

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 809**

51 Int. Cl.:
C07D 301/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09783673 .8**
96 Fecha de presentación: **02.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2350033**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2011**

54 Título: **Método para producir óxidos de alquileno**

30 Prioridad:
08.10.2008 EP 08166057

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
GITTER, MARKUS

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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).

ES 2 391 809 T3

DESCRIPCIÓN

Método para producir óxidos de alquileno

La presente invención se refiere a un método continuo para producir un óxido de alquileno mediante oxidación directa de un alqueno con oxígeno en un catalizador que contiene plata, en cuyo caso el método comprende un tratamiento integrado del catalizador para elevar su actividad y/o selectividad. Asimismo la invención se refiere al uso de un método tal para regenerar un catalizador consumido, usado ya para la producción de óxido de alquileno.

Óxidos de alquileno son productos químicos fundamentales que encuentran múltiples aplicaciones. Para la producción de óxidos de alquileno en el estado de la técnica se conocen fundamentalmente diferentes métodos de producción. Los óxidos de alquileno pueden producirse, por ejemplo, mediante reacción de olefinas con hidroperóxidos, por ejemplo con peróxido de hidrógeno o mediante oxidación directa con oxígeno.

Con frecuencia el óxido de etileno se produce a nivel industrial mediante oxidación directa de etileno con oxígeno en presencia de catalizadores que contienen plata. Con frecuencia se usan catalizadores soportados sobre los cuales se ha aplicado plata metálica catalíticamente activa mediante un método adecuado. Como material de soporte pueden emplearse básicamente diferentes materiales porosos, como por ejemplo carbón activado, dióxido de titanio, de circonio o de silicio o composiciones cerámicas o mezclas de estos materiales. Regularmente se usa α -óxido de aluminio como material de soporte.

Además de plata y material de soporte, estos catalizadores contienen la mayoría de las veces promotores para mejorar las propiedades catalíticas. Según el estado de la técnica, sobre el soporte se aplican, por ejemplo, compuestos de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo en pequeñas cantidades. Algunos documentos enseñan el uso de metales de transición tales como tungsteno o molibdeno. Un promotor particularmente preferido en catalizadores de plata es renio. Catalizadores que contienen renio y/u otros promotores de metal de transición en combinación con compuestos de metal alcalino y/o de metal alcalino térreo se emplean preferentemente a nivel industrial debido a su alta selectividad.

En el transcurso del tiempo ha sido desarrollada una serie de métodos para la oxidación directa de alquenos, principalmente de etileno, usando diferentes catalizadores de plata con el objetivo de influir positivamente en la selectividad y/o actividad. Por selectividad se entiende el porcentaje molar de alquileno que se convierte en óxido de alquileno. La actividad se caracteriza por la concentración de óxido de alquileno a la salida del reactor en condiciones por lo demás constantes, como por ejemplo temperatura, presión, cantidad de gas, cantidad de catalizador. Cuanto mayor sea la concentración de óxido de alquileno, más alta es la actividad. Mientras menor es la temperatura requerida para lograr una determinada concentración de óxido de alquileno, más alta es la actividad. Debido a las grandes cantidades de óxido de etileno, por ejemplo, que se producen en procesos industriales con el proceso de oxidación directa, cualquier incremento de la selectividad o la actividad de un catalizado tiene una considerable importancia económica. Además de la actividad, también es de enorme importancia económica el tiempo de vida útil del catalizador. La actividad y/o selectividad de los catalizadores conocidos disminuyen con la duración del empleo que va avanzando, de modo que en últimas debe efectuarse un cambio de catalizador económicamente desfavorable.

Los métodos para mejorar la actividad y/o selectividad de los catalizadores de plata consumidos se basan la mayoría de las veces en que se trata posteriormente o se regenera el catalizador consumido. El tratamiento posterior consiste, por ejemplo, en que el catalizador consumido se impregna con una solución compuesta de agua, un solvente soluble con agua y un compuesto de cesio y/o de rubidio. El catalizador empapado de tal manera vuelve a emplearse en la reacción de oxidación. Tales métodos se describen, por ejemplo, en DE 25 19 599, DE 26 11 856, DE 26 36 680, DE 26 49 359, EP 0 101 008 y DE 29 38 245. En los métodos de regeneración que se describen en la US 4,529,714 o US 4,391,735, el catalizador que contiene plata es tratado de una manera muy similar; sin embargo la solución de regeneración contiene aquí adicionalmente hidrazina o ácidos alifáticos o aromáticos como aditivos.

Los métodos descritos tienen, sin embargo, la desventaja de que el proceso de oxidación debe interrumpirse durante todo el tiempo de tratamiento del catalizador. Parece ser ventajoso un método en el que la actividad y/o selectividad del catalizador de plata puede mejorarse en determinado tiempo durante el método en curso in situ mediante un tratamiento adecuado. El término "in situ", tal como se usa en el contexto de la invención, significa que se realiza un tratamiento del catalizador durante la reacción de oxidación en curso sin que en tal caso el método de oxidación se interrumpa.

Un método de regeneración in situ se describe en la US 6,624,116. Este documento se refiere a un método para regenerar un catalizador que se usa en un proceso de oxidación autotérmico para la conversión de hidrocarburos parafínicos en olefinas. La regeneración se logra introduciendo un compuesto evaporable de los metales del grupo 8b y/o introduciendo un promotor evaporable junto con la mezcla de reacción al reactor. Los catalizadores que

contienen plata y los métodos para la oxidación directa de alquenos en óxidos de alquileo no se describen en la US 6,624,116.

Por lo tanto, existía la necesidad de métodos ventajosos para producir óxidos de alquileo mediante oxidación directa de alquenos en catalizadores que contienen plata, en los que se minimizan las desventajas arriba descritas, es decir, por ejemplo, en casos de pérdida de producción y/o pérdidas de actividad y/o selectividad durante el tiempo de empleo continuo. Además, existía la necesidad de un método de regeneración ventajoso para catalizadores que contienen plata que se emplearan en la oxidación directa de alquenos.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que mediante un tratamiento in situ de un catalizador que contiene plata con una mezcla que contiene etanol, el cual se realiza durante la producción de un óxido de alquileo mediante oxidación directa de un alqueno con oxígeno, se influye positivamente en la selectividad y la actividad.

Por consiguiente la presente invención se refiere a un método continuo para producir un óxido de alquileo mediante oxidación directa de un alqueno, que comprende

(i) poner en contacto continuamente un catalizador que contiene plata con una mezcla G1 que contiene alqueno y oxígeno, durante un tiempo de corrida $\Delta t(i)$;

(ii) poner en contacto al menos una vez el catalizador según (i) durante la puesta en contacto continua según (i) con una mezcla adicional G2 que contiene etanol, por un tiempo de corrida $\Delta t(ii)$, donde $\Delta t(i) > \Delta t(ii)$.

El método de la invención puede entenderse en este caso como un método de regeneración de un catalizador que contiene plata, el cual se emplea en la oxidación directa de alquenos a óxidos de alquileo, en el cual la generación del catalizador se realiza in situ, es decir tal como se define arriba, durante la reacción de oxidación en curso, sin que en tal caso se interrumpa el proceso de oxidación.

Por consiguiente la presente invención se refiere al uso del método mencionado arriba para la regeneración in situ de un catalizador que contiene plata.

El método de la invención es adecuado particularmente para la oxidación directa de alquenos con 2 a 4 átomos de carbono, principalmente para la oxidación directa de etileno o propeno. Particularmente se prefiere emplear el método para la oxidación directa de etileno en óxido de etileno.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método, tal como se describe arriba, en cuyo caso el alqueno es etileno y el óxido de alquileo es óxido de etileno. Asimismo la invención se refiere al uso de este método para la regeneración in situ de un catalizador que contiene plata, mientras que este se emplea para la producción de óxido de etileno.

En el método de la invención, como catalizadores pueden emplearse básicamente todos los catalizadores que contienen plata, adecuados para producir óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno y se regeneran in situ mediante el método de la invención. Preferiblemente se trata de catalizadores soportados, es decir de catalizadores que contienen al menos un material de soporte inerte. Como material de soporte puede servir en principio cada material poroso que es estable en las condiciones de la oxidación directa de la invención, por ejemplo carbón activado, dióxido de titanio, de circonio o de silicio, carburo de silicio u otras composiciones cerámicas o mezclas adecuadas de estos materiales. El catalizador contiene preferiblemente óxido de aluminio, por ejemplo al menos un óxido de aluminio alfa, gamma o theta, principalmente un óxido de aluminio alfa.

Por consiguiente la presente invención también se refiere a métodos, como los descritos arriba en los que el catalizador que contiene plata comprende un material de soporte inerte, preferible un óxido de aluminio alfa.

Según una modalidad preferida el método se realiza con un catalizador que como material de soporte contiene un óxido de aluminio alfa con un área según BET, determinada según Brunauer et al., J. Am. Chem. Soc. 60, página 309 (1938), de 0,1 a 20 m²/g, preferible 0,2 a 10 m²/g, más preferible en el rango de 0,3 a 5 m²/g, más preferible en el rango de 0,4 a 3 m²/g, aún más preferible en el rango de 0,5 a 2 m²/g y particularmente preferible en el rango de 0,7 a 1,2 m²/g. Además, este óxido de aluminio alfa tiene preferiblemente un volumen de poros en el rango de 0,1 a 2,0 ml/g, preferible en el rango de 0,2 a 1,2 ml/g, más preferible en el rango de 0,4 a 1,0 ml/g y particularmente preferible en el rango de 0,4 a 0,8 ml/g, medido con el método de porosimetría de mercurio según DIN 66133, y presenta una absorción de agua fría a 20 °C durante 5 min de 0,1 a 2,0 ml/g, preferible de 0,2 a 1,2 ml/g, más preferible de 0,4 a 1,0 ml/g, y particularmente preferible en el rango de 0,4 a 0,8 ml/g.

Según otra forma preferida de realización el óxido de aluminio alfa tiene una pureza mayor a 75 %, preferible una pureza de más de 80 %, más preferible una pureza de más de 85 %, más preferible una pureza de más de 90 %, y muy particularmente preferible una pureza de más de 98 %.

El término "óxido de aluminio alfa" comprende en tal caso óxidos de aluminio alfa que contienen otros componentes, por ejemplo uno o más compuestos, preferible óxidos de los elementos seleccionados del grupo que se compone de sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, silicio, hierro, circonio y mezclas de uno o varios de estos elementos. El óxido de aluminio alfa contiene, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto de dióxido de silicio, óxido de sodio, óxido de hierro (III), dióxido de titanio, óxido de calcio, óxido de circonio, óxido de potasio y óxido de magnesio.

Como material inerte de soporte se prefiere un óxido de aluminio alfa en una pureza de al menos 98 %.

Según otra forma de realización preferida, el óxido de aluminio alfa, que presenta preferiblemente una pureza de al menos 98 %, comprende menos de 1 % en peso de dióxido de silicio. Si el óxido de aluminio alfa comprende óxido de sodio, entonces este comprende preferiblemente una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, preferible en una cantidad de 0,08 a 0,12 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de soporte inerte. Si el óxido de aluminio alfa comprende óxido de hierro (III), entonces lo comprende asimismo de manera preferida en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, preferible en una cantidad de 0,08 a 0,12 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de soporte inerte. Si el óxido de aluminio alfa contiene dióxido de titanio, entonces lo comprende preferiblemente en una cantidad de menos de 0,5 % en peso, preferible en una cantidad de menos de 0,3 % en peso, más preferible en una cantidad de menos de 0,02 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de soporte inerte. Si el óxido de aluminio alfa comprende, por ejemplo, óxido de sodio, entonces lo comprende preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, preferible en una cantidad de 0,08 a 0,12 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de soporte inerte. Si el óxido de aluminio alfa comprende óxido de calcio, entonces lo comprende preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, preferible en una cantidad de 0,08 a 0,12 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de soporte inerte. Si el óxido de aluminio alfa comprende óxido de magnesio, entonces lo comprende en una cantidad de 0,08 a 0,12 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de soporte inerte. Si el óxido de aluminio alfa comprende óxido de potasio, entonces lo comprende en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en peso, preferible en una cantidad de 0,08 a 0,12 % en peso, cada caso respecto del material de soporte inerte. Usualmente el material de soporte inerte contiene dióxido de circonio en una cantidad menor a 0,1 % en peso, preferiblemente menor a 0,05 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de soporte inerte. También pueden usarse soportes del tipo SA5-61 de la empresa Saint-Gobain NorPro o del tipo 19/30 de la empresa CeramTec.

La forma geométrica de la partícula de soporte puede ser básicamente cualquiera. De manera conveniente, las partículas de soporte tienen formas que permiten una difusión no impedida de los gases de reacción a las áreas externas e internas de las partículas del soporte que están recubiertas con las partículas de plata catalíticamente activas. Las formas del soporte preferidas son tabletas, cuerdas, esferas, cuerpos moldeados con forma de lentes o de huevo, particularmente se prefieren las cuerdas. Muy particularmente se prefieren cuerdas huevas, cuerdas perforadas con forma de estrella o cuerdas perforadas de etiqueta.

En lo que concierne a la cantidad de plata, en el método de la invención se emplean preferiblemente catalizadores que contienen plata en una cantidad en el rango de 10 a 30 % en peso. Particularmente se prefieren catalizadores que contienen plata en una cantidad en el rango de 10 a 20 % en peso, más preferible de 12 a 18 % en peso y particularmente preferible de 13 a 16 % en peso, cada caso respecto del peso total del catalizador.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso, tal como se ha descrito arriba, donde el catalizador contiene plata en una cantidad de 10 a 30 % en peso respecto del peso total del catalizador.

Además de plata, los catalizadores empleados en el método de la invención contienen preferiblemente al menos un promotor, por ejemplo seis, cinco, cuatro, tres, dos promotores o 1 promotor. En el contexto de la invención se entiende por "promotor" un componente del catalizador gracias al cual se logra un mejoramiento en una o varias propiedades catalíticas, en comparación con el catalizador que no contiene el componente; por ejemplo, selectividad, actividad, índice de conversión, y/o rendimiento o rendimiento en tiempo – espacio. Se prefieren compuestos que son químicamente estables en gran medida en condiciones de reacción y no catalizan reacciones no deseadas. Como ejemplos de catalizadores de plata fortalecidos con promotores, que pueden emplearse en el método de la invención, pueden mencionarse los catalizadores de plata que se describen en la DE-A 23 00 512 por ejemplo en la página 4, renglón 5 a la página 11, renglón 5, en la DE-A 25 21 906, por ejemplo, en la página 2, renglón 12 a la página 7, en la EP-A 0 014 457, por ejemplo, en la página 4 renglón 14 a la página 6 renglón 30, en la DE-A 24 54 972,0 por ejemplo, en la página 3, párrafo 3 y en la página 5 a la página 14, en la EP-A 0 357 293, por ejemplo, columna 1, renglón 10 a renglón 24 y en las columnas 4 y 5, EP-A 0 011 356, por ejemplo, en la página 1, renglón 19 a la página 2, renglón 14 y en la página 3 a la página 5, renglón 20, así como en la EP-A 0 266 015, la EP-A 0 172 565, der EP A 0 085 237 y la DE-A 25 60 684. .

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método tal como se describe arriba, donde el catalizador comprende adicionalmente al menos un promotor. Además, la invención se refiere al uso de este método

para regenerar in situ un catalizador que contiene plata y al menos un promotor, mientras éste se emplea para la producción de óxido de alquileo.

Como promotores pueden mencionarse principalmente hidróxidos o sales de metal alcalino o de metal alcalino térreo así como los compuestos de los elementos de los subgrupos 6 y 7 el sistema periódico, principalmente compuestos de los elementos tungsteno, molibdeno y/o renio. Particularmente adecuados para el método son catalizadores que contienen un promotor seleccionado del grupo compuesto de Re, W, Mo, Rb, Li, K, Cs, Sr, Ba, Ca, S, P, B, In, Sn, Sb, Tl, Pb, y Bi y mezclas de dos o más de los mismos.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método tal como está descrito arriba, en cuyo caso el promotor, al menos uno, se selecciona del grupo que se compone de Re, W, Mo, Rb, Li, K, Cs, Sr, Ba, Ca, S, P, B, In, Sn, Sb, Tl, Pb, y Bi y mezclas de dos o más de los mismos.

Muy particularmente es adecuado el método para catalizadores que contienen al menos un promotor seleccionado del grupo compuesto de Li, Cs, W, Mo, S y Re y mezclas de dos o más de los mismo. Según una forma de realización particularmente preferida, el catalizador contiene como promotor al menos litio y azufre.

Los catalizadores empleados en el método de la invención se producen preferiblemente aplicando los componentes activos sobre el material de soporte inerte, es decir aplicando plata y aplicando el promotor, al menos uno. Para esto pueden usarse básicamente todos los métodos para impregnación y deposición del estado de la técnica, en cuyo caso estos métodos pueden comprender una o más etapas de impregnación o de deposición así como una o varias etapas de calcinación. A manera de ejemplo pueden mencionarse los métodos de preparación de catalizadores de plata tal como se divulgan en DE-A 23 00 512, por ejemplo en la página 11, renglón 14 a la página 21, renglón 4 y en los ejemplos, en la DE-A 25 21 906 por ejemplo en la página 7 a la página 14, renglón 4, en la EPA 0 014 457 por ejemplo en la página 4 renglón 1 a la página 8 renglón 16 y en el ejemplo 1 y 2, EP-A 0 011 356 por ejemplo en la página 2, renglón 15 a la página 6, renglón 13, en la DEA 24 54 972 por ejemplo en la página 3, párrafo 3 y en la página 5 a la página 14, en la EP-A 0 357 293 por ejemplo en la columna 1, renglón 25 a columna 4, renglón 17, así como en la EP-A 0 384 312, la DE-A 33 21 895, EP-A 0 229 465, la DEA-31 50 205, y la EP-A 0 172 565. En la producción del catalizador se prefiere plata en forma de un compuesto de plata que puede ser una sal o un complejo de plata que se aplica sobre el material de soporte inerte. El compuesto de plata se disuelve preferentemente, principalmente se disuelve en agua. Con el fin de obtener el compuesto de plata en forma disuelta, al compuesto de plata como, por ejemplo, óxido de plata I u oxalato de plata I, puede adicionarse además, de manera adecuada, un agente de formación de complejo como etanolamina, ácido oxálico y/o etilendiamina, el cual también puede actuar simultáneamente como agente de reducción. Particularmente se prefiere aplicar plata en forma de un compuesto de plata-amina, preferiblemente un compuesto de plata-etilendiamina. Los promotores se emplean preferentemente, además, en forma de sus sales, por ejemplo de haluros, principalmente fluoruros, cloruros, carboxilatos, nitratos, sulfatos o sulfuros, fosfatos, cianuros, hidróxidos, carbonatos o las sales de los heteropoliácidos, principalmente de los heteropoliácidos de los elementos de los subgrupos 6 y 7 del sistema periódico, particularmente preferible en forma de las sales de los heteropoliácidos del tungsteno, molibdeno y/o renio, en los procesos de impregnación o deposición.

Como catalizadores empleados preferiblemente en el método de la invención pueden mencionarse, por ejemplo, catalizadores de plata con un contenido de plata de 10 a 30 % en peso, respecto del peso total del catalizador, un contenido de litio y/o cesio de 1 a 5000 ppm en peso, un contenido de tungsteno y/o molibdeno de 1 a 5000 ppm en peso y un contenido de azufre de 1 a 500 ppm en peso, cada caso respecto del peso total del catalizador. Además, el catalizador contiene opcionalmente renio en un contenido de 0 a 3 000 ppm en peso, respecto del peso total del catalizador.

La puesta en contacto de los catalizadores descritos arriba con la mezcla G1 según (i) puede realizarse fundamentalmente en condiciones adecuadas cualesquiera para la oxidación directa.

De manera típica, la puesta en contacto se efectúa en al menos un reactor, en cuyo caso pueden emplearse los reactores habituales en los procesos de producción de óxido de etileno del estado de la técnica. Pueden emplearse, por ejemplo, reactores de haz de tubos enfriados externamente (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5th ed.; vol. A10; páginas 117-135, 123-125; editorial VCH Verlagsgesellschaft (sociedad editora); Weinheim 1987) o incluso reactores con lecho de catalizador suelto y tubos de enfriamiento, por ejemplo los reactores descritos en DE-A 34 14 717, EP-A 0 082 609 y EP-A 0 339 748. La puesta en contacto según (II) se realiza preferiblemente en al menos un reactor de tubo, preferiblemente en un reactor de haz de tubos. La mezcla G1 en este caso se suministra al reactor preferiblemente en forma de gas y allí se pone en contacto con el catalizador.

La mezcla G1 suministrada que contiene alqueno, preferiblemente etileno, y oxígeno contiene preferiblemente una cantidad de alqueno en el rango de 10 a 80 % en volumen, preferible de 20 a 60 % en volumen, más preferible de 25 a 50 % en volumen, y muy particularmente preferible de 30 a 40 % en volumen, respecto del volumen total de G1. El contenido de oxígeno de la mezcla G1 se encuentra de manera conveniente en un rango, en el cual no se

encuentran presentes mezclas de gas explosivas. G1 contiene preferiblemente una cantidad de oxígeno de máximo 10 % en volumen, preferible una cantidad de máximo 9 % en volumen, más preferible una cantidad de máximo 8 % en volumen, y muy particularmente preferible una cantidad de máximo 7 % en volumen, respecto del volumen total de G1.

- 5 Por consiguiente, la presente invención también describe un método, tal como se expuso arriba, en el que la mezcla G1 contiene el alqueno, preferible etileno, en una cantidad en el rango de 30 a 40 % en volumen y oxígeno en una cantidad de máximo 7 % en volumen.

Además de estos componentes, la mezcla G1 también comprende preferiblemente otros componentes. Según una modalidad preferida, la presente invención se refiere a un método como el descrito arriba, en cuyo caso la mezcla G1 contiene un gas inerte. Por gas inerte se entienden aquellos gases que se comportan en mayor medida de modo inerte en las condiciones de reacción de la presente invención. El gas inerte se selecciona principalmente del grupo compuesto de nitrógeno, argón, metano, monóxido de carbono, helio y mezclas de dos o más de los mismos. La mezcla G1 comprende principalmente, adicional al etileno y al oxígeno, metano, preferiblemente en una cantidad en el rango de 10 a 80 % en volumen, preferible de 20 a 70 % en volumen, más preferible de 30 a 60 % en volumen, y muy particularmente preferible de 40 a 50 % en volumen, cada caso respecto del volumen total de G1.

Además, la mezcla G1 puede contener vapor de agua. Si la mezcla G1 contiene vapor de agua entonces lo contiene preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,05 a 5,0 % en volumen, preferible de 0,05 a 3,0 % en volumen, más preferible de 0,05 a 2,0 % en volumen, más preferible de 0,05 a 1,0 % en volumen y muy particularmente preferible de 0,05 a 0,5 % en volumen, cada caso respecto del volumen total de G1.

- 20 Según una modalidad particularmente preferida, la mezcla G1 contiene metano en una cantidad de 40 a 50 % en volumen y vapor de agua en una cantidad de 0,05 a 0,5 % en volumen, cada caso respecto del volumen total de G1.

Como otro componente, la mezcla puede contener dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono en la mezcla G1 es en general menor a 2,5 % en volumen, preferible menor a 2 % en volumen, por ejemplo preferiblemente en el rango de 0 a 1,8 % en volumen, más preferible en el rango de 0 a 1,5 % en volumen, aún más preferible en el rango de 0 a 1,0 % en volumen, cada caso respecto del volumen total de G1.

Además, la mezcla G1 que comprende etileno y oxígeno puede contener un compuesto de halógeno. El halógeno es preferentemente cloro, mientras que los compuestos de halógeno preferidos son compuestos de halógeno orgánicos, preferiblemente haluros de los hidrocarburos con 1 a 10 átomos de carbono. Son adecuados, por ejemplo, compuestos aromáticos clorados, por ejemplo, clorobenceno, diclorobencenos o toluenos clorados. Particularmente se prefiere el compuesto de halógeno seleccionado del grupo compuesto por cloruro de etilo, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de vinilo y mezclas de uno o más de estos compuestos.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método tal como se describe arriba en donde la mezcla G1 contiene adicionalmente un haluro orgánico, preferible un haluro orgánico seleccionado del grupo compuesto por cloruro de etilo, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de vinilo, 1,1-dicloroetano y 1,2-dicloroetano o mezclas de uno o más de estos compuestos. De manera muy particularmente preferida, la mezcla G1 contiene cloruro de etilo.

El compuesto de halógeno, preferiblemente el haluro orgánico, se usa en general en una concentración de 0,1 a 2000 ppm en volumen, preferible en una concentración de 1 a 1000 ppm en volumen, más preferible en una concentración de 0,5 a 100 ppm en volumen, particularmente preferible en una cantidad de 1 a 20 ppm en volumen, en cada caso respecto del volumen total de la mezcla G1. En tal caso la mezcla de cloruro de etilo en la mezcla G1 alimentada continuamente al reactor puede variar durante el tiempo de corrida $\Delta t(i)$. Dependiendo de la necesidad se ajusta la cantidad de cloruro de etilo durante la reacción. Usualmente la concentración de cloruro de etilo es más baja al inicio del tiempo de corrida $\Delta t(i)$ que al final del tiempo de corrida $\Delta t(i)$, es decir, la concentración de cloruro de etileno aumenta usualmente en el transcurso de la puesta en contacto. Este incremento puede efectuarse de manera continua o por pasos; en tal caso usualmente se efectúa por pasos un incremento de la concentración de cloruro de etileno. Al inicio del tiempo de corrida $\Delta t(1)$ usualmente se selecciona una cantidad de cloruro de etilo que se encuentra en el rango de 1 a 4 ppm en volumen, mientras que la cantidad de cloruro de etilo al final del tiempo de corrida $\Delta t(i)$ usualmente se encuentra en el rango de 4 a 20 ppm en volumen, cada caso respecto del volumen total de G1.

Además de los componentes mencionados, la mezcla G1 también puede contener un compuesto de nitrógeno adecuado, por ejemplo monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, N_2O_4 , amoníaco, nitro metano, nitro etano y/o N_2O_3 , en cuyo caso el monóxido de nitrógeno y/o el dióxido de nitrógeno son particularmente ventajosos. El compuesto de nitrógeno se usa en general en concentraciones de 0,1 a aproximadamente 2000 ppm en volumen,

preferible en el rango de 0,1 a 2000 ppm en volumen, más preferible en el rango de 1 a 1000 ppm en volumen y particularmente preferible en el rango de 50 a 500 ppm en volumen, cada caso respecto del volumen total de G1.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método en el que la mezcla G1 contiene adicionalmente un compuesto de nitrógeno, preferible monóxido de nitrógeno y/o dióxido de nitrógeno.

5 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida la mezcla G1 contiene etileno en una cantidad en el rango de 30 a 40 % en volumen, oxígeno en una cantidad de máximo 78 % en volumen, vapor de agua en una cantidad en el rango de 0,05 a 0,5 % en volumen, dióxido de carbono en una cantidad en el rango de 0,1 a 1,0 % en volumen, metano en una cantidad en el rango de 40 a 50 % en volumen, así como cloruro de etilo en una cantidad de 1 a 20 ppm en volumen, cada caso respecto del volumen total de la mezcla G1.

10 Los componentes arriba descritos de la mezcla de gas pueden tener respectivamente de modo opcional pequeñas cantidades de impurezas. El etileno puede usarse, por ejemplo, en cualesquiera grados de pureza, que son adecuados para la oxidación en fase gaseosa según la invención. Los grados de pureza adecuados incluyen, sin limitarse, etileno de "grado polímero", el cual tiene típicamente una pureza de al menos 99 % y etileno de "grado químico", el cual tiene una pureza baja de típicamente mayor a 95 %. Las impurezas se componen en tal caso de
15 manera típica, ante todo, de etano, propano y/o propeno.

En el contexto de la invención el etileno puede proporcionarse de cualquier manera adecuada. En general, el etileno empleado en el método de la invención proviene de procesos de craqueo por vapor, por ejemplo craqueo por vapor de aceite o de nafta o craqueo por vapor de etano, el cual se produce como gas asociado en la extracción de petróleo o de gas natural. Asimismo, el etileno también proceder de una deshidrogenación catalítica, oxidativa o
20 autotérmica, de etano.

Según una forma de realización alterna de la invención, se emplea etileno que se ha obtenido mediante deshidratación de etanol. El etanol a su vez puede obtenerse mediante fermentación muy fácilmente a partir de plantas que contienen azúcar o almidón, como la caña de azúcar, la remolacha de azúcar, el maíz, el centeno, etc. Gracias a la disponibilidad de estas materias primas renovables a largo plazo se asegura el suministro económico de etanol y a partir de este el etileno producido mediante deshidratación catalítica.
25

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método tal como se ha descrito arriba, que comprende adicionalmente

(a) suministrar etileno mediante deshidratación de etanol.

30 La deshidratación de etanol a etileno es una tecnología conocida per se y puede realizarse tal como se describe en la bibliografía listada a continuación. Hasta en los años 60, la producción de etileno a partir de etanol a pequeña escala (2 - 10 kt/a) era bastante difundida, véase Chem. Eng. 1967, 100-102. En lugares sin acceso a hidrocarburos y con etanol ventajoso a partir de biomasa (principalmente, la caña de azúcar) se seguía practicando la deshidratación de etanol, véase Chem. Eng. 1981, 17. El control de temperatura es decisivo para la selectividad de etileno. En el caso de temperaturas bajas (< 300 °C) se forma éter de dietilo, en caso de temperaturas altas (> 400
35 °C) se incrementa la fracción de acetaldehído. Para la síntesis a nivel industrial descrita en la US 4,134,926 de etileno en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas entre 400 y 480 °C en un catalizador de craqueo de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se indican rendimientos de 99 % y mayores. Como catalizadores se utilizan en general catalizadores de oxidación, por ejemplo, Al_2O_3 , ZrO_2 (véase Bull. Soc. Chem. Jpn. 1975, 48, 3377), sales como sulfatos (véase J. Catal. 1971, 22, 23), fosfatos (véase Kinet. Katal. 1964, 5, 347), ácidos (hetero)polifosfóricos (véase Chem. Lett. 1981, 391.; Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1981, 20, 734), zeolitas como ZSM-5 (véase J. Catal. 1978, 53, 40), resinas de intercambio iónico o incluso ácido fosfórico soportado. T.S.R.P. Rao y G.M. Dhar reportan, para un catalizador gamma- Al_2O_3 , a 350 °C, 375 °C y 400 °C, tanto 100 % de actividad como también 100 % de selectividad (Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis 1998, Vol. 113, 241).
40

45 La deshidratación de etanol puede efectuarse en principio de acuerdo con todos los métodos descritos en el estado de la técnica. La deshidratación se efectúa preferiblemente en un catalizador que comprende una zeolita del tipo ZSM-5 o en un catalizador que comprende óxido de aluminio gamma. La deshidratación se realiza preferiblemente en un rango de temperatura de 300 °C a 400 °C a presión normal. El gas de alimentación se compone en tal caso, de manera más preferida, de etanol gaseoso. Según una forma alternativa de realización se emplea un gas de alimentación que se compone de una mezcla de etanol y de al menos un gas inerte, preferible una mezcla de nitrógeno y etanol. "Componerse de etanol" significa en este contexto que el etanol puede contener las impurezas usuales contenidas en el etanol, como por ejemplo metanol, propanol, acetaldehído y/o ácido acético. "componer de una mezcla de etanol y de al menos un gas inerte" significa además que la mezcla puede contener las impurezas usuales contenidas en etanol y/o las impurezas usuales contenidas en el gas inerte usado, al menos uno, por
50 ejemplo las impurezas usuales contenidas en el nitrógeno.
55

Según una forma de realización preferida el suministrar según (a) comprende una purificación de la mezcla que contiene el etileno obtenido a partir de la deshidratación. La purificación se efectúa preferiblemente mediante lavados de gas y/o condensación, en cuyo caso se absorben o se condensan los residuos de etanol.

5 Preferiblemente se emplea al menos una parte del etileno obtenido a partir de la deshidratación y opcionalmente purificado, como componente de la mezcla G1 según (i).

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método tal como se describe arriba, que comprende adicionalmente

(a) suministrar etileno mediante deshidratación de etanol, en cuyo caso al menos una parte del etileno de (a) se emplea como componente de la mezcla G1 según (i).

10 La puesta en contacto de la mezcla G1 con el catalizador que contiene plata se realiza usualmente a temperatura elevada. Se prefieren temperaturas en el rango de 180 °C a 300 °C, más preferidas temperaturas en el rango de 185 °C a 290 °C, más preferidas temperaturas en el rango de 190 °C a 280 °C, y particularmente preferidas temperaturas en el rango de 200 °C a 270 °C. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método, tal como se describe arriba, en cuyo caso la puesta en contacto según (i) se efectúa a una temperatura en el rango de 180 °C a 300 °C, preferible en el rango de 200 °C a 270 °C. Usualmente (i) se realiza a presiones en el rango de 5 bar a 30 bar. La puesta en contacto se efectúa preferiblemente según (i) a una presión en el rango de 5 bar a 25 bar, preferible a una presión en el rango 10 bar a 20 bar y particularmente preferible a una presión en el rango de 14 bar a 20 bar. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método tal como se describe arriba en cuyo caso la puesta en contacto según (i) se efectúa a una presión en el rango de 14 bar a 20 bar.

La GHSV (gas hourly space velocity) aplicada en (i) depende del tipo del reactor seleccionado, por ejemplo del tamaño / área promedio del reactor y de la forma y del tamaño del catalizador. La GHSV se encuentra en el rango de 800 a 10000 por hora, preferible en el rango de 2000 a 6000, más preferible en el rango de 3000 a 6000, en cuyo caso los ratios se refieren al volumen del catalizador.

25 Por consiguiente la presente invención también se refiere a un método, tal como se describe arriba, en cuyo caso la puesta en contacto según (i) se efectúa con una GHSV en el rango de 3000 a 6000.

De manera típica, la puesta en contacto según (i) se realiza por un tiempo de corrida $\Delta t(i)$, que es más de 100 h. Por el tiempo de corrida $\Delta t(i)$ se entiende en tal caso todo el tiempo de corrida de un proceso de oxidación realizado con un catalizador, antes de que se vuelva necesario un intercambio.

30 El tiempo de corrida $\Delta t(i)$ es preferiblemente más de 100 h, preferiblemente más de 200 h, más preferible mayor a 500 h, y particularmente preferible mayor a 1000 h.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método, tal como se describe arriba, en cuyo caso el tiempo de corrida $\Delta t(i)$ es de al menos 100 h.

35 Durante la puesta en contacto según (i), el catalizador, tal como se describe arriba, se pone en contacto adicionalmente al menos una vez con una mezcla G2 que contiene etanol por un tiempo de corrida $\Delta t(ii)$. Esta puesta en contacto se efectúa preferiblemente en un punto del tiempo en el que ya ha iniciado una desactivación o parcialmente una desactivación del catalizador.

40 La puesta en contacto con la mezcla que contiene etanol según (ii) en el método de la invención no se realiza durante todo el tiempo de corrida $\Delta t(i)$ sino solo por uno o varios lapsos de tiempo $\Delta t(ii)$ durante el tiempo de corrida $\Delta t(i)$. Se prefiere que el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ sea menor a 24 h. El tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ se encuentra más preferible en el rango de 0,1 a 12 h, preferible en el rango de 0,1 a 6 h, más preferible en el rango de 0,1 a 5 h, y particularmente preferible en el rango de 0,1 a 4 h.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método, tal como se describe arriba, en cuyo caso el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ se encuentra en el rango de 0,1 a 4 h.

45 Según la necesidad, durante el tiempo de corrida $\Delta t(i)$ la puesta en contacto según (ii) puede realizarse una o varias veces, por ejemplo cinco veces, cuatro veces, tres veces, dos veces o una vez. Que tan frecuente se realiza el paso (ii) depende, por ejemplo, del grado de la desactivación del catalizador o de la duración del tiempo de corrida $\Delta t(i)$. En el caso de que la puesta en contacto según (ii) se realice no una vez sino varias veces, la suma de todos los tiempos de corrida $\Delta t(ii)$ asimismo es menor a $\Delta t(i)$. La proporción de $\Delta t(i)$ a la suma de los tiempos de corrida $\Delta t(ii)$, es decir a $\Sigma(\Delta t(ii))$, se encuentra preferiblemente en el rango de 10 a 10000, por ejemplo en el rango de 100 a 10000, preferiblemente en el rango de 10 a 1000.

Además, en la puesta en contacto de varias veces, el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ puede variar según la defensa en los marcos mencionados; es decir, si el catalizador debe entrar en contacto más de una vez con la mezcla G2, respectivamente por un tiempo de corrida $\Delta t(ii)$, $\Delta t(ii)$ puede variar dentro de los rangos arriba mencionados de vez a vez.

5 Para la puesta en contacto según (ii), la mezcla G2 se alimenta junto con la mezcla G1 al reactor, al menos uno, y allí ponerse en contacto con el catalizador, tal como se describe arriba. En tal caso G1 y G2 pueden alimentarse en diferentes sitios o conjuntamente en la misma posición al reactor, al menos uno. La mezcla G2 se combina con G1 preferiblemente antes de ser suministradas, es decir preferiblemente se dosifica a la mezcla G1, y la mezcla generada de G1 y G2 se conduce a continuación como gas de alimentación al reactor, al menos un.

10 Por consiguiente la presente invención también se refiere a un método, tal como se describe arriba, en el que la mezcla G2 se dosifica a la mezcla G1 antes de ponerse en contacto con el catalizador según (ii).

La puesta en contacto según (ii) por el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ se realiza aquí esencialmente en las mismas condiciones que la puesta en contacto según (i), es decir a temperaturas en el rango de 180 °C a 300 °C, preferible a temperaturas en el rango de 185 °C a 290 °C, más preferible a temperaturas en el rango de 190 °C a 280 °C, y particularmente preferible a temperaturas en el rango de 200 °C a 270 °C. Antes de dosificar a la mezcla G1, la mezcla G2 se lleva preferiblemente a una temperatura en el rango de 170 a 270 °C.

La puesta en contacto se efectúa con mayor preferencia a una presión en el rango de 5 bar a 30 bar, preferible a una presión en el rango 10 bar a 20 bar y particularmente preferible a una presión en el rango de 14 bar a 20 bar. Además, la puesta en contacto según (ii) se realiza por el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ esencialmente con la misma GHSV que la puesta en contacto según (i), es decir, con una GHSV en el rango de 800 a 10000 por hora, preferible en el rango de 2000 a 6000, más preferible en el rango de 3000 a 6000.

En lo que concierne a la composición de la mezcla G2, esta mezcla contiene etanol preferiblemente en una cantidad de al menos 0,01 % respecto del peso total de G2. La mezcla se compone preferiblemente de etanol. "Componerse de etanol" significa en este contexto que G2 contiene etanol más las impurezas usuales contenidas en etanol como, por ejemplo, metanol, propanol, acetaldehído y/o ácido acético. El etanol empleado en (i), según una modalidad de la invención, es etanol no convertido durante la deshidratación de etanol según (a) y purificado de manera adecuada.

Según una forma de realización alternativa, la mezcla G2 contiene, además de etanol, al menos un promotor evaporable seleccionado del grupo compuesto por Re, W, y Mo. El término "promotor evaporable", tal como se usa en el contexto de la invención, comprende tanto compuestos evaporables de los promotores como también corrientes de gas que contienen el promotor en su forma elemental o en una forma adecuada, es decir, evaporable o volátil.

El promotor evaporable, al menos uno, es renio. Se prefiere emplear renio como compuesto de renio, más preferible como solución etanólica de un compuesto de renio. Heptóxido de renio, perrenato de amonio o metil-trioxo-renio se usan preferiblemente como compuesto de renio.

Por consiguiente la presente invención también se refiere a un método, tal como se describe arriba, en el que la mezcla G2 contiene adicionalmente heptóxido de renio.

En el caso en que G2, además de etanol, contiene al menos un promotor evaporable, entonces G2 contiene el promotor, al menos uno, preferiblemente en una cantidad en el rango de 10 a 2000 ppm, preferible en una cantidad en el rango de 50 a 500 ppm, respecto del peso total del catalizador usado.

La mezcla G2 durante el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ se usa preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,01 % en volumen a 5 % en volumen, más preferible en una cantidad en el rango de 0,01 a 3 % en volumen, más preferible en una cantidad en el rango de 0,01 a 2 % en volumen, más preferible en una cantidad en el rango de 0,01 a 1 % en volumen, más preferible en una cantidad en el rango de 0,01 a 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de G1 y G2.

Por consiguiente la presente invención también se refiere a un método, tal como se describe arriba, en el que la mezcla G2 durante el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ se emplea en una cantidad en el rango de 0,01 a 0,5 % en volumen, respecto de la suma de los volúmenes de G1 y G2.

Si la puesta en contacto según (ii) se realiza al menos dos veces, los pasos (ii) realizados respectivamente pueden realizarse en condiciones de proceso esencialmente iguales; es decir, por ejemplo, con una composición esencialmente igual de la mezcla G2, con una cantidad esencialmente igual de G2, respecto de la suma de los volúmenes de G1 y G2, el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ esencialmente igual, temperatura esencialmente igual y presión

esencialmente igual. Asimismo es posible que se diferencien al menos dos pasos (ii) en uno o varios parámetros como, por ejemplo, la composición de la mezcla G2, la cantidad empleada de la mezcla G2, la temperatura, la presión y/o el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$.

En el caso que, por ejemplo, varíe la composición de la mezcla G2, tal como se describe arriba, el catalizador se pone en contacto con la mezcla G2, por ejemplo, durante el tiempo de corrida $\Delta t(iix)$, y durante el tiempo de corrida $\Delta t(iiy)$ con otra mezcla G2, la cual se diferencia en su composición, es decir, por ejemplo, en el número y/o cantidad de los promotores contenidos opcionalmente allí, de la mezcla G2 que se emplea durante el tiempo de corrida $\Delta t(iix)$.

Según una forma de realización del método de la invención, el catalizador se pone en contacto según (ii) al menos una vez con una mezcla G2, que se compone de etanol, y al menos una vez con una mezcla G2 que contiene etanol y renio.

Si la puesta en contacto se realiza al menos dos veces, los tratamientos respectivos según (ii) de manera inmediata pueden realizarse sucesivamente en el tiempo. Asimismo es posible que los pasos individuales (ii) se efectúen uno tras otro a intervalos de tiempo. Si la puesta en contacto según (ii) se realiza al menos tres veces, los intervalos de tiempo entre los pasos (ii) respectivos pueden ser iguales o diferentes. Asimismo es posible realizar dos o más pasos (ii) inmediatamente a continuación uno del otro, es decir sin intervalo de tiempo, y dos o más con intervalo de tiempo.

El método de la invención se realiza ventajosamente en un proceso cíclico. En tal caso, la mezcla G1 se hace recircular por el reactor y se pone en contacto con el catalizador según (i). En puntos definidos de tiempo, tal como se describe arriba, adicionalmente al menos una vez se hace pasar G2 junto con G1 por el reactor por un lapso de tiempo $\Delta t(ii)$. Después de poner en contacto, de la corriente de gas producto se retiran el óxido de etileno formado por oxidación directa y los subproductos formados durante la reacción. Se retira, por ejemplo, al menos una parte del dióxido de carbono contenido en la mezcla de producto. Esta remoción se efectúa de manera típica por medio de absorbentes de dióxido de carbono. Si la mezcla de producto también contiene etanol como resultado de la puesta en contacto según (ii), éste también se retira opcionalmente de manera adecuada. La remoción se efectúa de manera típica mediante lavado de gas y/o un condensador, en cuyo caso el etanol se absorbe o se condensa. La separación del óxido de etileno de la corriente de gas producto y su puesta a punto pueden efectuarse según método usuales del estado de la técnica (véase en comparación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5th Ed.; vol. A2 0; páginas 117-135, 123-125; editorial VCH Verlagsgesellschaft (sociedad editora); Weinheim 1987). La mezcla obtenida después de separar los subproductos y el óxido de etileno y, opcionalmente, el etanol, después de completarse con las cantidades requeridas de etileno, oxígeno y otros componentes opcionales, se hace pasar de nuevo al reactor como mezcla G1 que comprende los componentes arriba descritos.

La invención se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Los ejemplos se realizaron en un reactor de prueba compuesto de un tubo de reacción colocado en posición vertical, hecho de acero inoxidable, con un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 2300 mm. El tubo de reacción provisto con una camisa se calentó con aceite caliente de una temperatura T que fluía a través de la camisa. Con muy buena aproximación la temperatura del aceite corresponde a la temperatura en el tubo de reacción y de esta manera a la temperatura de reacción. El tubo de reacción estaba lleno de abajo hacia arriba, a una altura de aproximadamente 200 mm, con esferas de esteatita inerte; por encima de éstas, a una altura de aproximadamente 1100 mm estaba lleno de gravilla de catalizador con una granulometría de 0,5 - 1,0 mm; y por encima de esto, a una altura de aproximadamente 700 mm, estaba lleno con esferas de esteatita inerte. El gas de partida entraba al reactor desde arriba y salía en el extremo inferior después de pasar por el lecho de catalizador.

El gas de partida estaba compuesto de 7 % en volumen de O_2 y 35 % en volumen de C_2H_4 así como 0,15 % en volumen de H_2O , 1,0 % en volumen de CO_2 , el resto de CH_4 (metano). Los ensayos se realizaron a $p = 15$ bar, una carga de gas (GHSV) de $4750\ h^{-1}$ así como un rendimiento tiempo y espacio de óxido de etileno de $0,25\ kgEO / LKat./h$.

La temperatura de reacción se reguló según el rendimiento predeterminado de tiempo y espacio del óxido de etileno. Para optimizar el catalizador con respecto a la selectividad y al índice de conversión se dosifican 3 ppm en volumen de cloruro de etilo como moderador de alimentación.

El gas que sale a la salida del reactor se analizó por medio de cromatografía de gases GC online. De los resultados de análisis se averiguaron el índice de conversión (actividad de catalizador) y la selectividad. En el rendimiento tiempo de espacio de óxido de etileno la temperatura de reacción necesaria para el primero fue una medida de la

actividad del catalizador, en cuyo caso la actividad del catalizador aquí es inversamente proporcional a la temperatura de reacción.

Por consiguiente, en el caso de rendimiento predeterminado de tiempo espacio del óxido de etileno se hace ostensible una actividad del catalizador superior gracias a una temperatura de reacción más baja. Por lo contrario, en el caso de rendimiento predeterminado tiempo espacio de óxido de etileno se hace ostensible una actividad del catalizador más baja debido a la temperatura de reacción superior.

El catalizador de plata empleado se componía de aproximadamente 15 % en peso de plata sobre un material de soporte hecho de Al_2O_3 alfa con fracciones bajas de SiO_2 así como trazas de óxidos de metal alcalino y de metal alcalino térreo (absorción de agua específica aproximadamente de 0,5 ml/g; área BET específica de aproximadamente 0,9 m^2/g medida según DIN-ISO 9277). Como elementos de promotor que incrementan la selectividad, el catalizador contenía adicionalmente litio y cesio, así como tungsteno y azufre.

La dosificación de los alcoholes en forma líquida se efectuó por medio de una bomba (del tipo Bischoff con cabeza de microbomba de 0 - 2 ml) a presión de reacción. Los alcoholes se dosificaron a la corriente de gas de entrada en tal caso por encima del tubo de reacción propio y se calentó a cerca de 175 °C dentro de una bobina de tubo hecha de acero inoxidable, de cerca de 1000 mm de largo, calentada a cerca de 175 °C. Los alcoholes se evaporaron en tal caso dependiendo de su temperatura de ebullición (en el caso de etanol y etanol) o se calentaron previamente en forma líquida (en el caso de 1-butanol, 1-propanol y 2-propanol).

Ejemplo 1

Alimentación de etanol

El catalizador de plata se instaló en el tubo de reacción tal como se describe arriba. Primero se lavó el catalizador durante cerca de 12 h sin presurizar a 230 °C con nitrógeno, de conformidad con una GHSV de cerca de 3000 h^{-1} y de esta manera se liberó de humedad o de otras sustancias adherentes. El catalizador arrancó después de alcanzar la presión de reacción de 15 bar ajustando por etapas la mezcla de gas de entrada arriba descrita, en cuyo caso el nitrógeno se reemplazó en etapas por metano como gas inerte. Luego, la temperatura de reacción se ajustó de tal manera que se logró un rendimiento tiempo espacio de óxido de etileno de 0,25 $\text{kg}(\text{EO}) / \text{l}(\text{cat.}) / \text{h}$.

Después de aproximadamente 150 h de tiempo de operación el catalizador alcanzó un estado estacionario, es decir un nivel equilibrado de actividad y selectividad. Luego se efectuó la alimentación de etanol, sin que se modificaran en tal caso las demás condiciones de reacción. La velocidad de dosificación fue de 2,0 ml/h, correspondiente a 0,3 % en volumen de etanol. Durante 60 minutos se dosificó una cantidad de etanol de 2 ml. Inmediatamente después de la adición ocurrió una disminución en el desempeño del catalizador. Después de algunas horas se alcanzó de nuevo un nivel de desempeño estacionario del catalizador en el caso de un rendimiento de tiempo espacio de óxido de etileno. Los resultados se recopilan en la tabla 1.

Tabla 1: Desempeño de catalizador antes, durante y después de la alimentación de etanol

Observación	Tiempo de corrida (h)	Temperatura (°C)*	Selectividad (%)
Estado estacionario antes de alimentación	120	229	81,4
inmediatamente después de alimentación	-	229	78,9
Estado estacionario después de alimentación	140	228	81,7
* La temperatura es inversamente proporcional a la actividad del catalizador.			

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Alimentación de metanol

El ejemplo 2 se realizó de manera análoga al ejemplo 1 aunque con la diferencia de que en lugar de alimentación de etanol, se efectuó alimentación de metanol. Los resultados se recopilan en la tabla 2.

Tabla 2: Desempeño del catalizador antes, durante y después de la alimentación de metanol

Observación	Tiempo de corrida (h)	Temperatura (°C)*	Selectividad (%)
Estado estacionario antes de alimentación	120	248	81,8
inmediatamente después de alimentación	-	248	80,7
Estado estacionario después de alimentación	150	248	82,0
* La temperatura es inversamente proporcional a la actividad del catalizador.			

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

Alimentación de 1-propanol

- 5 El ejemplo 3 se realizó de manera análoga al ejemplo 1 aunque con la diferencia de que en lugar de la alimentación de etanol se efectuó una alimentación de 1-propanol. Los resultados se recopilan en la tabla 3.

Tabla 3: Desempeño del catalizador antes, durante y después de la alimentación de 1-propanol

Observación	Tiempo de corrida (h)	Temperatura (°C)*	Selectividad (%)
Estado estacionario antes de alimentación	160	228	81,5
inmediatamente después de alimentación	-	228	80,1
Estado estacionario después de alimentación	200	228	81,3
* La temperatura es inversamente proporcional a la actividad del catalizador			

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

- 10 Alimentación de 2-Propanol

El ejemplo 4 se realizó de manera análoga al ejemplo 1, aunque con la diferencia de que en lugar de la alimentación de etanol se efectuó la alimentación de 2-propanol. Los resultados se recopilan en la tabla 4.

Tabla 4: Desempeño del catalizador antes, durante y después de la alimentación de 2-propanol

Observación	Tiempo de corrida (h)	Temperatura (°C)*	Selectividad (%)
Estado estacionario antes de alimentación	190	229	82,0
inmediatamente después de alimentación	-	229	80,2
Estado estacionario después de alimentación	200	230	82,0
* La temperatura es inversamente proporcional a la actividad del catalizador			

- 15 **Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)**

Alimentación de 1-butanol

El ejemplo 5 se realizó de manera análoga al ejemplo 1, aunque con la diferencia de que en lugar de la alimentación de etanol se efectuó la alimentación de 1-butanol. Los resultados se recopilan en la tabla 5.

Tabla 5: Desempeño del catalizador antes, durante y después de la alimentación de 1-butanol

Observación	Tiempo de corrida (h)	Temperatura (°C)*	Selectividad (%)
Estado estacionario antes de alimentación	170	226	81,6
inmediatamente después de alimentación	-	226	80,5
Estado estacionario después de alimentación	190	226	81,9
* La temperatura es inversamente proporcional a la actividad del catalizador			

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Sin alimentación de un alcohol

- 5 El ejemplo 6 se realizó de manera análoga al ejemplo 1, aunque con la diferencia de que no se efectuó una alimentación de un alcohol. Los resultados se recopilan en la tabla 6.

Tabla 6: Desempeño el catalizador en determinados tiempos de corrida sin alimentación de un alcohol

Observación	Tiempo de corrida (h)	Temperatura (°C)*	Selectividad (%)
Estado estacionario	125	228	81,4
Estado estacionario	250	228	81,4
* La temperatura es inversamente proporcional a la actividad del catalizador			

- 10 Puede verse que usando el método de la invención se afectan la actividad, que es inversamente proporcional a la temperatura de reacción, y la selectividad del catalizador. Por lo tanto es posible en el caso de los catalizadores tratados de acuerdo con la invención disminuir la temperatura de reacción después del tratamiento para el mismo rendimiento tiempo-espacio. Esto también es ventajoso en tanto que usando una temperatura de reacción baja se disminuye la formación de subproductos indeseados. Tal como puede verse de los ejemplos, en el ejemplo 1 de la invención después del tratamiento se alcanzó una reducción de la temperatura de reacción (al mismo rendimiento espacio tiempo) y un incremento de la selectividad. En ninguno de los ensayos comparativos, en los que se realizó
- 15 el método con alcoholes diferentes de etanol, (a un mismo rendimiento espacio tiempo) pudo lograrse una disminución tal de la temperatura de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Método continuo para la producción un óxido de alquileo mediante oxidación directa de un alqueno con oxígeno, el cual comprende
 - (i) poner en contacto continuamente un catalizador que contiene plata con una mezcla G1 que contiene el alqueno y oxígeno durante un tiempo de corrida $\Delta t(i)$;
 - (ii) poner en contacto al menos una vez el catalizador según (i) durante la puesta en contacto continua según (i) con una mezcla adicional G2 que contiene etanol, durante un tiempo de corrida $\Delta t(ii)$, en cuyo caso $\Delta t(i) > \Delta t(ii)$.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el tiempo de corrida $\Delta t(i)$ es al menos de 100 h.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que el tiempo de corrida $\Delta t(ii)$ se encuentra en el rango de 0,1 a 4 h.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la puesta en contacto según (i) se efectúa a una temperatura en el rango de 180 °C a 300 °C, preferible a una temperatura en el rango de 200 °C a 270 °C.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la puesta en contacto según (i) se efectúa a una presión en el rango de 14 bar a 20 bar.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la puesta en contacto según (i) se efectúa con una GHSV (gas hourly space velocity) en el rango de 3000 a 6000 h⁻¹.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la mezcla G2 se dosifica a la mezcla G1 antes de ponerse en contacto con el catalizador según (ii).
8. Método según la reivindicación 7, en el que antes de dosificarse la mezcla G2 se lleva a una temperatura en el rango de 170 a 270 °C.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la mezcla G2 se emplea en una cantidad en el rango de 0,05 % en volumen a 1 % en volumen, preferible en una cantidad en el rango de 0,1 a 0,5 % en volumen, cada caso respecto de la suma de los volúmenes G1 y G2.
10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el alqueno es etileno y el óxido de alquileo es óxido de etileno.
11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la mezcla G1 contiene un gas inerte.
12. Método según la reivindicación 11, en el que el gas inerte se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno, argón, metano, helio y mezclas de dos o más de los mismos.
13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la mezcla G1 contiene un compuesto de halógeno, preferible n compuesto de halógeno orgánico seleccionado del grupo compuesto por cloruro de etilo, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de vinilo y mezclas de uno o más de estos compuestos.
14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la mezcla G1 contiene adicionalmente un compuesto de nitrógeno, preferible monóxido de nitrógeno y/o dióxido de nitrógeno.
15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la mezcla G2 contiene adicionalmente heptóxido de renio.
16. Método según una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el catalizador que contiene plata comprende un material de soporte inerte, preferible un óxido de aluminio alfa.
17. Método según una de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el catalizado contiene plata en una cantidad de 10 a 30 % en peso, respecto del peso total del catalizador.
18. Método según una de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el catalizador comprende adicionalmente al menos un promotor.

19. Método según la reivindicación 18, en el que el promotor, al menos uno, se selecciona del grupo compuesto por Re, W, Mo, Rb, Li, K, Cs, Sr, Ba, Ca, P, B, In, Sn, Sb, Tl, Pb, S, Bi y mezclas de dos o más de los mismos.