

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 256**

51 Int. Cl.:

B01J 29/90 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2006 E 06769033 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 1907115**

54 Título: **Procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio**

30 Prioridad:

27.07.2005 KR 20050068302

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

30.09.2013

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)
99, Seorin-dong Jongno-gu
Seoul 110-110, KR**

72 Inventor/es:

**KWAK, BYONG SUNG;
OH, SEUNG HOON;
KIM, TAE JIN;
CHOO, DAE HYUN y
CHUNG, YOUNG MIN**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 424 256 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio

5 Sector técnico

La presente invención se refiere, en términos generales, a un procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio, y más particularmente a un procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio utilizado en la epoxidación de una olefina, mediante un tratamiento simple con un disolvente mixto, que comprende peróxido de hidrógeno acuoso y alcohol, en el que la actividad del catalizador regenerado es igual a la del catalizador nuevo y se mantiene estable durante un período prolongado.

Técnica anterior

15 En general, un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio se utiliza en la conversión de un hidrocarburo saturado en alcohol o cetona, o en la hidroxilación de un compuesto aromático, y también tiene una actividad alta en la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno. Sin embargo, se conoce el hecho de que el catalizador de tamiz molecular que contiene titanio se inactiva rápidamente debido a su envenenamiento. Por consiguiente, a fin de aplicar el procedimiento de epoxidación de un compuesto olefínico mediante la reacción con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio a la preparación comercial de óxido de olefina o epóxido, se necesita esencialmente una técnica de regeneración del catalizador que permita la utilización reiterada del catalizador, junto con técnicas de reacción y de proceso para prevenir su rápida inactivación. En consecuencia, se han propuesto diversas técnicas relacionadas con el procedimiento de regeneración del catalizador.

25 En particular, un procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio se basa, en gran parte, en un proceso de calcinación y un proceso de lavado con disolvente. El proceso de calcinación es una técnica habitual de regeneración catalítica, que se describe en las patentes de EE. UU. Nos. 5.753.576, 5.741.749, 6.169.050, 6.380.119 y 6.790.969. En dicho proceso de calcinación, el material de carbono depositado se calcina a una temperatura elevada o se elimina por craqueo térmico, con lo que se regenera el catalizador. Sin embargo, a consecuencia de la reacción a temperatura elevada, el procedimiento anterior deforma el catalizador y resulta difícil de aplicar a un reactor, tal como un reactor multitubular o un reactor con camisa. Por consiguiente, en los últimos años se han llevado a cabo investigaciones exhaustivas para desarrollar métodos de regeneración de catalizadores mediante un proceso de lavado con disolvente.

35 La patente de EE. UU. No. 5.916.835 da a conocer un procedimiento de regeneración de un catalizador inactivado mediante un proceso de lavado que utiliza diversos disolventes. De acuerdo con esta patente, si el proceso de lavado con disolvente se lleva a cabo con metanol a 50~250°C durante 0,5~12 horas, se puede obtener el mejor efecto de regeneración del catalizador. Sin embargo, el procedimiento anterior presenta la desventaja de que requiere una etapa adicional de calcinación con oxígeno a 400~900°C, y además no se confirma si la actividad del catalizador regenerado se mantiene durante un período prolongado.

45 Con el fin de aumentar la eficiencia de la regeneración del catalizador y disminuir el período de regeneración, la patente de EE. UU. No. 6.066.750 da a conocer un procedimiento de regeneración de un catalizador, que comprende la adición de amonio o un catión de metal alcalino a metanol para regenerar un catalizador a 150~250°C. Sin embargo, si el ión metálico permanece en el reactor tras el procedimiento de regeneración catalítica, actúa como impureza y el disolvente utilizado es difícil de recuperar.

50 La patente de EE. UU. No. 6.063.941 da a conocer un procedimiento de regeneración de catalizador en el que el catalizador se puede regenerar de forma eficiente mediante un proceso de lavado que utiliza metanol y, a continuación, peróxido de hidrógeno acuoso al 2~5% en peso y con un valor de pH de 4~7 ajustado con hidróxido de sodio (NaOH) a 50~100°C. Sin embargo, no se describe específicamente el resultado de la regeneración del catalizador.

55 La patente de EE. UU. 6.403.514 da a conocer un procedimiento de regeneración de catalizador utilizando peróxido de hidrógeno acuoso al 30% en peso al que se incorpora un compuesto inorgánico fluorado. Sin embargo, tras la regeneración del catalizador, se requiere esencialmente una etapa de calcinación con aire u oxígeno a 400~600°C a fin de eliminar el ion. Además, aunque se describe el hecho de que se recupera, como mínimo, el 80% de la actividad catalítica inicial, no se menciona si la actividad del catalizador regenerado se mantiene durante un período prolongado.

60 Además, el procedimiento de regeneración de un catalizador con peróxido de hidrógeno acuoso como oxidante también se da a conocer en la patente de EE. UU. No. 5.620.935, en la que se especifica que el mantenimiento de la temperatura de reacción a un valor cercano al punto de ebullición del peróxido de hidrógeno es importante para la regeneración del catalizador. Sin embargo, como resultado de la regeneración, sólo se menciona la recuperación de la actividad catalítica inicial, y no se confirma si la actividad del catalizador regenerado se mantiene durante un período prolongado de tiempo.

La patente europea 1.489.074 da a conocer un procedimiento de regeneración de catalizador mediante un proceso de lavado con metanol, que se caracteriza porque el metanol utilizado para la regeneración del catalizador se recupera al cabo de un período igual al 2~30% del tiempo total necesario para el procedimiento de regeneración. De este modo, el catalizador regenerado está activo durante un período prolongado de 300 horas o más. Sin embargo, el procedimiento de regeneración del catalizador que utiliza únicamente el disolvente sólo es eficaz en casos de inactivación parcial. En casos de inactivación considerable o disminución drástica de la actividad del catalizador debido a un problema con el reactor, aunque el catalizador se regenera, es difícil recuperar su actividad a un nivel predeterminado o superior.

La solicitud de patente alemana DE 198 da a conocer un procedimiento para la producción de epóxidos mediante la reacción de olefinas con peróxido de hidrógeno acuoso y metanol en presencia de un catalizador de epoxidación, en el que se regenera el catalizador.

Descripción de la invención

Problema técnico

En el camino hacia la presente invención, la intensa y exhaustiva investigación sobre métodos de regeneración de catalizadores llevada a cabo por los presentes inventores con el fin de evitar los problemas que presenta la técnica anterior han llevado al desarrollo de un procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio, en el que dicho catalizador de tamiz molecular que contiene titanio se trata con un disolvente mixto específico, de tal modo que el catalizador se puede regenerar fácilmente sin que se produzca el problema de la deformación del catalizador, sin utilizar otros aditivos o procedimientos adicionales, tales como el control de la acidez, y en el que, asimismo, la actividad del catalizador regenerado es igual a la del catalizador nuevo y se mantiene estable durante un período prolongado.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio, en el que los depósitos oxidados y descompuestos presentes en los poros del catalizador de tamiz molecular se tratan con un disolvente mixto que comprende peróxido de hidrógeno acuoso y alcohol, eliminándose de este modo eficazmente los depósitos de los poros, lo que da lugar a un excelente efecto de regeneración del catalizador.

Solución técnica

Con el fin de alcanzar el objetivo anterior, la presente invención da a conocer un procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio, que comprende: i) pretratar el catalizador de tamiz molecular que contiene titanio, que se ha utilizado en la epoxidación de un compuesto olefínico y, por consiguiente, está inactivado, con agua o alcohol, lavando de este modo materiales residuales de la reacción e impurezas; y ii) poner el catalizador pretratado en contacto con una solución de mezcla que comprende peróxido de hidrógeno, agua y alcohol, regenerándose de este modo el catalizador,

en el que el peróxido de hidrógeno presente en la solución de mezcla tiene una concentración de 1-10% en peso; la relación volumétrica de agua/alcohol en la solución de mezcla es de 1:10-10:1 y la etapa ii) se lleva a cabo haciendo pasar la solución de mezcla a través de un lecho de catalizador a un caudal de 0,1-10 cm³/min durante 1-48 horas en condiciones correspondientes a una temperatura de 120-200°C y una presión de 5-30 atm. Además, la presente invención da a conocer un método de epoxidación de olefina, que comprende la regeneración de un catalizador por el procedimiento anterior.

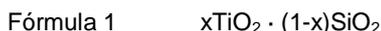
Efectos ventajosos

Según el procedimiento de la presente invención, cuando el catalizador de tamiz molecular que contiene titanio utilizado en la epoxidación de olefina con peróxido de hidrógeno se regenera utilizando un disolvente mixto que comprende peróxido de hidrógeno acuoso y alcohol, los depósitos presentes en los poros del catalizador se pueden eliminar eficientemente sin utilizar ningún aditivo ni hacerse necesario ningún proceso adicional, tal como el control del pH. Además, tras la compleción de la reacción, se puede recuperar la actividad catalítica original y la misma se puede mantener estable durante un período prolongado.

Mejor modo

A continuación, se da una descripción detallada de la presente invención.

El catalizador de tamiz molecular, al que se aplica el procedimiento de regeneración, según la presente invención, es un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio ampliamente utilizado en la oxidación de olefinas y peróxido de hidrógeno, y está representado por la siguiente fórmula 1:



en la que x es un número real comprendido entre 0,001 y 0,05.

5 Entre los ejemplos específicos de catalizador que contiene titanio se incluyen la silicalita de titanio 1 (TS-1) y la silicalita de titanio 2 (TS-2). Preferentemente, se utiliza una zeolita cristalina que contiene titanio con una estructura cristalina MFI o MEL. En particular, es más preferente la silicalita de titanio 1, con una estructura cristalina MFI. Dicha zeolita que contiene titanio se puede preparar por diversos métodos, dados a conocer en las patentes de EE. UU. Nos. 4.410.501, 5.646.314, 6.037.484 y 6.372.924.

10 El catalizador de silicalita de titanio puede estar presente en forma de polvo, gránulos, extruido, comprimidos, esferas, *pellets* u otras formas físicas, en función de su aplicación final. Además, el catalizador de silicalita de titanio se puede moldear tras mezclarse con un aglutinante durante la epoxidación, si es necesario. El tipo de aglutinante no está particularmente limitado, y se puede utilizar cualquier aglutinante mientras no reaccione con el peróxido de hidrógeno o un producto de óxido de olefina en las condiciones de reacción de la epoxidación. Además, se puede aplicar un proceso de moldeo ampliamente conocido en la técnica. Preferentemente, el aglutinante se selecciona entre el grupo que comprende sílice amorfa, alúmina, sílice-alúmina, titania y zirconia. Más preferentemente, se pueden utilizar sílice o alúmina. En tal caso, el aglutinante está contenido en el catalizador en una cantidad de aproximadamente el 5~95% en peso, y preferentemente de aproximadamente el 10~50% en peso.

20 La epoxidación de olefinas utilizando el catalizador de tamiz molecular que contiene titanio se puede llevar a cabo haciendo reaccionar una cantidad predeterminada de un compuesto olefínico con peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador anterior, tal como se conoce en la técnica.

25 El compuesto olefínico utilizado en la epoxidación, según la presente invención, tiene como mínimo un doble enlace y puede ser de tipo cíclico, ramificado o lineal. Habitualmente, se pueden utilizar compuestos olefínicos alifáticos C2~C10, más específicamente etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-octeno, ciclohexeno, cicloocteno, etc. Preferentemente, son útiles las olefinas alifáticas C2~C6. Más preferentemente, en la epoxidación, según la presente invención, se utiliza propileno. En este caso, el propileno se puede suministrar al sistema de reacción en forma de líquido o de gas. Se puede utilizar propileno puro o una mezcla con menos del 10% de propano.

30 Además, el peróxido de hidrógeno, que reacciona con el compuesto olefínico en la epoxidación, según la presente invención, se utiliza típicamente en forma de solución acuosa. Preferentemente, como solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1~90% en peso, y preferentemente al 5~70% en peso, en la presente invención se pueden utilizar una solución de peróxido de hidrógeno a la que se añade un estabilizante disponible en el mercado y una solución de peróxido de hidrógeno en bruto sin añadirle estabilizante.

35 En la epoxidación, según la presente invención, la olefina se utiliza preferentemente en una cantidad en exceso a fin de obtener una conversión elevada del peróxido de hidrógeno. Por consiguiente, la relación molar de peróxido de hidrógeno con respecto a olefina es de aproximadamente 1 o mayor, y preferentemente de aproximadamente 1~10.

40 En la epoxidación, según la presente invención, las condiciones de reacción se controlan preferentemente con el fin de convertir eficientemente el peróxido de hidrógeno lo más rápido posible a la vista de varios factores. Por ejemplo, en condiciones correspondientes a una temperatura de aproximadamente 0~100°C, y preferentemente de aproximadamente 20~60°C, y una presión comprendida entre la presión atmosférica y 100 atm, y preferentemente entre la presión atmosférica y 30 atm, el catalizador se añade o se carga en una cantidad apropiada a fin de convertir el 90% o más de peróxido de hidrógeno dentro del tiempo de reacción o el tiempo de residencia seleccionados, si es necesario. El experto en la materia puede determinar estas condiciones sobre la base de la cantidad de catalizador por 1 mol de olefina (por ejemplo, si se lleva a cabo un proceso de reacción por lotes) o sobre la base de una velocidad espacial (por ejemplo, si se lleva a cabo un proceso de reacción continuo), si es necesario. En particular, las condiciones de reacción específicas se determinan dentro de un intervalo capaz de minimizar la descomposición del peróxido de hidrógeno y la conversión adicional de un producto de óxido de olefina en un subproducto. Por otra parte, si la olefina, tal como propileno, presente en una fase gaseosa a presión atmosférica, se utiliza como material de reacción, la presión en el reactor debe mantenerse preferentemente a presión atmosférica o superior, de modo que el propileno esté contenido en el líquido a una concentración deseada.

45 Para la epoxidación, según la presente invención, se puede utilizar un reactor continuo sin limitación particular. El reactor continuo se puede utilizar eficazmente desde el punto de vista de minimizar el tiempo de contacto con el catalizador, a fin de no convertir el óxido de olefina resultante de la epoxidación en un subproducto adicional, y de retirar de manera continua los productos de reacción durante la reacción, lo que da lugar a una velocidad de reacción elevada. Más específicamente, la epoxidación se puede llevar a cabo suministrando de forma continua una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, un disolvente y una olefina, sola o en combinación, como medio de reacción, a un reactor tubular, permitiendo que el material de reacción fluya sobre un lecho fijo de catalizador, o a un reactor que utiliza una suspensión líquida.

65

En el procedimiento de regeneración del catalizador de tamiz molecular que contiene titanio y que presenta una actividad catalítica disminuida debido a la utilización del compuesto olefínico en la epoxidación, una primera etapa es una etapa de pretratamiento de lavado del catalizador, que tiene su actividad catalítica disminuida a un nivel predeterminado o menor, o que está desactivado debido a la utilización de olefina en la oxidación, utilizando agua o alcohol.

En un reactor continuo, tras la compleción de la reacción, el catalizador se puede regenerar sin extraerse del reactor. Cuando la actividad del catalizador disminuye a un nivel predeterminado o menor, se lleva a cabo el proceso de lavado del catalizador sin suministrar el medio de reacción, que comprende la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, el disolvente y la olefina, y dejando fluir el agua o el alcohol por el reactor. Aunque las condiciones de reacción no están particularmente limitadas en la etapa de pretratamiento, el proceso de lavado se lleva a cabo de manera eficiente a un caudal de 0,1~10 cm³/min, y preferentemente de 0,5~4 cm³/min, en condiciones correspondientes a una temperatura de 0~60°C, y preferentemente de 30~50°C, y una presión comprendida entre la presión atmosférica y 100 atm, y preferentemente entre la presión atmosférica y 30 atm,

Tras la compleción de la etapa de pretratamiento, se lleva a cabo una etapa de regeneración del catalizador como segunda etapa.

Es decir, el catalizador se regenera utilizando la solución de mezcla mencionada anteriormente, que comprende el alcohol y el peróxido de hidrógeno.

Tal como alcohol, se puede utilizar cualquier alcohol, siempre que pueda mantenerse en fase líquida y se pueda mezclar con el agua. Preferentemente, se pueden utilizar de forma eficaz alcoholes C1~C10, y más preferentemente metanol, etanol, propanol o butanol. En particular, se utiliza más preferentemente metanol. Además, el alcohol y el agua se mezclan en una relación volumétrica de 1:10~10:1, y preferentemente de 1:2~2:1.

El peróxido de hidrógeno se utiliza en una concentración del 1~10% en peso, sobre la base de la solución acuosa que contiene el alcohol.

En una realización, no correspondiente a la presente invención, que utiliza un reactor por lotes, el catalizador recuperado en el proceso de pretratamiento se añade a la solución de mezcla y, a continuación, se agita a una temperatura predeterminada durante un período predeterminado. Por ejemplo, en condiciones correspondientes a una temperatura de aproximadamente 120~200°C, y preferentemente de aproximadamente 120~150°C, y una presión de aproximadamente 5~50 atm, y preferentemente de aproximadamente 5-30 atm, se puede llevar a cabo un proceso de agitación durante aproximadamente 1~48 horas, preferentemente durante aproximadamente 4~24 horas, y más preferentemente durante 6~12 horas. A continuación, el catalizador regenerado se vuelve a lavar con alcohol o agua, se seca y se utiliza en la reacción.

Si se utiliza el reactor continuo, el catalizador no se extrae del mismo para someterlo a un procedimiento de regeneración tras la compleción de la reacción. La reacción continua se lleva a cabo en condiciones parecidas a las de la reacción por lotes. Es decir, la reacción continua se puede llevar a cabo haciendo pasar una solución de mezcla, que comprende peróxido de hidrógeno acuoso y alcohol, a través del lecho de catalizador en el reactor continuo a un caudal de 0,1~10 cm³/min, y preferentemente de 4 cm³/min, en un intervalo de temperatura de 25~200°C. Cuando se ha completado el procedimiento de regeneración, se deja fluir alcohol o agua en el reactor a fin de lavar nuevamente el catalizador. Dicho proceso de lavado se lleva a cabo a un caudal de aproximadamente 0,1~10 cm³/min, y preferentemente de 0,5~4 cm³/min, en condiciones correspondientes a una temperatura de 0~60°C, y preferentemente de aproximadamente 30~50°C, y una presión comprendida entre la presión atmosférica y 100 atm, y preferentemente entre la presión atmosférica y 30 atm. El período necesario para el proceso de lavado puede variar con la cantidad de catalizador. Por ejemplo, el proceso de lavado se lleva a cabo durante un período de hasta aproximadamente 5 horas, y preferentemente de aproximadamente 2 horas.

Tras la compleción del procedimiento de regeneración del catalizador, según la presente invención, el medio de reacción que comprende la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, el disolvente y la olefina se puede volver a introducir en el reactor para la epoxidación.

En la presente invención, tras la compleción de la epoxidación, el componente de óxido de olefina que se pretende obtener se puede separar y recuperar mediante un proceso de uso habitual en la técnica, y la presente invención no se limita a procesos de recuperación y separación particulares.

Modo de llevar a cabo la invención

Se puede tener una mejor comprensión de la presente invención a partir de los siguientes ejemplos, que se exponen a fin de ilustrarla, pero no deben considerarse limitativos de la misma.

Ejemplo 1

La epoxidación se llevó a cabo con un catalizador de silicalita (1,35% en peso de titanio). Tras llevar a cabo la epoxidación durante un período prolongado, cuando el catalizador se inactivó y, por consiguiente, su actividad se redujo a un nivel predeterminado o menor, no se suministró ningún medio de reacción, que comprendía una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, un disolvente y propileno, y se llevó a cabo un proceso de pretratamiento a un caudal de 1 cm³/min durante 2 horas en condiciones de 40°C y 16 bar, utilizando metanol para lavar los materiales residuales de reacción y las impurezas. Una vez completado el proceso de pretratamiento, se llevó a cabo un procedimiento de regeneración del catalizador utilizando una solución de mezcla compuesta por peróxido de hidrógeno acuoso y metanol. La solución de lavado utilizada para el procedimiento de regeneración del catalizador se preparó mezclando metanol y agua en una relación volumétrica de 1:1 y utilizando peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración del 2% en peso con respecto al peso total de disolvente. El procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo a un caudal de 2 cm³/min durante 6 horas en condiciones de 150°C y 16 bar, utilizando una solución de mezcla que comprendía peróxido de hidrógeno acuoso y metanol. A continuación, se llevó a cabo un proceso de postratamiento utilizando metanol en condiciones idénticas a las del proceso de pretratamiento, seguido por un proceso de secado con nitrógeno durante 2 horas, tras lo cual se recuperó el catalizador regenerado. Se observó la variación de la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador antes y después del procedimiento de regeneración del catalizador por análisis elemental. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

El catalizador se regeneró del mismo modo que en el ejemplo 1, a excepción de que se preparó un disolvente mixto mezclando metanol y agua en una relación volumétrica de 1:1 y se utilizó como solución de lavado para la regeneración del catalizador. Se observó la variación de la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador antes y después del procedimiento de regeneración del catalizador. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

El catalizador se regeneró del mismo modo que en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizó metanol como solución de lavado para la regeneración del catalizador. Se observó la variación de la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador antes y después del procedimiento de regeneración del catalizador. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

El catalizador se regeneró del mismo modo que en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizó peróxido de hidrógeno acuoso al 2% en peso como solución de lavado para la regeneración del catalizador. Se observó la variación de la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador antes y después del procedimiento de regeneración del catalizador. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

	Agente de lavado	Carbono residual (%)
Ej. 1	H ₂ O ₂ ac./metanol al 2% en peso	17
Ej. comp. 1	Metanol/agua	47
Ej. comp. 2	Metanol	86
Ej. comp. 3	H ₂ O ₂ ac. al 2% en peso	33

Tal como se puede observar en la tabla 1, tras la eliminación del material orgánico depositado sobre el catalizador, la utilización de peróxido de hidrógeno como oxidante fue más eficiente que la utilización de metanol o una solución de mezcla de metanol y agua. Es decir, cuando se utilizó la solución de mezcla del ejemplo 1, la eficacia de la eliminación del material depositado fue excelente.

Ejemplo 2

El catalizador se regeneró del mismo modo que en el ejemplo 1, a excepción de que el procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo a 120°C. Se observó la variación de la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador antes y después del procedimiento de regeneración del catalizador. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Ejemplo 3

El catalizador se regeneró del mismo modo que en el ejemplo 1, a excepción de que el procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo a 90°C. Se observó la variación de la cantidad de carbono depositado

sobre el catalizador antes y después del procedimiento de regeneración del catalizador. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Ejemplo 4

El catalizador se regeneró del mismo modo que en el ejemplo 1, a excepción de que el procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo a 60°C. Se observó la variación de la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador antes y después del procedimiento de regeneración del catalizador. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

	Temperatura (°C)	Carbono residual (%)
Ej. 1	150	17
Ej. 2	120	18
Ej. 3	90	46
Ej. 4	60	48

Tal como se puede observar en la tabla 2, cuando la temperatura fue elevada, se redujo la cantidad de material orgánico depositado en el catalizador.

Ejemplo comparativo 4

El catalizador se regeneró del mismo modo que en el ejemplo 1, a excepción de que el procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo a presión atmosférica. Se observó la variación de la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador antes y después del procedimiento de regeneración del catalizador. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 3.

[Tabla 3]

	Presión de reacción (bar)	Carbono residual (%)
Ej. 1	16	17
Ej. comp. 4	Presión atmosférica	55

Tal como se puede observar en la tabla 3, cuando la presión de reacción se aumentó a fin de mantener la solución de lavado en fase líquida, la cantidad de material orgánico depositado en el catalizador se redujo preferentemente.

Ejemplo comparativo 5

Se mezcló metanol con peróxido de hidrógeno al 60% en peso, obteniéndose una mezcla de reacción líquida con un 8% en peso de peróxido de hidrógeno. Además, se cargaron 3,7 g de silicalita de titanio (1,35% en peso de titanio) en un reactor tubular de lecho fijo, en el que la temperatura se podía controlar mediante una camisa de refrigeración por agua. A continuación, se dejó fluir argón a 80°C durante 6 horas a un caudal de 50 cm³/min y se secó el catalizador. Posteriormente, se redujo la temperatura a 40°C y se controló la presión a 16 bar. La mezcla de reacción líquida se dejó fluir a una VEHP (velocidad espacial horaria en peso) de 0,3 h⁻¹ con relación al peróxido de hidrógeno, y se suministró propileno en una relación molar de peróxido de hidrógeno con respecto a propileno de 3, y de este modo se llevó a cabo la reacción. La conversión del peróxido de hidrógeno y la selectividad del óxido de propileno tras 500 horas de reacción se indican en la siguiente tabla 4.

Ejemplo 5

La epoxidación se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo comparativo 5. Debido a la inactivación del catalizador, cuando la actividad del mismo se redujo a un nivel predeterminado o menor, no se suministraron la solución acuosa de peróxido de hidrógeno ni el propileno, y se llevó a cabo el procedimiento de regeneración del catalizador, permaneciendo éste en el reactor. El proceso de pretratamiento se llevó a cabo a un caudal de 1 cm³/min durante 2 horas en condiciones de 40°C y 16 bar, utilizando metanol para lavar los materiales residuales de reacción y las impurezas. La solución de lavado utilizada para el procedimiento de regeneración del catalizador se preparó mezclando metanol y agua en una relación volumétrica de 1:1 y utilizando peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración del 5% en peso con respecto al peso total de disolvente. El procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo haciendo pasar a través del lecho de catalizador una solución de mezcla, que comprendía peróxido de hidrógeno acuoso y metanol, a un caudal de 2 cm³/min, durante 12 horas, en condiciones de 150°C y 16 bar. A continuación, se llevó a cabo un proceso de postratamiento utilizando metanol en condiciones idénticas a las del proceso de pretratamiento. Tras la compleción del procedimiento de regeneración del catalizador, se volvieron a suministrar la solución acuosa de peróxido de hidrógeno y el propileno, y se llevó a cabo la epoxidación. La conversión del peróxido de hidrógeno acuoso y la selectividad del óxido de propileno tras 500 horas de epoxidación con el catalizador regenerado se indican en la siguiente tabla 4.

Ejemplo comparativo 6

5 Se llevaron a cabo de forma continua una serie de etapas, consistentes en una epoxidación, la regeneración del catalizador y la reanudación de la epoxidación. La epoxidación se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo comparativo 5. El procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 5, utilizando un disolvente mixto que comprendía metanol y agua mezclados en una relación volumétrica de 1:1. La conversión del peróxido de hidrógeno acuoso y la selectividad del óxido de propileno tras 136 horas de epoxidación con el catalizador regenerado se indican en la siguiente tabla 4.

10 Ejemplo comparativo 7

15 Se llevaron a cabo de forma continua una serie de etapas, consistentes en una epoxidación, la regeneración del catalizador y la reanudación de la epoxidación. La epoxidación se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo comparativo 5. El procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 5, utilizando metanol. La conversión del peróxido de hidrógeno acuoso y la selectividad del óxido de propileno tras 75 horas de epoxidación con el catalizador regenerado se indican en la siguiente tabla 4.

Ejemplo comparativo 8

20 Se llevaron a cabo de forma continua una serie de etapas, consistentes en una epoxidación, la regeneración del catalizador y la reanudación de la epoxidación. La epoxidación se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo comparativo 5. El procedimiento de regeneración del catalizador se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 5, utilizando peróxido de hidrógeno acuoso al 5% en peso. La conversión del peróxido de hidrógeno acuoso y la selectividad del óxido de propileno tras 100 horas de epoxidación con el catalizador regenerado se indican en la siguiente tabla 4.

[Tabla 4]

	Agente de lavado	Tiempo de reacción (h)	Conversión de peróxido de hidrógeno (%) ¹	Selectividad del óxido de propileno (%) ²
Ej. 5	H ₂ O ₂ ac./metanol al 5% en peso	500	85	95
Ej. comp. 5	³	500	87	95
Ej. comp. 6	Metanol/agua	136	75	93
Ej. comp. 7	Metanol	75	77	91
Ej. comp. 8	H ₂ O ₂ ac. al 5% en peso	100	81	92

¹: (cantidad de peróxido de hidrógeno que ha reaccionado en la epoxidación/cantidad de peróxido de hidrógeno introducido en el reactor) x 100
²: (número de moles de óxido de propileno producido/número de moles de peróxido de hidrógeno que ha reaccionado) x 100
³: no se lleva a cabo ningún tratamiento con agente de lavado

30 Aunque las realizaciones preferentes, según la presente invención, se han dado a conocer con fines ilustrativos, los expertos en la materia apreciarán que se pueden llevar a cabo diversas modificaciones, adiciones y sustituciones sin apartarse del alcance de la presente invención, tal como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de regeneración de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio, que comprende:

5 i) pretratar el catalizador de tamiz molecular que contiene titanio, que se ha utilizado en la epoxidación de un compuesto olefínico y, por consiguiente, está inactivado, con agua o alcohol, lavando de este modo los materiales residuales de la reacción y las impurezas; y

10 ii) poner el catalizador pretratado en contacto con una solución de mezcla que comprende peróxido de hidrógeno, agua y alcohol, regenerándose de este modo el catalizador;

en el que el peróxido de hidrógeno presente en la solución de mezcla tiene una concentración del 1-10% en peso; en el que el agua y el alcohol presentes en la solución de mezcla están presentes en una relación volumétrica de 1:10-10:1; y en el que la etapa de regeneración del catalizador ii) se lleva a cabo haciendo pasar la solución de mezcla a través de un lecho de catalizador a un caudal de 0,1-10 cm³/min durante 1-48 horas en condiciones correspondientes a una temperatura de 120-200°C y una presión de 5-30 atm.

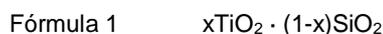
20 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende además el lavado del catalizador regenerado con agua o alcohol y, a continuación, su secado, tras la etapa de regeneración del catalizador ii).

3. Procedimiento, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el alcohol se selecciona entre el grupo que comprende los alcoholes C1-C10.

25 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el alcohol es metanol, etanol, propanol o butanol.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador de tamiz molecular que contiene titanio es un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio que incluye silicalita de titanio.

30 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el catalizador de tamiz molecular que contiene titanio que incluye silicalita de titanio está representado por la siguiente fórmula 1 y presenta una estructura cristalina de tipo MFI o MEL:



35 en la que x está comprendido entre 0,001 y 0,05.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto olefínico es propileno.

40 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de regeneración del catalizador ii) se lleva a cabo haciendo pasar la solución de mezcla a través de un lecho de catalizador en condiciones correspondientes a una temperatura de 120-150°C.

45 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la epoxidación se lleva a cabo por lotes, en régimen semicontinuo o en régimen continuo.

50 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que, si la epoxidación se lleva a cabo en régimen continuo, la etapa de pretratamiento del catalizador se lleva a cabo mediante la introducción de agua o alcohol en un reactor continuo a un caudal de 0,1-10 cm³/min en condiciones correspondientes a una temperatura de 0-60°C y una presión comprendida entre la presión atmosférica y 100 atm, y en el que la etapa de regeneración del catalizador se lleva a cabo haciendo pasar la solución de mezcla a través de un lecho de catalizador a un caudal de 0,1-10 cm³/min a una temperatura comprendida entre 25°C y 200 °C.

55 11. Procedimiento de epoxidación de olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio, que comprende la regeneración del catalizador de tamiz molecular que contiene titanio por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que la olefina comprende olefinas alifáticas C2-C10.

60 13. Procedimiento, según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que el peróxido de hidrógeno es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 1-90% en peso.

14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la relación molar de olefina con respecto a peróxido de hidrógeno es de 1:1-1:10.

15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la epoxidación de la olefina se lleva a cabo en condiciones correspondientes a una temperatura de 0-100°C y una presión comprendida entre la presión atmosférica y 100 atm.