilizado continuamente y particularmente preferiblemente un reactor de eje adiabático, operado continuamente. De acuerdo con la presente invención, también es posible utilizar dos o más de estos reactores tal como dos, tres o cuatro de estos reactores que se acoplan serialmente o se acoplan en paralelo, más preferiblemente en paralelo.

55 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente en donde en la etapa (i), por lo menos se emplean dos reactores de tubo y carcasa que tienen cada uno de 1 a 20.000 tubos internos y que se operan continuamente en modo de flujo ascendente, dichos reactores se operan en paralelo, y en donde en la etapa (iii), se emplean un reactor de eje adiabático o dos reactores de eje adiabáticos se operan continuamente en modo de flujo ascendente. Aún más preferiblemente, la reacción en por lo menos uno de estos reactores, más preferiblemente en los por lo menos dos reactores de la etapa (i) y aún más preferiblemente en todos

los reactores utilizados en los estados (i) y (iii) se conduce de tal manera que en el reactor respectivo, está presente una fase líquida única. Aún más preferiblemente, en cada uno de los reactores utilizados en las etapas (i) y (iii), el catalizador utilizado 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 TS-1 o Ti-MWW y aún más preferiblemente un catalizador TS-1.

Dependiendo de las características específicas del catalizador que se utiliza como catalizador de lecho fijo, puede ser necesario utilizar por lo menos un compuesto inerte adicional con el fin de mantener el catalizador, por ejemplo el catalizador en la forma de cuerpos formados tal como extrudidos o similares, en el estado de lecho fijo. Así, por lo menos una capa de cuerpos formados que consiste o que consiste esencialmente de al menos un compuesto inerte se puede disponer por encima o por debajo y por debajo y por encima de una capa de catalizador formando tal, por ejemplo, una estructura intercalada. Este concepto también se puede aplicar a los reactores dispuestos horizontalmente. En este contexto, el término "compuesto inerte" se relaciona con un compuesto que no participa en la reacción o las reacciones llevadas a cabo en el reactor en el que se emplea el compuesto inerte. Para la reacción de epoxidación actual, los compuestos inertes preferidos son, por ejemplo, esteatita, alfa-alúmina de alta exposición al fuego, carburos, siliciuros, nitruros, óxidos, fosfatos, cerámicas, cristales no acídicos, metales adecuados tal como aceros de los tipos 1.4306, 1.4307, 1.4541, 1.4571 o materiales comparables. Se pueden utilizar tales compuestos inertes en por lo menos uno de los reactores utilizados en (i) y/o (iii).

Para la geometría de los cuerpos formados, no existen restricciones específicas tan grandes cuando el catalizador se mantiene en estado de lecho fijo. Se pueden emplear los cuerpos formados tal como glóbulos, esferas, cilindros y similares. Los diámetros preferidos son de 2 a 35 mm, más preferiblemente de 3 a 30 mm y más preferiblemente de 5 a 10 mm.

El peróxido de hidrógeno se utiliza en el proceso de acuerdo con la invención en la forma de una solución acuosa con un contenido de peróxido de hidrógeno de generalmente de 1 a 90 % en peso, preferiblemente de 10 a 70 % en peso de, más preferiblemente de 10 a 60 % en peso. Se prefiere particularmente una solución que tiene de 20 a menos de 50 % en peso de peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, se puede emplear una solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda. Como solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda, se puede utilizar una solución que se obtiene mediante la extracción de una mezcla con agua esencialmente pura en donde la mezcla resulta de un proceso conocido como proceso antraquinona (ver, por ejemplo, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5ta edición, volumen 3 (1989) páginas 447-457). En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado se separa generalmente mediante la extracción de la solución de trabajo. Esta extracción se puede desarrollar con agua esencialmente pura, y se obtiene el peróxido de hidrógeno acuoso crudo. De acuerdo con una realización de la presente invención, se puede emplear esta solución cruda sin purificación adicional.

Para preparar el peróxido de hidrógeno que se utiliza preferiblemente, es posible emplear, por ejemplo, el proceso de antraquinona por medio del cual se produce la producción mundial completa del peróxido de hidrógeno. Un repaso general del proceso de antraquinona se da en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5ta edición, volumen 13, páginas 447 a 456.

De forma similar se puede concebir obtener peróxido de hidrógeno al convertir ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico mediante oxidación anódica con la evolución simultánea del hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico que conduce por medio de ácido peroxomonosulfúrico a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico que es así obtenido atrás.

Por supuesto, la preparación de peróxido de hidrógeno de los elementos también es posible.

Antes que se utilice peróxido de hidrógeno en el proceso de la invención, es posible libre liberar, por ejemplo, una solución de peróxido de hidrógeno disponible comercialmente de iones indeseables. Los métodos concebibles son, inter alia, aquellos descritos, por ejemplo, en la US 5,932,187, DE 42 22 109 A1 o US 5,397,475. De forma similar es posible remover por lo menos una sal presente en la solución de peróxido de hidrógeno de la solución de peróxido de hidrógeno por medio de intercambio de ión en un aparato que contiene por lo menos un lecho de intercambiador de ión no acídico que tiene un área de sección cruzada de flujo F y una altura H que son de tal manera que la altura H del lecho de intercambiador de ión es menor de o igual a $2.5 \cdot F^{1/2}$, en particular es menor de o igual a $1.5 \cdot F^{1/2}$. Para los propósitos de la presente invención, es en principio posible utilizar todos los lechos de intercambiador de ión no acídicos que comprenden intercambiadores de catión y/o intercambiadores de anión. También es posible ser utilizados los intercambiadores de catión y anión como lechos mezcladores dentro de un lecho de intercambiador de ión. En una realización preferida de la presente invención, solo se utiliza un tipo de los intercambiadores de ión no acídicos. Se da adicional preferencia al uso del intercambiador de ión básico, particularmente preferiblemente que se a un intercambiador de anión básico y más particularmente preferiblemente que de un intercambiador de anión débilmente básico.

- 5 La reacción en los reactores de acuerdo con la etapa (i) se lleva a cabo preferiblemente en las condiciones de reacción que la conversión de peróxido de hidrógeno es por lo menos 80 %, más preferiblemente por lo menos 85 % y todavía más preferiblemente por lo menos 90 %. La presión en los reactores está generalmente en el rango de de 10 a 30 bar, más preferiblemente de 15 a 25 bar. La temperatura del agua fría está en el rango de preferiblemente de 20 a 70°C, más preferiblemente de 25 a 65°C y particularmente preferiblemente de 30 a 60°C.
- De acuerdo con la realización preferida de la invención de acuerdo con la cual el reactor o los reactores en la etapa (i) son reactores de lecho fijo, la mezcla de producto obtenida de estos consiste esencialmente de óxido de propileno, propeno que no reacciona, metanol, agua, y peróxido de hidrógeno que no reacciona, y opcionalmente propano.
- 10 De acuerdo con etapa (ii), el propeno que no reacciona se separa de la mezcla que resulta de etapa (i). Esta separación se puede conducir mediante el método esencialmente muy adecuado. Preferiblemente, esta separación se lleva a cabo mediante destilación utilizando por lo menos una columna de destilación. La mezcla de reacción obtenida de al menos un reactor, preferiblemente de los por lo menos dos reactores utilizados en la etapa (i), que comprenden propeno que no reacciona, óxido de propileno, metanol, agua y peróxido de hidrógeno que no reacciona y opcionalmente propano, se introduce en la columna de destilación. La columna de destilación se opera preferiblemente en una presión superior de de 1 a 10 bar, más preferiblemente de 1 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 3 bar y todavía más preferiblemente de 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 especialmente preferida, la columna de destilación tiene de 5 a 60, preferiblemente de 10 a 50 y especialmente preferiblemente de 15 a 40 etapas teóricas.
- 15 La temperatura de la mezcla de producto obtenida de la etapa (i) está preferiblemente en el rango de 50 a 60 °C, más preferiblemente de 55 a 55 °C. Antes de ser cargada en la columna de destilación de (ii), la mezcla de producto se calienta preferiblemente en por lo menos un intercambiador de calor en una temperatura en el rango de 50 a 80 °C, más preferiblemente de 60 a 70 °C.
- 20 De acuerdo con un objeto de la presente invención, calentar la corriente de producto obtenida de la etapa (i) se lleva a cabo utilizando, por lo menos parcialmente, las corrientes de fondo de la columna de destilación de la etapa (ii). Así, se mejora la integración de calor del proceso de epoxidación general. De acuerdo con una realización preferida, de 50 a 100 %, más preferiblemente de 80 a 100 % y especialmente preferiblemente de 90 a 100 % de las corrientes de fondo obtenidas de la columna de destilación que se utiliza en (ii) se utilizan para calentar la corriente de producto obtenida de (i) de una temperatura en el rango de 55 a 55 °C a una temperatura en el rango de 65 a 70 °C.
- 25 En la parte superior de la columna de destilación de (ii), se obtiene una corriente que consiste esencialmente de óxido de propileno, metanol, y propeno que no reacciona. En la parte superior de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de agua de no más de 0.5 % en peso, preferiblemente de no más de 0.4 % en peso y todavía más preferiblemente de no más de 0.3 % en peso, y que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno de no más de 100 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en la parte superior de la columna.
- 30 En el fondo de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno que no reacciona. En el fondo de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de propeno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 10 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 5 ppm, y que tiene un contenido de óxido de propileno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en el fondo de la columna.
- 35 Por lo tanto, dependiendo del punto de vista respectivo, se puede describir la separación destilativa de acuerdo con la etapa (ii) como la separación del propeno que no reacciona o, alternativamente, como la separación del óxido de propileno.
- 40 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el evaporador de la columna de destilación utilizada en la etapa (ii) por lo menos se opera parcialmente utilizando por lo menos parcialmente una corriente superior (Td). Preferiblemente, de 5 a 60 %, más preferiblemente de 15 a 50 % y especialmente preferiblemente de 20 a 40 % de (Td) se utilizan para operar el evaporador de la columna de destilación de la etapa (ii). Esta corriente superior (Td) se obtiene más preferiblemente en el proceso de epoxidación de la invención en una etapa de trabajo en donde el metanol se separa de una mezcla que comprende agua y de metanol como se refiere aquí como la etapa (c2).
- 45 De acuerdo con una realización aún preferida adicional, la columna de destilación utilizada en (ii) se configura como la columna de pared divisoria que tiene por lo menos un lado de extracción, preferiblemente un lado de extracción. Preferiblemente, la columna de pared divisoria tiene preferiblemente de 20 a 60, más preferiblemente de 30 a 50 etapas teóricas. La columna de pared divisoria utilizada en el proceso de la presente invención se configura
- 55

- preferiblemente como una columna empacada que contiene empaque aleatorio o empaque ordenado o como una columna de bandeja. Por ejemplo, es posible utilizar la lámina de metal o empaque de malla que tiene un área de superficie específica de 100 a 1000 m²/m³, preferiblemente de aproximadamente 250 a 750 m²/m³, como empaque ordenado. Tal empaque proporciona una alta eficiencia de separación combinado con una baja caída de presión por etapa teórica. En la configuración mencionada anteriormente de la columna, la región de la columna dividida por la pared divisora, que consiste de la sección enriquecida de la parte de flujo de entrada, la sección de pelado de la parte de extracción, la sección de pelado de la parte de entrada de flujo y la sección de enriquecimiento de la parte de extracción, o sus partes se proporciona/proporcionan con empaque ordenado o empaque aleatorio. La pared divisora se puede insular térmicamente en estas regiones.
- La presión diferencial sobre la columna de pared divisoria se puede utilizar como el parámetro regulador para la energía de calentamiento. La destilación se lleva a cabo ventajosamente en una presión en la parte superior de 1 a 10 bar, preferiblemente de 1 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 3 bar y todavía más preferiblemente de 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 luego se lleva a cabo preferiblemente en un rango de temperatura de 65 a 100 °C, más preferible mente de 70 a 85 °C. La temperatura de destilación se mide en el fondo de la torre.
- En el caso que se utilice tal una columna de pared divisoria, en la parte superior de la columna de destilación de (ii), se obtiene una corriente que consiste esencialmente de óxido de propileno, metanol, y propeno que no reacciona. En la parte superior de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de agua de no más de 500 ppm, preferiblemente de no más de 400 ppm, y todavía más preferiblemente de 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 de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en la parte superior de la columna. Adicionalmente, la corriente superior obtenida tiene un contenido de propeno de 15 a 35 % en peso, preferiblemente de 20 a 30 % en peso y todavía más preferiblemente de 20 a 25 % en peso, un contenido de óxido de propileno de 50 a 80 % en peso, preferiblemente de 55 a 75 % en peso y especialmente preferiblemente de 60 a 70 % en peso, y un contenido de metanol de 5 a 20-% en peso, más preferiblemente de 7.5 a 17.5 % en peso y especialmente preferiblemente de 10 a 15 % en peso, en cada caso con base en el peso total de corriente superior.
- En el lado de extracción de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol y agua. En el lado de extracción de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de metanol de por lo menos 95 % en peso, preferiblemente por lo menos 96 % en peso y todavía más preferiblemente por lo menos 97 % en peso, y que tiene un contenido de agua de no más de 5 % en peso, preferiblemente de no más de 3.5 % en peso y todavía más preferiblemente de no más de 2 % en peso, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en el lado de extracción de la columna.
- En el fondo de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno que no reacciona. En el fondo de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de propeno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 10 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 5 ppm, y que tiene un contenido de óxido de propileno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en el fondo de la columna.
- Por lo menos parte de la corriente tomada desde el lado de la columna de pared divisoria se puede reciclar como disolvente en la etapa (i) del proceso de la invención. Preferiblemente, por lo menos 90 %, más preferiblemente por lo menos 95 % de la corriente tomada de lado de extracción se reciclan en la etapa (i).
- Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde por lo menos 90 % de la corriente tomada de lado de extracción de la columna de destilación utilizada en (ii) se reciclan en la etapa (i).
- Las corrientes de fondo tomadas de la columna de destilación, preferiblemente la columna de destilación de pared divisoria, que consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno que no reacciona, luego se carga en el reactor de la etapa (iii). Preferiblemente, la corriente de fondo se enfría antes de ser introducida dentro del reactor por medio de, por ejemplo, enfriamiento de una etapa o enfriamiento de dos etapas, más preferiblemente en una temperatura de 20 a 40 °C, todavía más preferiblemente en una temperatura de 30 a 40 °C., todavía más preferiblemente, el propeno fresco se agrega adicionalmente directamente dentro del reactor de la etapa (iii) o se agrega a las corrientes de fondo obtenidas de (ii) antes de introducirlas dentro del reactor de etapa (iii). Alternativamente o adicionalmente, se puede agregar peróxido de hidrógeno fresco.
- La selectividad de esta reacción en la etapa (iii) con respecto a peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 64 a 99 %, más preferiblemente en el rango de 72 a 90 % y particularmente preferiblemente en el rango de 75 a 87 %.

La selectividad del proceso general 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 particularmente preferiblemente en el rango de 90 a 96 %.

5 La conversión de peróxido de hidrógeno total es preferiblemente por lo menos 99.5 %, más preferiblemente por lo menos 99.6 %, más preferiblemente por lo menos 99.7 % y particularmente preferiblemente por lo menos 99.8 %.

10 La reacción la mezcla obtenida de la etapa (iii) tiene preferiblemente un contenido de metanol de 50 a 90 % en peso, más preferiblemente de 60 a 85 % en peso y especialmente preferiblemente de 70 a 80 % en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de agua está preferiblemente en el rango de 5 a 45 % en peso, más preferiblemente de 10 a 35 % en peso y especialmente preferiblemente de 15 a 25 % en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de óxido de propileno, preferiblemente en el rango de 1 a 5 % en peso, más preferiblemente de 1 a 4 % en peso y especialmente preferiblemente de 1 a 3 % en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de propeno está preferiblemente en el rango de 0 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0 a 3 % en peso y especialmente preferiblemente de 0 a 1 % en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción.

15 La mezcla de producto tomada desde el reactor de la etapa (iii) se puede someter directamente, sin ninguna etapa intermedia, a la separación de óxido de propileno de la etapa (a).

20 Si está presente propeno que no reacciona en la mezcla tomada del reactor de la etapa (iii), puede ser deseable separar por lo menos parcialmente el propeno de esta mezcla antes de la separación del óxido de propileno. En este caso, por lo menos una porción de la corriente tomada de la parte superior de la columna de destilación de la etapa (ii) se puede combinar con la mezcla de producto tomada del reactor de la etapa (iii) para dar una mezcla que luego se carga a la separación de propeno. Alternativamente, es posible cargar separadamente la mezcla de producto obtenida de la etapa (iii) y por lo menos una porción de la corriente superior de la columna de destilación de la etapa (ii) dentro de la separación del propeno.

25 De la mezcla obtenida de la etapa (iii) o de la mezcla obtenida de la separación de propeno, como se describió anteriormente, se separa el óxido de propileno en la etapa (a) del proceso de la invención. Esta separación se puede conducir mediante un método muy adecuado. Más preferiblemente, la separación se conduce mediante destilación que se lleva a cabo preferiblemente en por lo menos una columna de destilación, más preferiblemente en una columna de destilación. Preferiblemente, esta columna tiene de 30 a 110, más preferiblemente de 50 a 100 y especialmente preferiblemente de 50 a 90 etapas teóricas. La columna de destilación se opera preferiblemente en una presión superior de 1 bar o menos. Especialmente preferiblemente, la columna de destilación se opera como una columna de vacío en una presión superior de menos de 1 bar, más preferiblemente no más de 0.9 bar, más preferiblemente no más de 0.8 bar, más preferiblemente no más de 0.7 bar, y todavía más preferiblemente no más de 0.6 bar. Los rangos preferidos de la presión superior son, por ejemplo, de 0.3 a 0.9 bar, más preferiblemente de 0.4 bar a 0.8 bar. Las presiones superiores preferidas son, por ejemplo, aproximadamente 0.4 bar o aproximadamente 0.5 bar o aproximadamente 0.6 bar o aproximadamente 0.7 bar o aproximadamente 0.8 bar.

40 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el evaporador de la columna de destilación utilizado para separar el óxido de propileno en la etapa (a) por lo menos se opera parcialmente utilizando por lo menos parcialmente una corriente superior (Td). Preferiblemente de 1 a 50 % en peso de (Td), más preferiblemente de 1 a 40 % en peso de (Td) y especialmente preferiblemente de 2 a 30 % en peso de (Td) se utilizan específicamente al inicio de la operación del evaporador de la columna de destilación utilizado para separar el óxido de propileno, y preferiblemente de 50 a 100 % de la corriente superior comprimido de esta columna de destilación, todavía más preferiblemente de 80 a 95 % de esta corriente superior se utilizan para operar completamente el evaporador de la columna de destilación una vez opera completamente la columna de destilación. Por lo tanto, (Td) se utiliza parcialmente iniciar la operación del evaporador, y la corriente superior comprimida obtenida de la etapa (c) se toma sobre la operación del evaporador. Esta corriente superior (Td) se obtiene más preferiblemente en el proceso de epoxidación de la invención en una etapa de trabajo en donde el metanol se separa de una mezcla que comprende agua y de metanol como se refiere aquí como la etapa (c2).

50 De acuerdo con esta separación de óxido de propileno destilativa preferida la separación de la etapa (a), se obtiene una mezcla (Ma) como corriente de fondo que comprende agua y por lo menos 55 % en peso de metanol. De acuerdo con una realización preferida del proceso de la invención, la mezcla (Ma) obtenida comprende de 55 a 85 % en peso, más preferiblemente de 65 a 80 % en peso y especialmente preferiblemente de 75 a 79 % en peso de metanol, y de 10 a 40 % en peso, más preferiblemente de 15 a 30 % en peso y especialmente preferiblemente de 15 a 25 % en peso de agua. El contenido de óxido de propileno de esta mezcla es preferiblemente en más de 500 ppm, más preferiblemente en más de 300 ppm y todavía más preferiblemente en más de 100 ppm. El contenido de propeno de esta mezcla es preferiblemente en más de 100 ppm, más preferiblemente en más de 50 ppm y todavía más preferiblemente en más de 10 ppm.

De acuerdo con una alternativa de la etapa (a), la mezcla de reacción obtenida de la etapa (iii), sola u opcionalmente en combinación con la corriente superior obtenida de la etapa de separación (ii), se puede someter a una primera etapa de separación en donde el propeno y el óxido de propileno se separan de forma adecuada, preferiblemente mediante destilación en por lo menos una columna de destilación, para obtener una mezcla (Ma) que comprende que comprende agua y por lo menos 55 % en peso de metanol, y otra mezcla que comprende propeno y óxido de propileno. La destilación se lleva a cabo preferiblemente en por lo menos una columna de destilación, más preferiblemente en una columna de destilación. Preferiblemente, esta columna tiene de 30 a 110, más preferiblemente de 50 a 100 y especialmente preferiblemente de 50 a 90 etapas teóricas. La destilación se desarrolla preferiblemente en una presión de de 1 a 20 bar, más preferiblemente de 2 a 10 bar y todavía más preferiblemente de 3 a 7 bar. A partir de la última mezcla, se puede separar el óxido de propileno. El propeno así obtenido se puede volver a hacer circular como material de partida dentro de la reacción de epoxidación, preferiblemente dentro de la etapa (i) y/o etapa (iii). La mezcla (Ma) así obtenida comprende preferiblemente de 55 a 85 % en peso, más preferiblemente de 65 a 80 % en peso y especialmente preferiblemente de 75 a 79 % en peso de metanol, y de 10 a 40 % en peso, más preferiblemente de 15 a 30 % en peso y especialmente preferiblemente de 15 a 25 % en peso de agua. El contenido de óxido de propileno de esta mezcla es preferiblemente más de 500 ppm, más preferiblemente en más de 300 ppm y todavía más preferiblemente en más de 100 ppm. El contenido de propeno de esta mezcla es preferiblemente en más de 100 ppm, más preferiblemente en más de 50 ppm y todavía más preferiblemente en más de 10 ppm.

Adicionalmente, la mezcla (Ma) obtenida de la etapa (a) después de la separación del óxido de propileno comprende por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y por lo menos un compuesto carbonilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en donde el compuesto carbonilo es un aldehído o una cetona.

Preferiblemente, la mezcla (Ma) comprende de 0.001 a 0.5 % en peso, más preferiblemente de 0.01 a 0.5 % en peso y más preferiblemente de 0.1 a 0.5 % en peso de al menos un ácido carboxílico, en donde los rangos en porcentaje en peso dados se refieren a la suma de los ácidos carboxílicos que tienen 1 a 3 átomos de carbono contenidos en (Ma). Ejemplos específicos son ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. Así, (Ma) puede contener ácido fórmico o ácido acético o ácido propiónico o ácido fórmico y ácido acético o ácido fórmico y ácido propiónico o ácido acético y ácido propiónico o ácido fórmico y ácido acético y ácido propiónico.

Preferiblemente, la mezcla (Ma) comprende de 0.01 a 0.2 % en peso, más preferiblemente de 0.03 a 0.15 % en peso y más preferiblemente de 0.05 a 0.1 % en peso de al menos un compuesto carbonilo, en donde los rango en porcentaje en peso dados se refieren a la suma de los compuestos carbonilo que tienen 1 a 3 átomos de carbono contenidos en (Ma). Ejemplos específicos son formaldehído, acetaldehído y propionaldehído. Así, (Ma) puede contener formaldehído o acetaldehído o propionaldehído o formaldehído y acetaldehído o formaldehído y propionaldehído o acetaldehído y propionaldehído o formaldehído y acetaldehído y propionaldehído.

Sin esperar estar vinculado por cualquier teoría, se considera que al menos un ácido carboxílico y/o por lo menos un compuesto carbonilo puede resultar como el subproducto de la reacción de epoxidación y/o como productos de las reacciones de productos laterales o subproductos de la reacción de epoxidación, en la reacción de epoxidación en sí misma y/o durante el trabajo de la mezcla de reacción que resulta de la reacción de epoxidación, por ejemplo durante la separación del propeno que no reacciona en la etapa (ii) y/o durante la separación del propeno antes de la separación del óxido de propileno y/o durante la separación del óxido de propileno. Debido a que el proceso se lleva a cabo como proceso integrado, es decir por lo menos un compuesto, a saber por lo menos metanol, se separa durante el trabajo y se vuelve a hacer circular dentro del proceso, al menos un ácido carboxílico y/o por lo menos un compuesto carbonilo puede resultar de cualquier otra etapa de trabajo que se lleva a cabo después de la etapa (b) y se puede volver a hacer circular dentro del proceso como contaminantes del compuesto recirculado, tal como metanol.

45 Etapa (b)

De acuerdo con la etapa (b) del proceso de la invención, al menos un ácido carboxílico comprendido en (Ma) es por lo menos parcialmente neutralizado al agregar una base a mezclar (Ma) para obtener una mezcla (Mb).

No existen restricciones específicas para las cuales la base o cuya mezcla de bases se utiliza para neutralizar por lo menos parcialmente al menos un ácido carboxílico. Particularmente preferiblemente, la base no contiene un grupo NH_2 . Se prefieren bases que contienen iones de metal alcali tal como litio, sodio, potasio o cesio o iones de metal alcalinotérreo tal como magnesio, calcio o bario. Especialmente se prefieren bases que contienen iones de metal alcali, más preferiblemente litio o sodio o potasio o bario o una mezcla de dos, tres o cuatro de estos iones de metal alcali.

Mientras que no existan restricciones específicas de cómo estas bases se introducen dentro de (Ma), se prefiere introducirlas como una solución acuosa.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), una solución alcalina acuosa se agrega como base.

5 Preferiblemente, la base comprende, como anión, iones de carbonato, iones de hidrogen carbonato, o una mezcla de dos o más de estas especies. Así, it se prefiere emplear carbonatos álcali o alcalinotérreos y/o hidrogen carbonatos álcali o alcalinotérreos y/o hidróxidos álcali o alcalinotérreos o la mezclas de dos o más de los mismos. Se prefiere adicionalmente utilizar iones de hidróxido, especialmente preferiblemente solución que comprende iones de hidróxido.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), una solución acuosa que comprende iones de hidróxido se agrega como base.

10 Aún más preferiblemente, los hidróxidos alcalinotérreos y todavía más preferiblemente hidróxido de sodio. En cada caso, se prefiere especialmente emplear el compuesto álcali o alcalinotérreo como una solución acuosa.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde en (b), una solución alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido se agrega como base.

15 Mientras que es posible llevar a cabo la etapa (b) del proceso de la invención en la presencia de un catalizador de descomposición, se prefiere particularmente agregar la base en la ausencia de un catalizador de descomposición, especialmente en la ausencia de un catalizador de descomposición que comprende un metal grupo VIII o un óxido de los mismos.

20 La concentración de la solución acuosa empleada en la etapa (b) con base en iones de hidróxido está preferiblemente en el rango de 0.25 a 25 mol/l, más preferiblemente de 1 a 17 mol/l y todavía más preferiblemente de 6 a 11 mol/l.

De acuerdo con la etapa (b), al menos un ácido carboxílico se neutraliza por lo menos parcialmente. Por lo tanto, se prefiere introducir la solución acuosa que comprende iones de hidróxido en una cantidad de tal manera que la relación molar de iones de hidróxido introducidos en (b) que se relacionan con el ácido carboxílico comprendido en (Ma) es de 0.1 a 10, más preferiblemente de 0.5 a 5 y todavía más preferiblemente de 1 a 2.

25 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde la relación molar de iones de hidróxido introducidos en (b) que se relacionan con ácido carboxílico comprendido en (Ma) es de 0.1 a 10.

30 La adición de la base de acuerdo con la etapa (b) del proceso se puede llevar a cabo en un recipiente separado adecuado o reactor en forma continua y/o discontinua. También es posible agregar la base a la corriente que se carga dentro de la etapa (c) al cargar simplemente la base y la corriente a través de un mezclador estático dentro de la etapa (c). Más aún, es posible cargar la corriente a ser tratada con la base con la por lo menos una columna de destilación utilizada en la etapa (c) e introducir de forma adecuada la base como carga separada dentro de esta columna de destilación. También es posible una combinación de estos métodos ya que, por ejemplo, una porción de la base se carga como corriente separada dentro de la por lo menos una columna de destilación de la etapa (c) y otra porción de la base se carga junto con la corriente a través de un mezclador estático dentro de la etapa (c).

Preferiblemente, el pH de la corriente a la que se ha agregado la base y que se separa mediante destilación de acuerdo con la etapa (c), está en el rango de más de 7 y menos 10, más preferiblemente de 8 a 9.

Etapa (c)

40 De acuerdo con la etapa (c) de la presente invención, el metanol se separa mediante destilación de la mezcla (Mb) que resulta de agregar la base a mezclar (Ma). Más preferiblemente, el metanol se separa del agua. Todavía más preferiblemente, el metanol se separa adicionalmente de por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada mediante destilación en la etapa (c). Ejemplos específicos de tales compuestos son compuestos carbonilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono contenidos en (Ma) tal como formaldehído, acetaldehído o propionaldehído, que incluyen azeotropos de estos compuestos con metanol o con agua o con metanol y agua. Otros ejemplos de tales compuestos son compuestos de acetal tal como formaldehído dimetilacetal, acetaldehído dimetilacetal, propionaldehído dimetilacetal o 4-metil-1,3-dioxolano que incluyen azeotropos de estos compuestos con metanol o con agua o con metanol y agua.

50 Sin esperar estar vinculado a ninguna teoría, se considera que estos compuestos de acetal se forman como subproductos primarios, secundarios o subproductos mayores de la reacción de epoxidación durante la etapa (a) y/o se forman durante una o más etapas de trabajo antes de la etapa (c) y/o se forman durante una o más etapas de

trabajo después de la etapa (c) y se vuelven a hacer circular dentro del proceso junto con metanol recirculado dentro de la etapa (a) de acuerdo con la etapa (d),

5 Se puede desarrollar separación del metanol mediante destilación en una, dos, tres, cuatro o más columnas de destilación. Mientras que es principalmente posible separar el metanol en una columna, se prefiere emplear por lo menos dos columnas tal como dos, tres, o cuatro columnas.

De acuerdo con una primera alternativa, el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, mediante destilación utilizando una columna de destilación.

10 De acuerdo con una segunda alternativa, al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua se separa de la mezcla (Mb) en una etapa (c1). Luego, el agua se separa del metanol en una etapa (c2). Mientras que no existan restricciones específicas como los métodos de separación respectivos, se prefiere la separación destilativa.

15 Preferiblemente, de acuerdo con la segunda alternativa, el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, al

20 (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua;

(c2) separar el metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 90 % en peso de agua.

25 En este caso, la destilación de acuerdo con (c1) se desarrolla preferiblemente en una presión de de 0.5 a 5 bar, más preferiblemente de 0.5 a 2 bar y todavía más preferiblemente de 0.8 a 1.5 bar, la columna de destilación utilizada tiene preferiblemente de 10 a 60, más preferiblemente de 15 a 40 placas teóricas.

30 La destilación de acuerdo con (c2) se desarrolla preferiblemente en una presión de de 1 a 15 bar, más preferiblemente de 3 a 14 bar y todavía más preferiblemente de 5 a 12 bar, la columna de destilación utilizada tiene preferiblemente de 5 a 80, más preferiblemente de 10 a 60 y todavía más preferiblemente de 20 a 50 placas teóricas. La mezcla (Mc2i) obtenida en la parte superior de la columna se denomina aquí como corriente superior (Td).

35 Preferiblemente, la mezcla (Mb1) obtenida de acuerdo con la segunda alternativa comprende de 40 a 85 % en peso, más preferiblemente de 60 a 80 % en peso de metanol, preferiblemente de 10 a 55 % en peso, más preferiblemente de 15 a 30 % en peso de agua y preferiblemente en más de 0.1 % en peso, más preferiblemente en más de 0.01 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua.

40 Preferiblemente, la mezcla (Mc2i) obtenida de acuerdo con la segunda alternativa comprende de 85 a 99.5 % en peso, más preferiblemente de 90 a 99 % en peso de metanol, preferiblemente de 0.1 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0.5 a 5 % en peso de agua y preferiblemente menos de 150 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua.

La mezcla (Mb2) obtenida de acuerdo con la segunda alternativa que contiene esencialmente la cantidad completa de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua que se ha contenido en la mezcla (Mb) se puede someter por lo menos parcialmente a una o más etapas de separación adecuadas y/o se carga por lo menos parcialmente a por lo menos una unidad de recuperación de energía.

45 La separación destilativa en (c1) y/o (c2) también se puede desarrollar en dos, tres o más columnas en donde las presiones bajo las cuales se lleva a cabo la destilación en cada columna utilizada en (c1) y/o (c2) pueden ser iguales o diferentes.

50 De acuerdo con una tercera alternativa, al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua se separa de la mezcla (Mb) junto con el metanol en una etapa (c1). Luego, el metanol se separa de por lo menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua en una etapa (c2).

Mientras que no existan restricciones específicas como los métodos de separación respectiva, se prefiere la separación destilativa.

5 Preferiblemente, de acuerdo con la tercera alternativa, el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición más baja que el metanol y menor que el agua en una presión dada, al

10 (c1) separar el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y en más de 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende por lo menos 90 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua y en más de % en peso de metanol

(c2) separar metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua.

15 En este caso, la destilación de acuerdo con (c1) se desarrolla preferiblemente en una presión de 1 a 15 bar, más preferiblemente de 3 a 14 bar y todavía más preferiblemente de 5 a 12 bar, la columna de destilación utilizada tiene preferiblemente de 10 a 60, más preferiblemente de 20 a 50 placas teóricas.

20 La destilación de acuerdo con (c2) se desarrolla preferiblemente en una presión de de 0.5 a 5 bar, más preferiblemente de 0.6 a 2 bar y todavía más preferiblemente de 0.8 a 1.5 bar, la columna de destilación utilizada tiene preferiblemente de 10 a 60, más preferiblemente de 15 a 40 y todavía más preferiblemente de 15 a 30 placas teóricas.

25 Preferiblemente, la mezcla (Mb1) obtenida de acuerdo con la tercera alternativa comprende de 85 a 99.5 % en peso, más preferiblemente de 90 a 99.5 % en peso de metanol, preferiblemente de 0.1 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0.5 a 5 % en peso de agua y preferiblemente de 0.005 a 1 % en peso, más preferiblemente de 0.01 a 0.5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua.

Preferiblemente, la mezcla (Mc2i) obtenida de acuerdo con la tercera alternativa comprende de 85 a 99.5 % en peso, más preferiblemente de 90 a 99 % en peso de metanol, preferiblemente de 0.1 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0.5 a 5 % en peso de agua y preferiblemente menos de 150 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua.

30 La mezcla (Mb2) obtenida de acuerdo con la tercera alternativa que contiene esencialmente la cantidad completa de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua que se ha contenido en la mezcla (Mb) se puede someter por lo menos parcialmente a una o más etapas de separación adecuadas y/o se carga por lo menos parcialmente a por lo menos una unidad de recuperación de energía.

35 La separación destilativa en (c1) y/o (c2) también se puede desarrollar en dos, tres o más columnas en donde las presiones bajo las cuales se lleva a cabo la destilación en cada columna utilizada en (c1) y/o (c2) pueden ser iguales o diferentes.

Etapa (d)

40 A partir de la etapa (c), se obtiene una corriente de metanol que resulta de la separación del agua y al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua. De acuerdo con la presente invención, esta corriente de metanol tiene un contenido con respecto a los compuestos carbonilo que es 200 ppm o menos. Preferiblemente, las mezclas (Mc2i) comprenden 150 ppm o menos, todavía más preferiblemente 100 ppm o menos tal como de 10 a 100 ppm de este por lo menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua. Más preferiblemente, las mezclas (Mc2i) comprenden por lo menos 90 % en peso, más preferiblemente 95 % en peso de metanol y todavía más preferiblemente por lo menos 97 % en peso de metanol. La mezcla (Mc2i) luego se vuelve a hacer circular como disolvente dentro de la etapa (a) del proceso, preferiblemente como disolvente dentro de la etapa (i) y/o etapa (iii) en donde se epoxidiza el propeno con peróxido de hidrógeno.

50 Mientras que no se espera estar vinculado por ninguna teoría, se considera que agregar la base en la etapa (b) conduce a por lo menos la neutralización parcial de los ácidos carboxílicos, cuya neutralización a su vez evita por lo menos parcialmente la formación de los compuestos de acetal y/o de los compuestos de éster, tal como formaldehído dimetilacetal, acetaldehído dimetilacetal, propionaldehído dimetilacetal o 4- metil-1,3-dioxolano, en las etapas de trabajo de metanol y así evita la concentración de estos compuestos de acetal que tienen un valor muy alto en la corriente de metanol que se vuelve a hacer circular dentro de la etapa (a). Adicionalmente, se considera

que esto permite llevar a cabo fácilmente la separación de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y menor que el agua tal como compuestos carbonilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, especialmente preferiblemente acetaldehído.

5 La mezcla (Ma) que se obtiene a partir de la etapa (a) del proceso de la presente invención puede comprender adicionalmente otros subproductos primarios y/o secundarios y/o subproductos mayores del proceso de epoxidación. Específicamente, se pueden mencionar los compuestos que comprenden por lo menos un grupo hidroperoxi, es decir un grupo -O-O-H. Más específicamente, los compuestos a ser mencionados que contienen por lo menos un grupo hidroxil y por lo menos un grupo hidroperoxi en donde el término "grupo hidroxil" se refiere a un grupo hidroxil que no es una porción del grupo hidroperoxi. Más preferiblemente, la mezcla (Ma) obtenida de la etapa (a) 10 comprende 2-hidroperoxipropanol-1, 1-hidroperoxipropanol- 2 o una mezcla de 2-hidroperoxi-propanol-1 y 1-hidroperoxipropanol-2.

De acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, una mezcla (Ma) obtenida de la etapa (a), que comprende un compuesto que contiene por lo menos un grupo hidroperoxi, más preferiblemente por lo menos un grupo hidroperoxi y por lo menos un grupo hidroxil, y todavía más preferiblemente 2- 15 hidroperoxipropanol-1, 1-hidroperoxipropanol- 2 o una mezcla de 2-hidroperoxi-propanol- 1 y 1-hidroperoxipropanol- 2, se somete a una etapa de reducción adecuada antes de la etapa (b) del proceso de la invención en donde el compuesto que comprenden por lo menos un grupo hidroperoxi se reducen para dar el compuesto de alcohol respectivo, por ejemplo propanodiol.

Otro compuesto que se puede contener en la mezcla (Ma) y que se puede someter a reducción para dar el compuesto de alcohol respectivo es hidroxil acetona, $H_3C-CO-CH_2OH$. Se considera que la hidroxil acetona es un subproducto primario y/o secundario y/o subproducto mayor del proceso de epoxidación o una etapa de trabajo posterior. Preferiblemente, se reduce la hidroxil acetona para dar propanodiol.

Entre otros, a ser mencionados como agentes de reducción adecuados, los compuestos de fósforo (III) tal como PCl_3 , fosfinas (por ejemplo trifenilfosfina, tributilfosfina), ácido fosforoso o sus sales o hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2), 25 compuestos de azufre (II), por ejemplo H_2S o sus sales, polisulfidas de sodio (Na_2S_x , $x > 1$), dimetil sulfuro, tetrahidrotiofeno, bis(hidroxietil)sulfuro o tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$), o compuestos de azufre (IV), por ejemplo ácido sulfúrico (H_2SO_4) y sus sales, bisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$) o óxido S tiourea, o nitruros, por ejemplo nitruro de sodio o nitruro isoamilo, o compuestos α -hidroxicarbonilo, por ejemplo hidroxilacetona, dihidroxilacetona, 2-hidroxilciclopentanona (glutaroina), 2- hidroxilciclohexanona (adipoína), glucosa y otros azúcares reducibles, o 30 enediones, por ejemplo ácido ascórbico, o compuestos que contienen un enlace B-H, por ejemplo borohidruro de sodio o cianoborohidruro de sodio. De acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención, los agentes de reducción utilizados para la etapa de reducción no contienen ácido sulfúrico, hidrogen sulfito de sodio, sulfito de sodio, metabisulfito de sodio, borohidruro de sodio, borohidruro de potasio y combinaciones adecuadas o sus mezclas.

35 En el proceso de la presente invención, se da particular preferencia a reducir la mezcla (Ma) obtenida de la etapa (a) mediante hidrogenación catalítica utilizando un compuesto adecuado que permite la hidrogenación de la mezcla (Ma), es decir al menos compuesto que comprende por lo menos un grupo hidroperoxi contenido en (Ma). Un ejemplo de tal un compuesto adecuado es hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación adecuado.

40 Preferiblemente, para los propósitos de la presente invención, la hidrogenación catalítica es así la reacción de un producto que contiene hidroperoxialcohol, la mezcla con hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación adecuado.

Así, la presente invención también proporciona un proceso como se describió anteriormente, en donde antes de (b), la mezcla (Ma) se somete a hidrogenación catalítica.

45 El catalizador de hidrogenación en cuestión puede ser homogéneo o heterogéneo. Para los propósitos de la presente invención, la hidrogenación catalítica se lleva a cabo preferiblemente en la presencia de un catalizador heterogéneo.

El catalizador de hidrogenación comprende por lo menos un metal activo del grupo VIIIb, VIII, la o Ib de la Tabla Periódica de los Elementos, individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos.

50 En el proceso de la presente invención, se hace uso de paladio (Pd), platino (Pt), rodio (Rh), rutenio (Ru), iridio (Ir), osmio (Os), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) y cobre (Cu), preferiblemente Pd, Pt, Rh, Ru y Ir. De acuerdo con especialmente las realizaciones preferidas de la presente invención, Ru no se utiliza como metal activo. Aún más preferido es el uso de Pd. En el caso que el Pd se utilice como material activo, el catalizador puede contener adicionalmente Ag.

- 5 Por lo tanto, la presente invención también proporciona un proceso como se describió anteriormente, en donde el catalizador de hidrogenación empleado para la hidrogenación catalítica comprende un metal catalíticamente activo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir, Os y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente un proceso como se describió anteriormente, en donde el catalizador de hidrogenación empleado consiste esencialmente de Pd con respecto al metal catalíticamente activo.
- 10 Los metales catalíticamente activos se pueden utilizar en forma de polvo. El polvo de metal activo se puede preparar mediante varios métodos. Los métodos acostumbrados son, por ejemplo, la descomposición térmica de las sales de metal activas, la reducción de las soluciones de sal de metal activa acuosa o no acuosa utilizando, por ejemplo, hidrazina, formaldehído, hidrógeno u otros agentes de reducción. Los polvos de metal activos pueden comprender un metal activo o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 15 Los cuerpos de metal activo también se pueden utilizar para hidrogenación. En este caso, láminas, cables, mallas (que se pueden preparar mediante tejido y anudado), gránulos y polvos cristalinos producidos de un metal activo o una mezcla de dos o más de los mismos se emplean preferiblemente.
- Adicionalmente, también es posible utilizar los óxidos de metal activo, por ejemplo como suspensiones que comprenden un metal activo o una mezcla de dos o más de los mismos, para la hidrogenación catalítica.
- 20 En el proceso de la presente invención, se da preferencia a utilizar catalizadores de hidrogenación que comprenden un compuesto de un metal activo o una mezcla de dos o más de los mismos y por lo menos un material de soporte.
- El contenido de metal activo está, si el metal activo se selecciona del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir y Os, generalmente en el rango de 0.01 a 10% en peso. Si está presente un metal activo seleccionado del grupo que consiste de Fe, Co, Ni y Cu, el contenido está generalmente en el rango de 1 a 80% en peso.
- 25 Los materiales de soporte que se pueden utilizar son todos los materiales que se conocen para este propósito por aquellos expertos en la técnica y que tienen suficiente estabilidad térmica y química para el uso respectivo. Ejemplos son óxidos porosos tal como óxido de aluminio, dióxido de sílice, aluminosilicatos, zeolitas, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de cromo, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxidos de tierras raras, y también carbón activado o las mezclas de dos o más de los compuestos mencionados. Adicionalmente, también se pueden utilizar todos los tipos de materiales de soporte descritos en la EP 0 827 944 A1.
- Los compuestos que se pueden producir de un metal activo o una mezcla de dos o más de los mismos y por lo menos un soporte, conocido como catalizadores de soporte, se puede producir mediante cualquier método conocido por aquellos expertos en la técnica.
- 30 Por ejemplo, tales catalizadores de soporte son generalmente obtenibles al impregnar el soporte o los soportes con una solución del metal activo o la mezcla de dos o más de los mismos; en el caso de una pluralidad de los metales activos, estos se pueden agregar simultáneamente o en sucesión. Es posible impregnar el soporte completamente o solo parcialmente con tal una solución.
- 35 Por supuesto, también es posible rociar la solución respectiva de los metales activos apropiados en el soporte mediante los métodos conocidos per se o para aplicar los metales activos al soporte mediante deposición de vapor o mediante deposición electroquímica. La aplicación del metal activo o una mezcla de dos o más de los mismos también se puede llevar a cabo en la forma descrita en la EP 0 827 944 A1.
- En ambos métodos, la carga de metal alcali deseada del soporte se establece por medio de la concentración de la solución de metal activo seleccionada en cada caso.
- 40 En los precursores de catalizador producidos en esta forma, el metal activo o la mezcla de dos o más de los mismos se puede distribuir uniformemente sobre el radio o puede estar presente en alta concentración en una carcasa. En el actual caso, una carcasa es una región radial externa del precursor del catalizador (soporte) en el que está presente el metal activo en una concentración mayor que en las otras regiones del precursor de catalizador (soporte).
- 45 La impregnación o rociado se puede seguir generalmente por etapas adicionales tal como una etapa de secado y/o de tratamiento de calor y también una etapa de calcinación.
- 50 Los catalizadores de soporte también se pueden obtener generalmente al precipitar por lo menos un precursor del metal activo en la presencia de por lo menos un material de soporte adecuado por medio de un agente de reducción o alcali. Los precursores de catalizador obtenidos en esta forma luego se puede traer en una forma adecuada para la aplicación respectiva, por ejemplo extrudidos o glóbulos presionados. Esto también se puede seguir generalmente mediante las etapas adicionales mencionadas anteriormente tal como secado, tratamiento con calor y calcinación.

Como precursores de los metales activos, es en principio posiblemente utilizar todos los compuestos de metal activo solubles en agua, por ejemplo sales fácilmente solubles en agua o complejos de los metales activos, por ejemplo nitratos, nitrosil nitratos, cloruros, acetatos, formatos y sulfatos y también clorometalatos.

5 El secado de los precursores de catalizador se puede llevar a cabo mediante todos los métodos de secado conocidos por aquellos expertos en la técnica. Para los propósitos de la presente invención, el proceso de secado se lleva a cabo preferiblemente de 80 a 150 °C, particularmente preferiblemente de 80 a 120 °C.

10 La calcinación de los precursores de catalizador se puede llevar a cabo en cualquier forma conocida por aquellos expertos en la técnica. Para los propósitos de la presente invención, los precursores de catalizador obtenidos se exponen preferiblemente a una corriente de gas que comprende aire o nitrógeno de 150 a 500 °C, particularmente preferiblemente de 200 a 450 °C.

En general, el proceso de calcinación se puede seguir mediante la activación de los precursores de catalizador obtenidos en esta forma.

15 La activación se puede llevar a cabo mediante todos los métodos conocidos para este propósito por aquellos expertos en la técnica en el que los precursores de catalizador se exponen a una atmósfera de reducción, por ejemplo una atmósfera que contiene hidrógeno a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

20 Para los propósitos de la presente invención, los precursores de catalizador preferidos que comprenden un metal activo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir y Os se puede tratar con hidrógeno de 80 a 250 °C, preferiblemente de 80 a 180 °C. Los precursores de catalizador que comprenden un metal activo seleccionado del grupo que consiste de Fe, Co, Ni y Cu se tratan preferiblemente con hidrógeno de 150 a 500 °C, particularmente preferiblemente de 200 a 450 °C.

La duración del tratamiento con hidrógeno a temperatura ambiente o temperaturas elevadas depende de la concentración del metal activo o la mezcla de dos o más de los mismos.

25 Para los propósitos de la presente invención, la duración del tratamiento es preferiblemente de 0.5 a 24 horas, particularmente preferiblemente de 1 a 5 horas, en el caso preferido de los precursores de catalizador que comprenden un metal activo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir y Os. En el caso de los precursores de catalizador que comprenden un metal activo seleccionado del grupo que consiste de Fe, Co, Ni y Cu, la duración del tratamiento es preferiblemente de 12 a 120 horas, particularmente preferiblemente de 24 a 72 horas.

La velocidad de espacio del hidrógeno en la activación que se lleva a cabo para los propósitos de la presente invención es generalmente de 1 a 100 l kg⁻¹ de catalizador h⁻¹, pero preferiblemente de 10 a 50 l kg⁻¹ de catalizador⁻¹.

30 Los catalizadores de hidrogenación preparados en la forma descrita anteriormente hacen posible llevar a cabo las hidrogenaciones mediante cualquier método conocido por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo en la fase líquida, en un lecho fijo o en suspensión y en el modo de flujo ascendente o en modo de flujo descendente. Sin embargo, la hidrogenación en el proceso de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente en un lecho fijo.

35 Dependiendo de las características específicas del catalizador que se utiliza como catalizador de lecho fijo, puede ser necesario utilizar por lo menos un compuesto inerte adicional con el fin de mantener el catalizador, por ejemplo el catalizador en la forma de cuerpos formados tal como extrudidos o similares, en estado de lecho fijo. Así, por lo menos una capa de los cuerpos formados que consiste o que consiste esencialmente de al menos un compuesto inerte se puede disponer por debajo o por encima o por debajo y por encima de una capa de catalizador de tal formación, por ejemplo, una estructura intercalada. Este concepto también se puede aplicar a reactores dispuestos horizontalmente. En este contexto, el término "compuesto inerte" se relaciona con un compuesto que no participa en la reacción o las reacciones llevadas a cabo en el reactor en el que se emplea el compuesto inerte. Para la reacción de epoxidación actual, los compuestos inertes preferidos son, por ejemplo, esteatita, alfa-alúmina de alta exposición al fuego, carburos, siliciuros, nitruros, óxidos, fosfatos, cerámicas, cristales no ácidos, metales adecuados tal como aceros de los tipos 1.4306, 1.4307, 1.4541, 1.4571 o materiales comparables. Se pueden utilizar compuestos inertes en por lo menos uno de los reactores utilizados en (i) y/o (iii).

40

45

Los rangos de presión y temperatura en la hidrogenación se seleccionan como una función de la sustancia o la mezcla a ser hidrogenada. En el proceso de la presente invención, la hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente en un rango de presión de 1 a 100 barabs, particularmente preferiblemente de 1 a 10 barabs, y preferiblemente a temperaturas en el rango de 0 a 180°C, más preferiblemente de 25 a 120°C, en particular de 65 a 85°C.

50 La presión parcial del hidrógeno durante hidrogenación está preferiblemente en el rango de más de 1 a 25 bar, preferiblemente de más de 1 a 20 bar, tal como de 2 a 20 bar o preferiblemente de 3 a 20 bar, y más preferiblemente de 2 a 15 bar y todavía más preferiblemente de 3 a 13 bar.

Por lo tanto, la presente invención también proporciona un proceso como se describió anteriormente, en donde la hidrogenación catalítica se lleva a cabo en una temperatura de 65 a 85 °C y en una presión parcial de hidrógeno de 3 a 20 bar.

5 Por lo tanto, la presente invención también proporciona un proceso como se describió anteriormente, en donde la hidrogenación catalítica se lleva a cabo en una temperatura de 65 a 85 °C y en una presión parcial de hidrógeno de 3 a 13 bar.

En una hidrogenación llevada a cabo en un lecho fijo, el tiempo de residencia del líquido es de 1 segundo (s) a 1 hora (h), preferiblemente de 10 s a 20 minutos (min), en particular de 30 s a 5 min.

10 De acuerdo con lo anterior, el catalizador utilizado en la hidrogenación catalítica de una mezcla de producto que contiene α -hidroperoxialcohol formada en la epoxidación de acuerdo con la presente invención se selecciona del grupo que consiste de catalizadores heterogéneos que comprenden Ru, Ni, Pd, Pt, individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos, como metal activo en un material de soporte adecuado.

15 Se da preferencia a utilizar los catalizadores de soporte que se producen por uno de los métodos descritos anteriormente y se utilizan para la hidrogenación de la mezcla que contiene hidroperoxialcohol- (Ma), más preferiblemente para la hidrogenación de la mezcla (Ma) que comprende 2- hidroperoxipropanol-1,1- hidroperoxipropanol-2 o una mezcla de 2-hidroperoxi-propanol-1 y 1-hidroperoxipropanol- 2. Adicionalmente o alternativamente, (Ma) puede contener hidrox acetona.

20 Así, la presente invención también proporciona un proceso como se describió anteriormente en donde la mezcla (Ma) comprende adicionalmente 2-hidroperoxipropanol-1,1-hidroperoxipropanol- 2 o una mezcla de 2-hidroperoxi-propanol- 1 y 1-hidroperoxipropanol-2 y/o hidrox acetona, y en donde antes de (b), la mezcla (Ma) se somete a una hidrogenación catalítica para dar una mezcla que comprende 1,2-dihidroxiopropano.

La mezcla que se obtiene de la etapa (a) y que luego se somete a hidrogenación catalítica se somete posteriormente a las etapas (b) del proceso de la presente invención. Así, de acuerdo con las realizaciones preferidas del proceso de la invención, las mezclas que comprenden 1,2-dihidroxiopropano se cargan en la etapa de separación (c).

25 De acuerdo con una primera alternativa del proceso de la invención descrito anteriormente, de acuerdo con el que metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, mediante destilación utilizando una columna de destilación, el 1,2-dihidroxiopropano se separa junto con el metanol de la mezcla (Mb). La mezcla resultante que es esencialmente libre de al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua se puede someter a etapas de purificación adicionales en donde, por ejemplo, el metanol se separa de al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua.

30

De acuerdo con una segunda alternativa del proceso de la invención descrito anteriormente, de acuerdo con el cual el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, al

35

(c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua;

40

(c2) separar el metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 90 % en peso de agua,

45 el 1,2-dihidroxiopropano que está adicionalmente contenido en (Mb), se separa junto con el metanol y agua y se contiene esencialmente completamente en (Mb1). Después de la etapa (c2), el 1,2-dihidroxiopropano se contienen esencialmente completamente en la mezcla (Mc2ii). Preferiblemente, la mezcla (Mc2ii) comprende de 0.1 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0.5 a 2 % en peso de 1,2-dihidroxiopropano.

50 De acuerdo con una tercera alternativa del proceso de la invención descrito anteriormente, de acuerdo con el cual el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, al

5 (c1) separar el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende por lo menos 90 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua y en más de % en peso de metanol

(c2) separar el metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua,

10 1,2-dihidroxiopropano que es adicionalmente contenido en (Mb), se separa junto con el agua en la etapa (c1) y se contiene esencialmente completamente en (Mb2). Preferiblemente, la mezcla (Mb2) comprende de 0.1 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0.5 a 3 % en peso de 1,2-dihidroxiopropano.

15 De acuerdo con realizaciones más preferidas, el 1,2-dihidroxiopropano se separa adicionalmente de las mezclas (Mb2) o (Mc2ii) y se obtiene como producto valioso para uso adicional. Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente en donde en (c), el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, al

20 (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua;

25 (c2) separar el metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 90 % en peso de agua y 4,2-dihidroxiopropano,

dicho proceso comprende adicionalmente

(e) separar 1,2-dihidroxiopropano de la mezcla (Mc2ii).

30 La separación de acuerdo con la etapa (e) del proceso de la invención se puede llevar a cabo mediante cualquier método adecuado, por ejemplo mediante destilación, extracción o permeación de membrana. Los glicoles que se han separado tienen una variedad de usos. Por ejemplo, ellos se pueden utilizar como materiales de partida para la síntesis en la industria de plásticos o para la síntesis de los compuestos de ocurrencia natural y también generalmente como disolventes en grandes áreas de la industria. La presente invención por lo tanto también proporciona el uso de los glicoles separados como productos útiles adicionales en el proceso de la presente invención para aplicaciones adicionales en todos los campos conocidos por aquellos expertos en la técnica.

40 En el caso que se desactive el catalizador utilizado para hidrogenación de acuerdo con la presente invención, este se puede reemplazar mediante el catalizador frescamente preparado. Preferiblemente, el catalizador desactivado se regenera de forma adecuada por lo menos parcialmente. Si la hidrogenación se lleva a cabo continuamente, que se prefiere, la reacción se puede detener en el reactor una vez se desactiva el catalizador y sin o sin esencialmente la interrupción continúa en por lo menos un reactor paralelo o mediante derivación durante un periodo corto. Si el catalizador se utiliza en modo de suspensión, el catalizador desactivado se separa de forma adecuada y se regenera externamente de forma adecuada. Si el catalizador se utiliza en modo de lecho fijo, este se puede separa de forma adecuada y se puede regenerar externamente de forma adecuada. Preferiblemente, un catalizador desactivado que se utiliza en modo de lecho fijo se regenera en el reactor en donde se lleva a cabo la reacción de hidrogenación.

45 Por lo tanto, de acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método que permite la regeneración del catalizador utilizado para la hidrogenación catalítica como se describió anteriormente. Tal regeneración se lleva a cabo preferiblemente si se desactiva el catalizador en un grado indeseado, es decir si este exhibe 90 % o menos, preferiblemente 80 % o menos o más preferiblemente 70 % o menos de su desempeño original. El término "regeneración" como se utiliza en el contexto de la presente invención se relaciona como un proceso que permite mejorar el desempeño del catalizador comparado con el catalizador en su estado desactivado.

50 De acuerdo con una primera realización, el catalizador de hidrogenación desactivado se regenera mediante tratamiento con por lo menos un disolvente adecuado. El tratamiento con el disolvente se lleva a cabo de forma

adecuada a temperaturas ambiente o mayores, preferiblemente en una temperatura de 60 a 250 °C, más preferiblemente de 80 a 200 °C. Así, la presente invención proporciona un proceso como se describió anteriormente, en donde el catalizador empleado para la hidrogenación catalítica se regenera por lo menos parcialmente mediante tratamiento con por lo menos un disolvente adecuado.

5 De acuerdo con realizaciones aún más preferidas, el disolvente utilizado para propósitos de regeneración se selecciona de los disolventes utilizados en el actual proceso de epoxidación como materiales de partida, disolventes, productos o subproductos. Entre otro, las soluciones de peróxido de hidrógeno, por ejemplo las soluciones de peróxido de hidrógeno acuoso, opcionalmente que contiene, por ejemplo metanol, o metanol, por ejemplo como solución metanólica acuosa, óxido de propileno, por ejemplo como solución de óxido de propileno acuosa, opcionalmente adicionalmente que contiene metanol, propilenglicol, por ejemplo 1,2-dihidroxiopropano, opcionalmente adicionalmente que contiene metanol y/o agua, metoxipropanol, o la mezclas de dos o más de estos compuestos y/o las soluciones a ser mencionadas por vía de ejemplo.

10 Por lo tanto, las mezclas preferidas que se pueden emplear como disolventes adecuados para la regeneración de los catalizadores de hidrogenación son, por ejemplo, las mezclas obtenidas de las etapas (c) y (d) y/o (e) del actual proceso, tal como las mezclas (Mb1), (Mb2), (Mc2i) y/o (Mc2ii).

15 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente en donde al menos un disolvente adecuado para la regeneración del catalizador de hidrogenación se selecciona del grupo que consiste de peróxido de hidrógeno, metanol, agua, óxido de propileno, propilenglicol, metoxipropanol y la mezclas de dos o más de estos compuestos.

20 De acuerdo con una segunda realización, el catalizador de hidrogenación desactivado se regenera mediante tratamiento a temperatura elevada comparado con temperatura ambiente en la presencia de un gas que comprende oxígeno. Preferiblemente, antes de este tratamiento, el catalizador desactivado se seca en una temperatura menor que la temperatura del tratamiento para la regeneración.

25 Preferiblemente, el catalizador desactivado se seca en una temperatura de temperatura ambiente a 200 °C, más preferiblemente de 30 a 150 °C y más preferiblemente de 50 a 120 °C, durante un tiempo de preferiblemente de 1 a 48 h, más preferiblemente de 6 a 24 h. El secado se lleva a cabo preferiblemente bajo una atmósfera preferiblemente que comprende de 1 a 10 vol.-%, más preferiblemente de 2 a 8 vol.-% de oxígeno.

30 Preferiblemente, el catalizador de secado luego se trata en una temperatura de temperatura ambiente a 400 °C, más preferiblemente de 100 a 350 °C y más preferiblemente de 250 a 350 °C, durante un tiempo de preferiblemente de 1 a 12 h, más preferiblemente de 2 a 8 h. La atmósfera bajo la cual se lleva a cabo el tratamiento comprende preferiblemente de 1 a 10 vol.-%, más preferiblemente de 2 a 8 vol.-% de oxígeno.

Después de tratamiento, el catalizador se enfría de forma adecuada a temperatura ambiente y se reutiliza en el proceso de la presente invención.

35 En el contexto de la presente invención, también es posible combinar ambas realizaciones de regeneración, es decir para tratar el catalizador desactivado con por lo menos un disolvente adecuado y tratar posteriormente el catalizador así tratado a temperatura elevada. También es posible tratar el catalizador desactivado a temperatura elevada y tratar posteriormente el catalizador así tratado con por lo menos un disolvente adecuado.

40 Para los métodos de regeneración descritos anteriormente, la regeneración se puede llevar a cabo en el aparato en el que la hidrogenación se lleva a cabo. También es posible primero remover de forma adecuada el catalizador del aparato y regenerarlo en un aparato adecuado separado

En lo sucesivo, se listan los procesos preferidos de la presente invención que resultan de las siguientes realizaciones 1 a 19 que incluyen las combinaciones de estas realizaciones como se da explícitamente:

1. Un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende

45 (a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como disolvente y un catalizador de zeolita de titanio y separar óxido de propileno de la mezcla de reacción resultante para obtener una mezcla (Ma) que comprende metanol, agua, por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y por lo menos un compuesto carbonilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en donde el compuesto carbonilo es un aldehído o una cetona;

50 (b) por lo menos neutralizar parcialmente al menos un ácido carboxílico comprendido en la mezcla (Ma) al agregar una base a mezclar (Ma) para obtener una mezcla (Mb);

- (c) separar metanol de la mezcla (Mb) mediante destilación;
- (d) por lo menos reciclar parcialmente el metanol obtenido de (c) dentro de (a).
2. El proceso de la realización 1, en donde la mezcla (Ma) comprende de 55 a 85 % en peso de metanol, de 10 a 40 % en peso de agua, de 0.001 a 0.5 % en peso de al menos un ácido carboxílico y de 0.01 a 0.2 % en peso de al menos un compuesto carbonilo.
- 5 3. El proceso de la realización 1 o 2, en donde en (b), una solución alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido se agrega como base.
4. El proceso de la realización 3, en donde la relación molar de iones de hidróxido introducidos en (b) que se relacionan con ácido carboxílico comprendido en (Ma) es de 0.1 a 10.
- 10 5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde en (c), el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, al
- (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la
- 15 mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol;
- (c2) separar el metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla
- 20 (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 90 % en peso de agua.
6. El proceso de la realización 5, en donde al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol se selecciona del grupo que consiste de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, metil formato, formaldehído dimetil acetal, acetaldehído dimetil acetal, y una mezcla de dos o más de los mismos.
- 25 7. El proceso de la realización 5 o 6, en donde en (c1), se lleva a cabo la destilación en una presión de de 0.5 a 5 bar.
8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde la mezcla (Ma) comprende adicionalmente por lo menos un compuesto que comprende un grupo hidroperoxi y un grupo hidroxilo, en donde dicho grupo hidroxilo no es una porción de dicho grupo de hidroperoxi.
- 30 9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde antes de (b), la mezcla (Ma) se somete a hidrogenación catalítica.
10. El proceso de la realización 9, en donde el catalizador de hidrogenación empleado para la hidrogenación catalítica comprende un metal catalíticamente activo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir, Os y una mezcla de dos o más de los mismos.
- 35 11. El proceso de la realización 9 o 10, en donde la hidrogenación catalítica se lleva a cabo en una temperatura de 65 a 85 °C y en una presión parcial de hidrógeno de 3 a 20 bar, preferiblemente de 3 a 13 bar.
12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en donde la mezcla (Ma) comprende adicionalmente 2-hidroperoxipropanol-1,1-hidroperoxipropanol-2 o una mezcla de 2-hidroperoxi-propanol-1 y 1-hidroperoxipropanol-2, y en donde antes de (b), la mezcla (Ma) se somete a una hidrogenación catalítica para dar una mezcla que
- 40 comprende 1,2-dihidroxipropano.
13. El proceso de la realización 12, en donde en (c), el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, al
- 45 (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la

mezcla (Mb2) comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua;

- 5 (c2) separar el metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 90 % en peso de agua y 1,2-dihidroxiopropano,

dicho proceso comprende adicionalmente

(e) separar 1,2-dihidroxiopropano de la mezcla (Mc2ii).

- 10 14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, en donde el metanol que se recicla dentro de (a) comprende no más de 200 ppm de los compuestos carbonilo.

15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 9 a 14, en donde el catalizador empleado para la hidrogenación catalítica se regenera por lo menos parcialmente mediante tratamiento con por lo menos un disolvente adecuado.

16. El proceso de la realización 15, en donde al menos un disolvente adecuado se selecciona del grupo que consiste de peróxido de hidrógeno, metanol, agua, óxido de propileno, propilenglicol y metoxi propanol.

- 15 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 9 a 16, en donde el catalizador empleado para la hidrogenación catalítica se regenera por lo menos parcialmente mediante tratamiento a temperatura elevada en la presencia de un gas que comprende oxígeno.

18. Un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende

- 20 (a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como disolvente y un catalizador de zeolita de titanio y separar el óxido de propileno de la mezcla de reacción resultante para obtener una mezcla (Ma) que comprende de 55 a 85 % en peso de metanol, de 10 a 40 % en peso de agua, de 0.001 a 0.5 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y en donde al menos un ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y en donde al menos un compuesto carbonilo se selecciona del grupo que consiste de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, y una mezcla de dos o más de los mismos; dicha mezcla (Ma) comprende adicionalmente de 0.1 a 1 % en peso de 2-hidroperoxipropanol-1,1-hidroperoxipropanol- 2 o una mezcla de 2-hidroperoxi- propanol-1 y 1-hidroperoxipropanol-2; y someter la mezcla (Ma) a hidrogenación catalítica en una temperatura de 65 a 85 °C y en una presión parcial de hidrógeno de 3 a 20 bar, preferiblemente de 3 a 13 bar, para dar una mezcla que comprende de 0.1 a 1.3 % en peso de 1,2-dihidroxiopropano, el catalizador de hidrogenación que comprende un metal catalíticamente activo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir, Os y una mezcla de dos o más de los mismos;
- 25
- 30

- 35 (b) por lo menos neutralizar parcialmente al menos un ácido carboxílico comprendido en la mezcla obtenida de hidrogenación catalítica al agregar una solución acuosa que comprende iones de hidróxido a esta mezcla para obtener una mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua y que se selecciona del grupo que consiste de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, metil formato, formaldehído dimetil acetal, acetaldehído dimetil acetal, y una mezcla de dos o más de los mismos en una presión dada, en donde la relación molar de los iones de hidróxido introducidos que se relacionan con el ácido carboxílico comprendido en la mezcla obtenida de hidrogenación catalítica es de 0.1 a 10;

(c) separar metanol de la mezcla (Mb) al

- 40 (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación en una presión de destilación de 0.5 a 2 bar para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende de 5 a 50 % en peso de al menos

- 45 (c2) separar metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende 1,2-dihidroxiopropano y por lo menos 90 % en peso de agua,

- 50 (d) por lo menos reciclar parcialmente el metanol obtenido de (c2) dentro de (a), el metanol que comprende no más de 200 ppm de los compuestos carbonilo,

(e) separar 1,2-dihidroxiopropano de la mezcla (Mc2ii).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende
- 5 (a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como disolvente y un catalizador de zeolita de titanio y separar óxido de propileno de la mezcla de reacción resultante para obtener una mezcla (Ma) que comprende metanol, agua, por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y por lo menos un compuesto que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en donde el compuesto es un aldehído o una cetona;
- (b) por lo menos neutralizar parcialmente al menos un ácido carboxílico comprendido en la mezcla (Ma) al agregar una base a mezclar (Ma) para obtener una mezcla (Mb);
- 10 (c) separar metanol de la mezcla (Mb) mediante destilación;
- (d) por lo menos reciclar parcialmente el metanol obtenido de c) en (a).
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla (Ma) comprende de 55 a 85 % en peso de metanol, de 10 a 40 % en peso de agua, de 0.001 a 0.5 % en peso de al menos un ácido carboxílico y de 0.01 a 0.2 % en peso de al menos un compuesto que es un aldehído o una cetona.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde en (b), una solución alcalina acuosa que comprende iones de hidróxido se agrega como base.
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde la relación molar de los iones de hidróxido introducidos en (b) que se relacionan con ácido carboxílico comprendido en (Ma) es de 0.1 a 10.
- 20 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en (c), el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, mediante
- (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol;
- 25 (c2) separar el metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 90 % en peso de agua.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 5, en donde al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol se selecciona del grupo que consiste de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, metil formato, formaldehído dimetil acetal, acetaldehído dimetil acetal, y una mezcla de dos o más de los mismos.
- 35 7. El proceso de la reivindicación 5 o 6, en donde en (c1), se lleva a cabo la destilación en una presión de de 0.5 a 5 bar.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la mezcla (Ma) comprende adicionalmente por lo menos un compuesto que comprende un grupo hidroperoxi y un grupo hidroxilo, en donde dicho grupo hidroxilo no es una porción de dicho grupo de hidroperoxi.
- 40 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde antes de (b), la mezcla (Ma) se somete a hidrogenación catalítica.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde el catalizador de hidrogenación empleado para la hidrogenación catalítica comprende un metal catalíticamente activo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir, Os y una mezcla de dos o más de los mismos.
- 45 11. El proceso de la reivindicación 9 o 10, en donde hidrogenación catalítica se lleva a cabo en una temperatura de 65 a 85 °C y en una presión parcial de hidrógeno de 3 a 20 bar, preferiblemente de 3 a 13 bar.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la mezcla (Ma) comprende adicionalmente 2-hidroperoxipropanol-1, 1-hidroperoxipropanol-2 o una mezcla de 2-hidroperoxi-propanol-1 y 1-hidroperoxipropanol- 2, y en donde antes de (b), la mezcla (Ma) se somete a una hidrogenación catalítica para dar una mezcla que comprende 1,2-dihidroxiopropano.
- 5 13. El proceso de la reivindicación 12, en donde en (c), el metanol se separa de la mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua en una presión dada, al
- (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la
10 mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende por lo menos 5 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua;
- (c2) separar metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de
15 compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende por lo menos 90 % en peso de agua y 1,2-dihidroxiopropano,
- dicho proceso comprende adicionalmente
- (e) separar 1,2-dihidroxiopropano de la mezcla (Mc2ii).
- 20 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el metanol que se recicla dentro de (a) comprende no más de 200 ppm de los compuestos carbonilo.
15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en donde el catalizador empleado para la hidrogenación catalítica se regenera por lo menos parcialmente mediante tratamiento con por lo menos un disolvente adecuado.
- 25 16. El proceso de la reivindicación 15, en donde al menos un disolvente adecuado se selecciona del grupo que consiste de peróxido de hidrógeno, metanol, agua, óxido de propileno, propilenglicol y metoxi propanol.
17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en donde el catalizador empleado para la hidrogenación catalítica se regenera por lo menos parcialmente mediante tratamiento a temperatura elevada en la presencia de un gas que comprende oxígeno.
18. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho proceso comprende
- 30 (a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de metanol como disolvente y un catalizador de zeolita de titanio y separar óxido de propileno de la mezcla de reacción resultante para obtener una mezcla (Ma) que comprende de 55 a 85 % en peso de metanol, de 10 a 40 % en peso de agua, de 0.001 a 0.5 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en donde al menos un ácido
35 carboxílico se selecciona del grupo que consiste de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y una mezcla de dos o más de los mismos, y por lo menos un compuesto que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en donde al menos un compuesto se selecciona del grupo que consiste de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, y una mezcla de dos o más de los mismos; dicha mezcla (Ma) comprende adicionalmente de 0.1 a 1 % en peso de 2-hidroperoxipropanol-1, 1-hidroperoxipropanol- 2 o una mezcla de 2-hidroperoxi-
40 propanol-1 y 1-hidroperoxipropanol-2; y someter la mezcla (Ma) a hidrogenación catalítica en una temperatura de 65 a 85 °C y en una presión parcial de hidrógeno de 3 a 20 bar, preferiblemente de 3 a 13 bar, para dar una mezcla que comprende de 0.1 a 1.3 % en peso de 1,2-dihidroxiopropano, el catalizador de hidrogenación que comprende un metal catalíticamente activo seleccionado del grupo que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir, Os y una mezcla de dos o más de los mismos;
- (b) por lo menos neutralizar parcialmente al menos un ácido carboxílico comprendido en la mezcla obtenida de hidrogenación catalítica al agregar una solución acuosa que comprende iones de hidróxido a esta mezcla para
45 obtener una mezcla (Mb) que contiene por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua y que se selecciona del grupo que consiste de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, metil formato, formaldehído dimetil acetal, acetaldehído dimetil acetal, y una mezcla de dos o más de los mismos en una presión dada, en donde la relación molar de los iones de hidróxido introducidos que se relacionan con el ácido carboxílico comprendido en la mezcla obtenida de hidrogenación catalítica es de 0.1 a 10;
- (c) separar metanol de la mezcla (Mb) al (c1) separar al menos un compuesto que tiene una temperatura de ebullición menor que el metanol y menor que el agua de la mezcla (Mb) mediante destilación en una presión de
- 50

- 5 destilación de de 0.5 a 2 bar para obtener una mezcla (Mb1) y una mezcla (Mb2), en donde la mezcla (Mb1) comprende de 40 a 85 % en peso de metanol y de 10 a 55 % en peso de agua y en más de 0.1 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua, y en donde la mezcla (Mb2) comprende de 5 a 50 % en peso de al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición menor que el metanol y agua;
- (c2) separar metanol de la mezcla (Mb1) en por lo menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (Mc2i) que comprende por lo menos 85 % en peso de metanol, hasta 10 % en peso de agua y 200 ppm o menos de compuestos carbonilo, y una mezcla (Mc2ii) que comprende 1,2-dihidroxiopropano y por lo menos 90 % en peso de agua,
- 10 (d) por lo menos reciclar parcialmente el metanol obtenido de (c2) dentro de (a), el metanol comprende no más de 200 ppm de los compuestos carbonilo,
- (e) separar 1,2-dihidroxiopropano de la mezcla (Mc2ii).