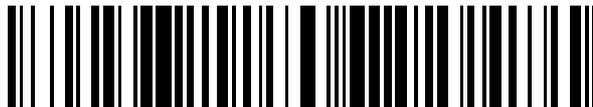


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 625**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2010 E 10715902 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2430009**

54 Título: **Proceso para producir óxido de propileno**

30 Prioridad:

12.05.2009 US 177415 P

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

03.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
THE DOW CHEMICAL COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KAMPE, PHILIP;
RESCH, PETER;
CHIN, SOO YIN;
BASSLER, PETER;
MÜLLER, ULRICH;
SCHINDLER, GÖTZ-PETER;
GÖBBEL, HANS-GEORG;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
GUMLICH, KAI;
GRASSLER, THOMAS;
BARTOSCH, CHRISTIAN;
JACUBINAS, RICHARD y
WEIDENBACH, MEINOLF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 436 625 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir óxido de propileno

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un proceso para producir óxido de propileno por epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador, en donde una mezcla (GII) obtenida en el proceso la cual comprende propeno y oxígeno es sometida a una reacción de reducción, con el fin de reducir el oxígeno por adición de y reacción con hidrógeno a la mezcla (GII) en la presencia de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada sobre un soporte, en donde el cobre está presente en el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso, con base en el peso del catalizador completo y calculada como CuO.

10 Antecedentes de la invención

Los procesos para reducir la concentración de oxígeno en mezclas gaseosas que comprenden, por ejemplo, oxígeno, compuestos olefínicos y otros compuestos que contienen carbono tales como hidrocarburos son conocidos ya de la técnica anterior.

15 La DE 101 55 470 A1 describe un método para la síntesis de óxido de propileno por epoxidación de propeno con recuperación de propeno sin reaccionar, en el cual el propeno es recuperado de al menos una porción de una corriente de salida de la síntesis de óxido de propileno por (i) adición de nitrógeno a la corriente de salida de gas, (ii) compresión y (iii) condensación de la corriente resultante, (iv) someter la corriente a permeación de gas y (v) separación. Durante la condensación, una corriente de vapor que comprende propeno, nitrógeno y oxígeno, es separada de una corriente líquida y se alimenta a permeación de gas. La adición de nitrógeno se lleva a cabo de tal manera que se obtenga una
20 corriente que resulte del retenido de la permeación de gas el cual tiene un bajo contenido de oxígeno. Así, se evita la formación de una mezcla inflamable.

25 La EP 0 719 768 A1 describe un proceso para recuperar una olefina y oxígeno los cuales están comprendidos en una corriente de salida de gas obtenida de la reacción catalítica de la olefina con peróxido de hidrógeno. En este proceso de separación, la corriente de salida de gas se pone en contacto con un agente de absorción tal como isopropanol. Con el fin de evitar mezclas de gas inflamables, debe agregarse un gas inerte como metano.

30 En sus tesis de diploma, K. Dehmel, Universidad de Hamburgo, Departamento de Física, octubre de 1999, divulga que una mezcla gaseosa de argón, CF₄ y dióxido de carbono, puede ser liberada de oxígeno por hidrogenación catalítica del oxígeno utilizando gas hidrógeno en presencia de un catalizador, a saber óxido de cobre sobre un soporte de silicato de magnesio. Este documento no divulga mezclas gaseosas que comprendan olefinas y oxígeno, de las cuales
deba retirarse el oxígeno.

35 La US 6, 204,218 B1 divulga un catalizador y un proceso para purificar corrientes de materiales. El catalizador usado comprende en su composición activa de 0.05 a 1.0% en peso de al menos un metal o compuesto de un metal del grupo 10^o de la Tabla Periódica de los Elementos y de 0.05 a 1.0% de al menos un metal o compuesto del metal del grupo 11^o de la Tabla Periódica de los Elementos, con la relación en peso del metal del grupo 11^o al metal del grupo 10^o de 0.95 a 1.05 y, como soporte, un soporte catalizador que contiene SiO₂. Este catalizador puede ser utilizado en procesos para eliminar alquinos, dienos y/o hidrocarburos monoinsaturados u oxígeno de corrientes de materiales.

40 La US 6,069,388 divulga un proceso para separar selectivamente hidrógeno, o hidrógeno y monóxido de carbono a partir de hidrocarburos olefínicos. Esta separación se logra poniendo en contacto la mezcla con oxígeno sobre un catalizador en condiciones suficientes para oxidar el hidrógeno para formar agua a la vez que suprime la reacción de los hidrocarburos insaturados reactivos. El catalizador contiene al menos un metal u óxido de metal de los grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Con el fin de oxidar el hidrógeno presente en la mezcla que va a ser tratada, se agrega oxígeno a esta mezcla en una cantidad que es inferior a la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con el hidrógeno, y opcionalmente cualquier monóxido de carbono. En una segunda etapa, el monóxido de carbono restante se hace reaccionar con agua en una reacción de desplazamiento de
45 agua con gas para dar dióxido de carbono e hidrógeno, y cualquier hidrógeno restante se hace reaccionar con la pequeña porción del hidrocarburo insaturado activo presente.

50 La US 4, 869,883 divulga un purificador de gas inerte para nitrógeno en volumen sin el uso de hidrógeno u otros gases reductores. Se divulga un proceso de tres etapas utilizando cobre, óxido de cobre y un adsorbente de tamiz molecular para la eliminación secuencial de oxígeno, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua a partir de una corriente de gas inerte. El oxígeno que está presente en la corriente de gas inerte en volumen se hace reaccionar con el monóxido de carbono y el hidrógeno presente en la corriente de gas inerte en volumen en presencia de un catalizador que contiene cobre reducido a una temperatura de 150 a 250°C para formar dióxido de carbono y agua. El monóxido de

carbono y el hidrógeno sin reaccionar de esta etapa se hacen reaccionar con el componente oxígeno de un catalizador que contiene óxido de cobre a una temperatura de 150 a 250°C para formar dióxido de carbono, agua y cobre reducido. El agua y el dióxido de carbono se retiran por adsorción sobre un adsorbente preferiblemente un adsorbente de tamiz molecular.

5 La WO 2008/023051 A1 divulga un proceso para la eliminación de oxígeno, óxidos de nitrógeno, acetilenos y/o dienos de mezclas gaseosas que contienen hidrógeno y ricas en olefinas. La mezcla de gases comprende adicionalmente hidrógeno, una o más olefinas, que no son dienos, y opcionalmente compuestos adicionales, y se pone en contacto con un catalizador en una zona de reacción, en donde el catalizador comprende sulfuro de cobre (I).

10 La DE 19 29 977 divulga un proceso para la purificación de olefinas, que comprende poner en contacto una mezcla que comprende olefinas, por ejemplo etileno y propileno, en la fase gaseosa con una masa catalítica que comprende óxido de cobre (CuO) el cual puede ser regenerado subsecuentemente con un gas que comprende oxígeno. El hidrógeno es retirado de dicha mezcla gaseosa por reacción con óxido de cobre (I) para obtener cobre en forma elemental y agua. Tratando el cobre en forma elemental con gas oxígeno, se forma de nuevo óxido de cobre (II).

15 La DE 32 28 023 A1 divulga un proceso para obtener hidrocarburos a partir de una mezcla gaseosa que comprende de 5 a 15% en volumen de oxígeno, en donde el hidrocarburo está adsorbido con un adsorbente adecuado. Antes de la adsorción, la cantidad de oxígeno puede ser reducida por reducción catalítica. En esta reducción, se utiliza un catalizador de cobre que comprende cobre en una cantidad de menos de 5% en peso.

20 La US 5, 446,232 divulga un proceso adicional para eliminar oxígeno a partir de gases de hidrocarburos. Con este método es posible retirar oxígeno de hidrógeno, hidrocarburo o gas hidrocarburo hidrogenado que contiene de aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 10% molar de oxígeno. La eliminación de oxígeno se logra poniendo en contacto el gas con un catalizador hopcalita. El oxígeno es eliminado por reacción con los hidrocarburos presentes en la mezcla para formar agua y dióxido de carbono. El catalizador es una mezcla de CuO y MnO₂.

25 La WO 2004/033598 A1 describe un proceso para la eliminación de oxígeno a partir de una mezcla de gas que comprende oxígeno, al menos una olefina, hidrógeno, monóxido de carbono y opcionalmente al menos un alquino en donde la relación de oxígeno: hidrógeno en la mezcla de gas es 1 parte por volumen de oxígeno a al menos 5 partes de volumen de hidrógeno, esto es, la relación de volumen de oxígeno a hidrógeno debe ser más pequeña que o igual a 0.2. De acuerdo con lo anterior, los ejemplos 9 y 10 de la WO 2004/033598 A1 divulgan corrientes de gas que tienen una relación molar de oxígeno: hidrógeno de 0.0034, esto es, una relación molar de oxígeno : oxígeno de 294, y los ejemplos 11 y 12 divulgan corrientes de gas que tienen una relación de oxígeno: hidrógeno de 0.0052, esto es, una relación molar de hidrógeno: oxígeno de 192. El proceso comprende poner en contacto la mezcla de gas con el catalizador en una sola reacción bajo condiciones suficientes para oxidar al menos una porción del hidrógeno y al menos una porción del monóxido de carbono, sin hidrogenación significativa de al menos una olefina. El catalizador comprende al menos un material seleccionado del grupo consistente del 10º grupo y del 11º grupo de la Tabla Periódica de los Elementos, el metal u óxido del metal soportado en un soporte de óxido, con la condición de que si el catalizador comprende al menos un metal u óxido del metal del 10º grupo soportado sobre un soporte de óxido, el catalizador también comprende estaño y con la condición de que si el catalizador comprende al menos un metal u óxido de metal del grupo 11º, el soporte de óxido es una zeolita. Las mezclas de gas sometidas al proceso de la WO 2004/033598 A1 se obtienen típicamente a partir de ruptura en vapor de hidrocarburos, deshidrogenación de corrientes parafínicas, conversión de metanol a olefinas, y ruptura autotérmica de hidrocarburos. El proceso de la WO 2004/033598 A1 es particularmente adecuado para mezclas de gases que comprenden más de 0 hasta e incluyendo 60% en volumen de olefina. Ventajosamente, el proceso de la WO 2004/033598 A1 permite que el oxígeno sea retirado de las mezclas gaseosas que contienen bajos niveles de oxígeno tales como 2000 ppm o menos, y especialmente de mezclas gaseosas que tienen una baja concentración de oxígeno y una alta concentración de hidrógeno tal como al menos 10% en volumen de hidrógeno o por ejemplo más de 40% en volumen de hidrógeno.

45 En la WO 01/51475 A1, se divulga un proceso para manipular una mezcla que comprende un alqueno y oxígeno, en donde el oxígeno es eliminado de la mezcla por métodos no destiladores. De acuerdo con este documento, el oxígeno puede ser retirado por combustión o por reacción del oxígeno con al menos un compuesto químico adecuado o por una combinación de estos métodos. La combustión de oxígeno presente en la mezcla se lleva a cabo en presencia de un catalizador de cromito de cobre. En al menos un compuesto adecuado con el cual se hace reaccionar el oxígeno es un alcano. La reacción de oxideshidrogenación de un alcano y oxígeno da lugar al alqueno correspondiente. La WO 01/51475 A1 no divulga un proceso para eliminar oxígeno de una mezcla que comprende propeno en la cual se agrega hidrógeno y oxígeno y el hidrógeno reacciona para dar agua en presencia de un catalizador.

55 De acuerdo con lo anterior, la técnica anterior describe, por un lado, procesos industriales tales como procesos de deshidrogenación en los cuales las mezclas gaseosas son obtenidas con contenido de oxígeno, hidrógeno, olefinas y alcanos opcionales en relaciones mutuas que son fundamentalmente diferentes de las mezclas gaseosas obtenidas a partir de las reacciones de epoxidación tales como epoxidación de propeno. Por otro lado, la técnica anterior describe

catalizadores que no satisfacen los requerimientos específicos de eliminar oxígeno a partir de mezclas gaseosas obtenidas en reacciones de epoxidación tales como epoxidación de propeno.

5 Además, las técnicas de adsorción descritas en la técnica anterior tienen la desventaja principal de que durante la adsorción del propeno, el rango explosivo de las mezclas propeno/oxígeno es sobrepasado debido a la concentración creciente de oxígeno. Consecuentemente, con el fin de evitar riesgos en el proceso, los aparatos utilizados para las técnicas de sorción tienen que ser construidos con resistencia a presiones, generando así costes altos los cuales a su vez hacen que el proceso general sea económicamente indeseable. Alternativa o adicionalmente, tendría que agregarse al menos un gas inerte adecuado, con costes adicionales por incurrir en tales compuestos químicos adicionales. Adicionalmente, los métodos conocidos con base en la adsorción reactiva especialmente en tanto se refiera a adsorción de oxígeno, requiere la regeneración periódica del adsorbente.

10 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proveer un proceso para producir óxido de polipropileno en el cual se logra una eliminación efectiva de oxígeno a partir de mezclas gaseosas directa o indirectamente obtenidas de la reacción de epoxidación de propeno.

15 Es otro objeto de la presente invención proveer un catalizador para uso en una etapa de manipulación de un proceso para producir óxido de propileno, etapa de manipulación en la cual el oxígeno es retirado efectivamente de una mezcla gaseosa.

Es todavía otro objeto de la presente invención proveer una etapa de manipulación en un proceso para producir óxido de propileno, etapa de manipulación en la cual el oxígeno es retirado efectivamente de una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y propeno en donde se evitan las desventajas del proceso de sorción.

20 Es todavía otro objeto de la presente invención proveer una etapa de manipulación en un proceso para producir óxido de propileno, etapa de manipulación en la cual el oxígeno es retirado efectivamente de una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y propeno mediante un catalizador específicamente adaptado en combinación con una adición específicamente adaptada de hidrógeno y condiciones de reacción que minimizan las pérdidas de propeno debido a la hidrogenación.

25 Resumen de la invención

La presente invención provee un proceso para producir óxido de propileno que comprende

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

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

30 (III) agregar hidrógeno a la mezcla (GII) y reducir el oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada, sobre un soporte, en donde el cobre está presente en el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso con base en el catalizador total y calculado como CuO.

35 La presente invención, de acuerdo con una realización preferida, también provee un proceso para producir óxido de propileno que comprende

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

40 (II) separar el óxido de propileno de la mezcla (GI) para dar, opcionalmente después de al menos una etapa intermedia, una mezcla (GII) que comprende de 85 a 97.5% en peso de propeno, de 0.5 a 10% en peso de propano, y de 2.5 a 5% en peso de oxígeno, en cada caso con base en el peso total de la mezcla (GII);

45 (III) agregar hidrógeno a la mezcla (GII) y reducir el oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada y al menos un promotor soportado sobre silicato de magnesio, teniendo el catalizador una superficie BET determinada de acuerdo con DIN 66131 desde 20 a 300 m²/g, y un contenido de cobre de 40 a 50% en peso, con base en un peso total del catalizador y calculado como CuO, para obtener una mezcla (GIII) que tiene un contenido de oxígeno de 150 ppm como máximo;

(IV) separar propeno de la mezcla (GIII) y reintroducir el propeno separado, con un contenido preferido de oxígeno de 10 ppm como máximo, en (I),

5 En donde (III) la reacción de reducción se lleva a cabo a una temperatura que va de 190 a 400°C, más preferiblemente de 200 a 350°C y todavía más preferiblemente de 200 a 300°C, y a una presión en el rango de 10 a 20 bar, y en donde en (III), el hidrógeno se agrega en una cantidad de tal forma que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.3:1 a 3.5:1.

Descripción detallada de la invención

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

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

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

15 (III) agregar hidrógeno a la mezcla (GII) y reducir el oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada sobre un soporte, en donde el cobre está presente sobre el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso con base en el catalizador total y calculado como CuO.

Etapas (I)

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

20 La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente en al menos un solvente. Ejemplos de solventes preferidos son, inter alia,

- Agua,

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

- Dioles o polioles, preferiblemente los que tienen menos de 6 átomos de carbono,

25 - Éteres tales como dietiléter, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dietoximetano, 2-metoxietanol,

- Ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo o butirolactona,

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

- Cetonas, tales como acetona o metiletil cetona,

- Nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo o butironitrilo;

30 - y mezclas de dos o más de los compuestos antes mencionados.

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

La reacción de acuerdo con (I) puede ser llevada a cabo en una, dos, tres o más etapas. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en una, dos o tres etapas, más preferiblemente en una o dos etapas y especialmente de manera preferible en dos etapas.

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

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

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

15 Por lo tanto, el proceso de la invención comprende (I) preferiblemente al menos la siguiente secuencia de etapas de (i) a (iii):

(i) reacción de propeno con peróxido de hidrógeno para dar una mezcla que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar y preferiblemente metanol y agua;

(ii) separación del peróxido de hidrógeno sin reaccionar a partir de la mezcla resultante de la etapa (i),

20 (iii) reacción del peróxido de hidrógeno el cual ha sido separado en la etapa (ii) con propeno para dar una mezcla que comprende óxido de propileno.

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

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

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

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

35 La zeolitas son, como es sabido, aluminosilicatos cristalinos que tienen canales y estructuras de jaula ordenadas y contienen microporos que son preferiblemente más pequeños de aproximadamente 0.9 nm. La red de tales zeolitas está hecha de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 los cuales están unidos a través de puentes de oxígeno compartidos. Una revisión acerca de las estructuras conocidas puede encontrarse, por ejemplo, en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 5th edition, Amsterdam 2001.

40 También son conocidas las zeolitas en las cuales no hay aluminio presente y en las cuales parte del Si(IV) en el marco de silicato es reemplazado por titanio como Ti(IV). Aparte de silicio y titanio, tales materiales pueden comprender adicionalmente elementos adicionales tales como aluminio, zirconio, estaño, hierro, cobalto, níquel, galio, germanio, boro o pequeñas cantidades de flúor. En los catalizadores de zeolita, una porción de todo el titanio de la zeolita puede haber sido reemplazada por vanadio, zirconio, cromo o niobio o una mezcla de dos o más de los mismos. La relación molar de titanio y/o vanadio, zirconio, cromo o niobio con respecto a la suma de silicio y titanio y/o vanadio y/o zirconio y/o cromo y/o niobio está generalmente en el rango de 0.01:1 a 0.1:1. Lo más preferiblemente, se emplean zeolitas en las cuales parte del Si(IV) en el marco de silicato es reemplazado por titanio, por ejemplo zeolitas de titanio.

45 Las zeolitas de titanio, en particular las que tienen estructuras cristalinas del tipo MFI, y maneras posibles de prepararlas están descritas por ejemplo en WO 98/55228, EP 0 311 983 A2, EP 0 405 978 A1 o en EP 0 200 260 A2.

Se sabe que las zeolitas titanio que tienen una estructura MFI pueden ser identificadas a través de un patrón particular de difracción de rayos X y también a través de una banda de vibración de red en la región infrarroja (IR) de aproximadamente 960 cm^{-1} y así difiere de los titanatos de metales alcalinos o de fases de TiO_2 cristalinas y amorfas.

5 Puede hacerse mención específica de zeolitas que contienen titanio, germanio, telurio, vanadio, cromo, niobio, zirconio que tienen una estructura de zeolita pentasil, en particular los tipos que pueden ser asignados cristalográficamente por rayos X a las estructuras ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, 10 LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MMFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG y ZON y también estructuras mixtas de dos o más de las estructuras antes mencionadas. Adicionalmente, las 15 zeolitas que contienen titanio que tienen la estructura ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 o CIT-5 también son concebibles para uso en el proceso de la invención. Zeolitas adicionales que contienen titanio y que pueden ser mencionadas son aquellas que tienen la estructura ZSM-48 o ZSM-12.

Para los propósitos de la presente invención, se da preferencia al uso de zeolitas de Ti que tienen una estructura MFI, una estructura MEL, una estructura mixta MFI/MEL o una estructura MWW. Se da preferencia adicional específicamente 20 a los catalizadores de zeolitas que contienen Ti que son denominados generalmente como "TS-1", "TS-2", "TS-3" y también zeolitas de Ti que tengan una estructura de marco isomorfa con beta-zeolita. Se da preferencia muy particular a utilizar catalizadores de zeolita de la estructura TS-1 o TS-2 y la estructura Ti-MWW, incluso más preferiblemente de la estructura TS-1.

Los catalizadores, especialmente de manera preferible los catalizadores de titanio zeolita y aún más preferiblemente los 25 catalizadores de titanio zeolita que tienen estructura TS-1 o Ti-MWW, pueden emplearse como polvo, como gránulos, como microesferas, como cuerpos conformados que tienen, por ejemplo, la forma de pellas, cilindros, ruedas, estrellas, esferas y así sucesivamente, o como extrudidos tales como extrudidos que tienen, por ejemplo, una longitud de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 7 y todavía más preferiblemente de 1 a 5 mm, y un diámetro de 0.1 a 5, más preferiblemente de 0.2 a 4 y especialmente de manera preferible de 0.5 a 2 mm. Con el fin de incrementar la densidad 30 en volumen de los extrudidos, se prefiere cortar la masa que sale del extrusor con una corriente que consiste esencialmente de un gas inerte.

En el caso específico donde se emplea un catalizador TS-1 (I), se usa como solvente metanol o una mezcla metanol/agua, tal como se describió anteriormente.

En el caso específico donde se emplea un catalizador Ti-MWW (I), puede usarse una mezcla metanol o metanol/agua 35 como solvente, tal como se describió anteriormente. Más preferiblemente, se utiliza un nitrilo, todavía más preferiblemente acetonitrilo como solvente, opcionalmente como mezcla con al menos otro solvente adecuado tal como, por ejemplo, agua.

Lo más preferiblemente, se emplea un catalizador TS-1 o Ti-MWW el cual es producido formando primero microesferas, 40 por ejemplo microesferas formadas de acuerdo con EP 0 200 260 A2, y luego formando dichas microesferas para obtener cuerpos conformados, preferiblemente extrudidos como se describió anteriormente.

Para cada uno de estos métodos de formación o conformación de acuerdo con los cuales se procesa el polvo de catalizador para dar cuerpos conformados tales como microesferas, extrudidos, gránulos, pellas y similares, es posible 45 utilizar al menos un aglomerante adicional y/o al menos un agente de empastamiento y/o al menos un agente formador de poros. Antes de utilizar el catalizador en la reacción de epoxidación de la presente invención, es posible pretratar adecuadamente el catalizador. En caso de que el catalizador se use como catalizador soportado, puede utilizarse preferiblemente un portador el cual es inerte, esto es, no reacciona con peróxido de hidrógeno, propeno y óxido de propileno.

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

50 En el proceso de la invención, es posible utilizar los mismos o diferentes tipos de reactores en las etapas (i) y (iii). Así, es posible llevar a cabo una de las etapas de reacción en un reactor isotérmico o adiabático y la otra etapa de reacción, independientemente de las anteriores en un reactor isotérmico o adiabático. El término "reactor" tal como se utiliza en este aspecto comprende un reactor sencillo, una cascada de al menos dos reactores conectados en serie, al menos dos reactores que se operan en paralelo o una multitud de reactores en donde al menos dos reactores están acoplados en

serie y en donde al menos dos reactores se operan en paralelo. De acuerdo con una realización preferida, la etapa (i) de la presente invención se lleva a cabo en al menos dos reactores los cuales se operan en paralelo, y la etapa (iii) de la presente invención se lleva a cabo en un reactor sencillo.

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

10 En el caso de que los reactores sean operados en modo de flujo descendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo que son preferiblemente reactores tubulares, multitubulares o de placas múltiples, lo más preferiblemente equipados con al menos una camisa de enfriamiento. En este caso, la reacción de epoxidación se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 80°C y el perfil de temperatura de los reactores se mantiene a un nivel de tal forma que la temperatura del medio de enfriamiento en las camisas de enfriamiento sea al menos 40°C y la temperatura máxima en el lecho de catalizadores 60°C. En el caso de operación en flujo descendente de los reactores, es posible seleccionar las condiciones de reacción tales como temperatura, presión, velocidad de alimentación y cantidades relativas de materiales de partida de tal forma que la reacción se lleva a cabo en una fase individual, más preferiblemente en una fase líquida individual, o en un sistema de fases múltiples que comprende, por ejemplo, dos o tres fases. En cuanto al modo de operación de flujo descendente, se prefiere especialmente llevar a cabo la reacción de epoxidación en una mezcla de reacción de fases múltiples que comprende una fase rica en peróxido de hidrógeno acuoso líquido que contiene metanol y una fase líquida rica en olefinas orgánicas, preferiblemente una fase líquida en propeno. Aún más preferiblemente, la reacción de epoxidación se lleva a cabo en flujo descendente y en modo de operación de lecho por goteo.

20 En el caso de que los reactores sean operados en modo de flujo ascendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo. Es aún más preferido utilizar al menos dos reactores de lecho fijo en la etapa (i) y al menos un reactor en la etapa (iii). De acuerdo con una realización aún adicional los al menos dos reactores utilizados en la etapa (i) están conectados en serie y operan en paralelo, más preferiblemente se operan en paralelo. En general, es necesario equipar al menos uno de los reactores usados en la etapa (i) y/o (iii) con medios de enfriamiento tales como una camisa de enfriamiento con el fin de remover al menos parcialmente el calor resultante de la reacción en el reactor respectivo. Especialmente de manera preferible, se emplean al menos dos reactores en la etapa (i) los cuales están conectados en paralelo y pueden ser operados alternativamente. En el caso de que los reactores sean operados en modo de flujo ascendente, los dos o más reactores conectados en paralelo en la etapa (i) son particularmente de manera preferible reactores de tubo, reactores de multitubo o reactores de placas múltiples, más preferiblemente reactores de multitubo y especialmente de manera preferible reactores de carcasa y tubo que comprende una multitud de tubos tales como de 1 a 20.000, 25 preferiblemente de 10 a 10.000, más preferiblemente de 100 a 8000, más preferiblemente de 1000 a 7000 y particularmente de manera preferible de 3000 a 6000 tubos. Para regenerar el catalizador utilizado para la reacción de epoxidación, es posible para al menos uno de los reactores conectados en paralelo sea retirado de la operación para la etapa de reacción respectiva y el catalizador presente en este reactor puede ser regenerado, estando al menos un reactor siempre disponible para la reacción del material de partida o materiales de partida en cada etapa durante el curso del proceso continuo.

30 Como medio de enfriamiento utilizado para enfriar el medio de reacción en los reactores antes mencionados equipados con camisas de enfriamiento, no hay restricciones específicas. Se prefieren especialmente aceites, alcoholes, sales líquidas o agua, tales como agua de río, agua salobre y/o agua de mar, los cuales pueden ser tomados, por ejemplo, preferiblemente en cada caso de un río y/o lago y/o mar cercano a la planta química en la cual se utilizan el reactor de la invención y el proceso de la invención y, después de cualquier eliminación adecuada necesaria de material suspendido por filtración y/o sedimentación, puede utilizarse directamente sin tratamiento posterior para enfriar los reactores. El agua de enfriamiento secundario que se transporta preferiblemente alrededor de un circuito cerrado es particularmente útil para propósitos de enfriamiento. Esta agua de enfriamiento secundaria es esencialmente agua desionizada o desmineralizada en general a la cual se ha agregado preferiblemente un agente antifetidez. Más preferiblemente, esta 35 agua de enfriamiento secundaria circula entre el reactor de la invención y, por ejemplo, una torre de enfriamiento. Se da preferencia de la misma forma a un agua de enfriamiento secundaria que es contraenfriada, por ejemplo, en al menos un intercambiador de calor en contracorriente, por ejemplo, con agua de río, agua salobre y/o agua de mar.

40 En la etapa (iii), se da preferencia en particular a utilizar un reactor de eje, más preferiblemente un reactor de eje operado de manera continua y particularmente de manera preferible un reactor de eje adiabático operado de manera continua. De acuerdo con la presente invención, también es posible utilizar dos o más de estos reactores tales como dos, tres o cuatro de estos reactores los cuales se acoplan en serie o se acoplan en paralelo, más preferiblemente en paralelo.

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

reactores utilizados en las etapas (i) y (iii) se lleva a cabo de tal manera que en el reactor respectivo, está presente una fase líquida sencilla. Aún más preferiblemente, en cada uno de los reactores utilizados en las etapas (i) y (iii), el catalizador usado para la reacción de epoxidación se emplea como reactor de lecho fijo en donde el catalizador es un catalizador de titanio zeolita, más preferiblemente un catalizador TS-1 o Ti-MWW y aún más preferiblemente un catalizador TS-1.

Dependiendo de las características específicas del catalizador que se utiliza como catalizador de lecho fijo, puede ser necesario utilizar al menos un compuesto inerte adicional con el fin de mantener el catalizador, por ejemplo el catalizador en la forma de cuerpos conformados tales como extrudados o similares, en estado de lecho fijo. Así, puede disponerse al menos una capa de cuerpos conformados consistente o esencialmente consistente de al menos un compuesto inerte por debajo o por encima o por debajo y por encima de la capa de catalizador formando por ejemplo, una estructura de sándwich. Este concepto también puede ser aplicado a reactores dispuestos horizontalmente. En este contexto, el término "compuesto inerte" se relaciona con un compuesto que no participa en la reacción o reacciones llevadas a cabo en el reactor en las cuales se emplea el compuesto inerte. En cuanto a la reacción de epoxidación presente, compuestos inertes preferidos son, por ejemplo, esteatita, alfa-alúmina con alta incineración, carburos, silicios, nitruros, óxidos, fosfatos, cerámicas, vidrios no ácidos, metales adecuados tales como aceros de los tipos 1.4541 o 1.4571. En cuanto a la geometría de los cuerpos conformados, no hay restricciones específicas en tanto el catalizador se mantenga en el estado de lecho fijo. Pueden emplearse cuerpos conformados tales como pellas, esferas, cilindros y similares. Los diámetros preferidos son de 2 a 35 mm, más preferiblemente de 3 a 30 mm y más preferiblemente de 4 a 10 mm.

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

De acuerdo con otra realización de la presente invención, puede emplearse una solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda. Como solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda, puede usarse una solución que se obtiene por extracción de una mezcla con agua esencialmente pura en donde la mezcla proviene de un proceso conocido como proceso de antraquinona (véase, por ejemplo, Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, volume 3 (1989) páginas 447 – 457). En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado se separa en general por extracción a partir de la solución de trabajo. Esta extracción puede llevarse a cabo con agua esencialmente pura, y se obtiene el peróxido de hidrógeno acuoso crudo. De acuerdo con una realización de la presente invención, esta solución cruda puede ser empleada sin purificación adicional.

Para preparar el peróxido de hidrógeno que se utiliza preferiblemente, es posible utilizar, por ejemplo, el proceso de antraquinona por medio del cual virtualmente se produce la producción de peróxido de hidrógeno mundial completa. Una revisión del proceso de antraquinona se da en "Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, volume 3 (1989), páginas 447 a 457).

Por lo tanto es concebible obtener peróxido de hidrógeno convirtiendo ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico por oxidación anódica con evolución simultánea de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico lleva entonces a través del ácido peroxomonosulfúrico a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico el cual se obtiene así de nuevo.

Desde luego, la preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos también es posible.

Antes de que se utilice el peróxido de hidrógeno del proceso de la invención, es posible liberar, por ejemplo, una solución de peróxido de hidrógeno disponible comercialmente de iones indeseables. Los métodos concebibles son, entre otros, los descritos, por ejemplo, en US 5, 932,187, DE 42 22 109 A1 o US 5, 397,475. Por lo tanto es posible retirar al menos una sal presente en la solución de peróxido de hidrógeno de la solución de peróxido de hidrógeno por medio de un intercambio iónico en un aparato que contiene al menos un lecho intercambiador de iones no ácidos que tiene un área transversal de flujo F y una altura H que son tales que la altura H del lecho intercambiador de iones es menor o igual a $2.5 \cdot F^{1/2}$, en particular menos que o igual a $1.5 \cdot F^{1/2}$. Para propósitos de la presente invención, en principio es posible utilizar todos los lechos intercambiadores de iones no ácidos que comprenden intercambiadores de cationes y/o intercambiadores de aniones. También es posible utilizar intercambiadores de cationes y aniones como lechos mixtos dentro de un lecho intercambiador de iones. En una realización preferida de la presente invención, solo se utiliza un tipo de intercambiadores de iones no ácidos. Se da preferencia adicional al uso de intercambiador de iones básicos, en particular preferiblemente de un intercambiador de aniones básico y más particularmente preferible la de un intercambiador de aniones débilmente básicos.

La reacción en los reactores de acuerdo con la etapa (i) se lleva a cabo preferiblemente en condiciones de reacción tales que la conversión del peróxido de hidrógeno es al menos 80%, más preferiblemente al menos 85% y aún más

preferiblemente al menos 90%. La presión en los reactores está generalmente en el rango de 10 a 30 bar, más preferiblemente de 15 a 25 bar. La temperatura del agua de enfriamiento esta en el rango de preferiblemente 20 a 70°C, más preferiblemente de 25 a 65°C y en particular preferiblemente entre 30 a 60°C.

5 De acuerdo con la realización preferida de la invención de acuerdo con la cual el reactor o los reactores en la etapa (i) son reactores de lecho fijo, la mezcla de producto obtenida del mismo consiste esencialmente de óxido de propileno, propeno sin reaccionar, metanol y peróxido de hidrógeno, y opcionalmente propano.

10 De acuerdo con una realización preferida, la mezcla de producto obtenida en la etapa (i) tiene un contenido de metanol en el rango de 55 a 75% en peso, en especial preferiblemente de 60 a 70% en peso, con base en el peso total de la mezcla de producto, un contenido de agua en el rango de 5 a 25% en peso, en especial preferiblemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total de la mezcla de producto, un contenido de óxido de propileno en el rango de 5 a 20% en peso, en especial preferiblemente de 8 a 15% en peso, con base en el peso total de la mezcla de producto, y un contenido de propeno en el rango de 1 a 10% en peso, en especial preferiblemente de 1 a 5% en peso, con base en el peso total de la mezcla de producto. De acuerdo con la etapa (ii), el peróxido de hidrógeno sin reaccionar es separado de la mezcla resultante de la etapa (i). Esta separación puede ser llevada a cabo esencialmente por cualquier método
15 adecuado. Preferiblemente, esta separación se lleva a cabo por destilación utilizando al menos una columna de destilación. La mezcla de reacción obtenida de el al menos un reactor, preferiblemente de los al menos dos reactores utilizados en la etapa (i), que comprende propeno sin reaccionar, óxido de propileno, metanol, agua y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, se introducen en la columna de destilación. La columna de destilación se opera preferiblemente a una presión superior de 1 a 10 bar, más preferiblemente de 1 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 3
20 bar y todavía más preferiblemente de 1 a 2 bar, tal como 1, 1.1, 1.1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar. De acuerdo con una realización preferida en especial la columna de destilación tiene de 5 a 60, preferiblemente de 10 a 50 y en especial preferiblemente de 15 a 40 platos teóricos.

25 De acuerdo con una realización todavía adicional preferida, la mezcla de reacción obtenida de (i) es alimentada a la columna de destilación (ii) de 2 a 30 platos teóricos por debajo del tope, preferiblemente de 10 a 20 platos teóricos por debajo del tope de la columna.

La temperatura de la mezcla de producto obtenida de la etapa (i) está preferiblemente en el rango de 40 a 60°C, más preferiblemente de 45 a 55°C. Antes de ser alimentada a la columna de destilación de (ii), la mezcla de productos se calienta preferiblemente en al menos un intercambiador de calor hasta una temperatura en el rango de 50 a 80°C, más preferiblemente de 60 a 70°C.

30 El calentamiento de la corriente de producto obtenido en la etapa (i) se lleva a cabo preferiblemente utilizando, al menos parcialmente, la corriente inferior de la columna de destilación de la etapa (ii). Así, se mejora la integración del calor del proceso de epoxidación global De acuerdo con una realización preferida, de 50 a 100%, más preferiblemente de 80 a 100% y en especial preferiblemente de 90 a 100% de la corriente inferior obtenida de la columna de destilación usada en (ii) se utiliza para calentar la corriente del producto obtenida de (i) a partir de una temperatura en el rango de 45 a
35 55°C hasta una temperatura en el rango de 65 a 70°C.

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

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

50 Por lo tanto, dependiendo del punto de vista respectivo, la separación por destilación de acuerdo con la etapa (ii) puede describirse, por ejemplo, como la separación de peróxido de hidrógeno sin reaccionar o, alternativamente, como la separación de óxido de propileno.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el evaporador de la columna de destilación utilizada en la etapa (ii) es operado al menos parcialmente utilizando al menos parcialmente una corriente superior (Td). Preferiblemente, de 5 a 60%, más preferiblemente de 15 a 50 y en especial preferiblemente de 20 a 40% de tales

corrientes superiores (Td) se utilizan para operar el evaporador de la columna de destilación de la etapa (ii). Esta corriente superior (Td) es lo más preferiblemente obtenida en el proceso de epoxidación de la invención en una etapa de manipulación corriente abajo en donde el metanol es separado de una mezcla que comprende agua y al menos 55% en peso de metanol, más preferiblemente agua y al menos un compuesto que tiene un punto de ebullición inferior al metanol e inferior que el agua a una presión dada, tal como aldehídos tales como, por ejemplo, acetaldehído y/o propionaldehído, u otros compuestos tales como dioxolanos, y al menos 60% en peso de metanol, en al menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (M1) que comprende al menos 85% en peso de metanol y hasta 10% en peso de agua, y una mezcla (M2) que comprende al menos 90% en peso de agua.

De acuerdo con una realización todavía adicional preferida, la columna de destilación utilizada (ii) está configurada en forma de una columna de pared divisora que tiene al menos un lado de descarga preferiblemente un lado de descarga. Preferiblemente, la columna de pared divisora tiene preferiblemente de 20 a 60, más preferiblemente de 30 a 50 platos teóricos.

La región combinada superior de la parte de entrada de flujo y salida de la columna de pared ahora tiene preferiblemente de 5 a 50%, más preferiblemente de 15 a 30%, del número total de platos teóricos en la columna, la sección de enriquecimiento de la parte de entrada de flujo tiene preferiblemente de 5 a 50%, más preferiblemente de 15 a 30%, la sección de limpieza de la parte de entrada de flujo tiene preferiblemente de 15 a 70%, más preferiblemente de 20 a 60%, la sección de limpieza de la parte de salida tiene preferiblemente de 5 a 50, más preferiblemente de 15 a 30%, la sección de enriquecimiento de la parte de salida tiene preferiblemente de 15 a 70%, más preferiblemente de 20 a 60%, y la región inferior combinada de la parte de entrada de flujo y salida de la columna tiene preferiblemente de 5 a 50%, mas preferiblemente de 15 a 30%, en cada caso del número total de platos teóricos en la columna.

Por lo tanto es ventajosos para la entrada a través de la cual la mezcla de producto obtenida de (i) es alimentada en la columna y el lado de salida a través del cual una parte del metanol, preferiblemente de 0 a 50%, más preferiblemente de 1 a 40%, todavía más preferiblemente de 5 a 30% y en especial preferiblemente de 10 a 25% del metanol, es retirado por ebullición intermedia, y, todavía más preferiblemente, retroalimentado directamente a la etapa (i) para ser dispuesto en diferentes alturas de la columna con respecto a la posición de los platos teóricos. La entrada está localizada preferiblemente en una posición la cual está de 1 a 25, más preferiblemente de 5 a 15 platos teóricos por encima o por debajo del lado de salida.

La columna de pared divisora utilizada en el proceso de la presente invención está configurada preferiblemente bien como una columna empaçada que contiene empaque aleatorio o empaque ordenado o como una columna de bandejas. Por ejemplo, es posible utilizar metal en lámina o empaquetadura en malla que tiene un área superficial de 100 a 1000 m²/m³, preferiblemente de aproximadamente 250 a 750 m²/m³, como empaque ordenado. Tal empaque produce una alta eficiencia de separación en combinación con una caída de presión baja por plato teórico.

En la configuración antes mencionada de la columna, la región de la columna dividida por la pared divisora, la cual consiste de la sección de enriquecimiento de la parte de entrada de flujo, la sección de limpieza de la parte de salida, la sección de limpieza de la parte de entrada de flujo y la sección de enriquecimiento de la parte de salida, o partes de las mismas es/son provistas con empaquetadura ordenada o empaquetadura aleatoria. La pared divisora puede ser aislada térmicamente en estas regiones.

La presión diferencial sobre la columna de pared divisora puede ser utilizada como parámetro regulador para el poder de calentamiento. La destilación es llevada a cabo ventajosamente a una presión en la parte superior de 1 a 10 bar, preferiblemente de 1 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 3 bar y todavía más preferiblemente de 1 a 2 bar, tal como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar.

La destilación se lleva a cabo entonces preferiblemente en un rango de temperatura de 65 a 100°C, más preferiblemente de 70 a 85°C. La temperatura de destilación se mide en la parte inferior de la torre.

En caso de que se utilice tal columna de pared dividida, en el tope de la columna de destilación de (ii), se obtiene una corriente que consiste esencialmente de óxido de propileno, metanol, oxígeno y propeno sin reaccionar. En la parte superior de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de agua de no más de 500 ppm, preferiblemente de no más de 400 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 300 ppm, y que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno de no más de 50 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y todavía más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en la parte superior de la columna. Adicionalmente, la corriente superior obtenida tiene un contenido de propeno de 15 a 35% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso, y todavía más preferiblemente de 20 a 25% en peso, un contenido de óxido de propileno de 50 a 80% en peso, preferiblemente de 55 a 75% en peso, y en especial preferiblemente de 60 a 70% en peso, y un contenido de metanol de 5 a 20% en peso, más probablemente de 7.5 a 17.5% en peso, y en especial preferiblemente de 10 a 15% en peso, en cada caso basados en el peso total de la corriente superior. Preferiblemente, esta corriente superior tiene un

contenido de oxígeno de 0.01 a 1% en peso, más preferiblemente de 0.03 a 0.75% en peso y todavía más preferiblemente de 0.05 a 0.5% en peso.

5 En el lado de salida de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de metanol y agua. En el lado de salida de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un contenido de metanol de al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 96% en peso y todavía más preferiblemente al menos 97% en peso, y que tiene un contenido de agua de no más de 5% en peso, preferiblemente de no más de 3.5% en peso y todavía más preferiblemente de no más de 2% en peso, con base en cada caso en el peso total de la mezcla obtenida en el lado de salida de la columna.

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

15 Al menos parte del sistema tomado de la columna de pared divisora y lateral puede ser reciclado como solvente en la etapa (i) del proceso de la invención. Preferiblemente, al menos 90%, más preferiblemente 95% de la corriente tomada del lado de salida y reciclada en la etapa (i).

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde al menos 90% de la corriente tomada de la salida de la columna de destilación utilizada en (ii) son reciclados hacia la etapa (i).

20 La corriente inferior tomada de la columna de destilación, preferiblemente en la columna de destilación de pared dividida, consiste esencialmente de metanol, agua y peróxido de hidrógeno sin reaccionar, se alimenta entonces el reactor de la etapa (iii). Preferiblemente, la corriente de fondo es enfriada antes de ser introducida en el reactor a través de, por ejemplo, un enfriamiento de una etapa o un enfriamiento de dos etapas, más preferiblemente a una temperatura de 20 a 40°C, todavía más preferiblemente a una temperatura de 30 a 40°C. Todavía más preferiblemente, se agrega adicionalmente propeno fresco directamente en el reactor de la etapa (iii) o se agrega a la corriente inferior obtenida de
25 (ii) antes de introducir la misma en el reactor de la etapa (iii). Alternativa o adicionalmente, puede agregarse peróxido de hidrógeno fresco.

La selectividad de esta reacción en la etapa (iii) con respecto al peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 64 a 99%, más preferiblemente en el rango de 72 a 90% y en particular preferiblemente en el rango de 75 a 87%.

30 La selectividad del proceso global en las etapas (i) a (iii) con respecto al peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 78 a 99%, más preferiblemente en el rango de 88 a 97%, y en particular preferiblemente en el rango de 90 a 96%.

La conversión total de peróxido de hidrógeno es preferiblemente al menos 99.5%, más preferiblemente al menos 99.6%, más preferiblemente al menos 99.7% y en particular preferiblemente al menos 99.8%.

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

45 La mezcla del producto tomada del reactor de la etapa (iii) puede ser alimentada como la mezcla (GI) en la etapa (II) del proceso de la invención. Adicionalmente, al menos una porción de la corriente tomada de la parte superior de la columna de destilación de la etapa (ii) puede ser combinada con la mezcla de producto tomada del reactor de la etapa (iii) para dar la mezcla (GI) la cual es alimentada entonces en la etapa (II) del proceso de la invención. Alternativamente, es posible alimentar separadamente la mezcla de producto tomado del reactor de la etapa (iii) y al menos una porción de la corriente superior de la columna de destilación de la etapa (ii) hacia la etapa (II), siendo preferida la última
50 realización en donde ambas corrientes son vistas como constitutivas de la mezcla (GI).

Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida de la invención, la mezcla (GI) alimentada a la etapa (II) del proceso de la invención comprende desde 2 a 20% en peso, más preferiblemente de 5 a 15% en peso y todavía más

preferiblemente de 8 a 13% en peso de óxido de propileno, de 1 a 10% en peso, más preferiblemente de 1.5 a 8% en peso y todavía más preferiblemente de 2 a 7% en peso de propeno, y de 0.005% a 3% en peso, más preferiblemente de 0.01% a 2% en peso, y todavía más preferiblemente de 0.02 a 0.5% en peso de oxígeno. El contenido de metanol está preferiblemente en el rango de 40 a 80% en peso, más preferiblemente de 50 a 75% en peso, y todavía más preferiblemente de 60 a 70% en peso.

Etapa (II)

De acuerdo con la etapa (II) del proceso de la invención, el óxido de propileno es separado de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII) que comprende propeno y oxígeno.

La separación de acuerdo con (II) puede ser llevada a cabo por cualquier método adecuado. Lo más preferiblemente, la separación se lleva a cabo por destilación.

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

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

De acuerdo con la presente invención, la mezcla (GII) se obtiene en la parte superior de la columna de destilación comprendiendo al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, más preferiblemente de 85 a 97.5% en peso de propeno, y de 0.5 a 7% en peso, preferiblemente de 0.5 a 2.5% en peso, más preferiblemente de 0.5 a menos de 2.5% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 2% en peso y todavía más preferiblemente de 0.5 a 1.5% en peso de oxígeno.

En una realización preferida del proceso de acuerdo con la presente invención, la mezcla (GII) que se obtiene en la etapa (II) y la cual es sometida a la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención está esencialmente libre de argón, esencialmente libre de CF₄ o esencialmente libre de una mezcla de estos gases. Preferiblemente, (GII) contiene menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm y todavía más preferiblemente menos de 10 ppm de estos gases. Aún más preferiblemente, el contenido de (GII) con respecto a estos gases está por debajo del límite de detección de los métodos analíticos comunes conocidos por la persona experimentada.

En el contexto del proceso de la presente invención, es posible introducir propeno en la etapa (i) o en la etapa (iii) o en la etapa (i) y en la etapa (iii) como propeno grado químico en el cual el propano está presente en una relación de volumen de propeno a propano desde aproximadamente 97:3 hasta aproximadamente 95:5. En el caso de que se use propeno grado químico, la mezcla (GII) puede comprender adicionalmente hasta 15% en peso, preferiblemente de 5 a 10% en peso de propano, con base en el peso total de la mezcla (GII).

Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la mezcla (GII) obtenida de (II) y alimentada a (III) comprende al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, más preferiblemente de 85 a 97.5% en peso de propeno, de 0.1 a 15% en peso, más preferiblemente de 0.1 a 12% en peso y todavía más preferiblemente de 0.1 a 10% en peso de propano, y de 0.1 a 7% en peso, tal como por ejemplo de 0.1 a menos de 0.5% en peso, preferiblemente de 0.1 a 0.45% en peso, más preferiblemente de 0.15 a 0.4% en peso, o, por ejemplo, de 0.5 a 7% en peso, preferiblemente de 0.75 a 6% en peso, más preferiblemente de 1.0 a 5% en peso de oxígeno.

Por lo tanto, el proceso de la presente invención es especialmente adecuado para eliminar oxígeno de mezclas que tienen un contenido de propeno de más de 75% en peso, particularmente más de 75% en peso, tal como al menos 80% en peso, preferiblemente de 85 a 97.5% en peso.

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

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

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, al menos una corriente de alimentación alimentada en la etapa (II) es calentada con la corriente inferior obtenida de la columna utilizada en la etapa (II).

De acuerdo con una realización de la presente invención, (GII) tal como se obtiene en la etapa (II) se alimenta en la etapa (III). Este proceso se lleva a cabo preferiblemente en casos donde (GII) tal como se obtuvo en la etapa (II) tiene un contenido de oxígeno en el rango de 0.5 a 7% en peso, más preferiblemente en el rango de 0.75 a 6% en peso, y todavía más preferiblemente en el rango de 1.0 a 5% en peso.

5 De acuerdo con otra realización, (GII) tal como se obtiene en la etapa (II) es sometido a al menos una etapa intermedia adecuada antes de ser alimentado en la etapa (III). Especialmente preferida es una etapa intermedia en la cual se incrementa la concentración de oxígeno de (GII). Este proceso se lleva a cabo preferiblemente en casos donde (GII) tal como se obtiene en la etapa (II) tiene un contenido de oxígeno en el rango de 0.1 a menos de 0.5% en peso, más preferiblemente en el rango de 0.1 a 0.45% en peso, y todavía más preferiblemente en el rango de 0.15 a 0.40% en peso. Preferiblemente, el contenido de oxígeno de estas mezclas se incrementan de tal manera que el contenido de oxígeno de la mezcla alimentada en la etapa (III) está en el rango de 0.5 a 7% en peso, más preferiblemente en el rango de 0.75 a 6% en peso y todavía más preferiblemente en el rango de 1.0 a 5% en peso.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, esta etapa intermedia comprende, más preferiblemente consiste en comprimir, enfriar y condensar la corriente gaseosa (GII) obtenida de (II). Preferiblemente la corriente gaseosa (GII) obtenida de (II) es comprimida desde una presión de 1 a 5 bar a una presión de 15 a 20 bar en de 1 a 10 tal como 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 etapas de compresión. Sorprendentemente, se encontró que esta etapa intermedia permite separar una porción principal del metanol y/o una porción principal del propeno comprendido en (GII) según se obtiene de (II) en donde esta separación se logra por condensación, preferiblemente a temperatura de condensación de 35 a 45°C. Se encontró sorprendentemente que el metanol el cual está contenido posiblemente en (GII) en cantidades de, por ejemplo, 0.1 a 5.0% en peso, con base en el peso total de (GII), siendo obtenido dicho metanol por tal condensación, tiene tal concentración baja de oxígeno que puede ser reciclado sin purificación adicional hacia el proceso, por ejemplo, como solvente o como parte de la mezcla de solvente de la etapa (i) y/o (iii) de la presente invención. Además, se encontró sorprendentemente que el propeno obtenido por tal condensación tiene tal concentración baja de oxígeno que puede ser reciclado sin purificación adicional hacia el proceso, por ejemplo como material de partida de la etapa (i) y/o (iii) de la presente invención.

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

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

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

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

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

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

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

Así, el proceso de la invención también se relaciona con un proceso tal como se describió anteriormente, en donde la mezcla (GII) sometida a (III) comprende de 0.5 a 7% en peso, preferiblemente de 0.75 a 6% en peso, y más preferiblemente de 1.0 a 5% en peso de oxígeno, 80 a 97.5% en peso, más preferiblemente de 85 a 97.5% en peso de propeno, y de 0.1 a 20% en peso, preferiblemente de 0.2 a 15% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 10% en peso de propano, en cada caso con base en el peso total de la mezcla (GII).

Etapas (III)

De acuerdo con la etapa (III) del proceso de la invención, el oxígeno comprendido en la mezcla (GII) es reducido al menos parcialmente por adición de y reacción con hidrógeno a la mezcla (GII) en presencia de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada sobre un soporte, en donde el cobre está presente en el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso con base en el catalizador completo y calculado como CuO.

Se ha encontrado sorprendentemente que un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada sobre un soporte, donde el cobre está presente en el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso con base en el catalizador total y calculado como CuO, puede ser utilizado bajo condiciones adecuadas como catalizador para reducir el oxígeno con hidrógeno en la presencia de propeno, preferiblemente también en presencia de propano.

Generalmente, se encuentra que este tipo de catalizador puede ser utilizado bajo condiciones adecuadas como catalizador para reducir oxígeno con hidrógeno en presencia de compuestos insaturados, preferiblemente alquenos, preferiblemente también en presencia de los compuestos saturados correspondientes a los compuestos insaturados, preferiblemente los alcanos correspondientes a los alquenos, tales como propano correspondiente a propeno.

De acuerdo con una realización preferida, el catalizador utilizado (III) comprende cobre en forma elemental y/o oxidada sobre al menos un soporte de catalizador adecuado. Como soportes de catalizador, pueden mencionarse soportes de óxido y otros soportes adecuados. Los más preferidos son soportes de óxido. Como soportes de óxido, se prefieren óxidos de silicio, óxidos de zirconio, óxidos de aluminio, óxidos de niobio, óxidos de titanio, óxidos de magnesio, óxidos de zinc, óxidos de lantano, óxidos de cerio, óxidos de estaño, arcilla o similares, tamices moleculares tales como zeolitas, silicatos adecuados tales como silicatos de alcalinos o alcalinotérreos, o mezclas de dos o más de estos óxidos. El soporte puede ser amorfo, cristalino o amorfo así como cristalino o comprender al menos un dominio poroso, en donde la estructura porosa de al menos un dominio poroso puede comprender microporos, mesoporos, macroporos, micro y mesoporos, micro y macroporos, meso y macroporos o micro, meso y macroporos. Lo más preferiblemente, el soporte es un soporte inerte con respecto a la reacción de reducción de (III).

En una realización preferida del proceso de acuerdo con la presente invención, el soporte al catalizador empleado en (III) es un material aniónico que comprende silicio, oxígeno y al menos un elemento escogido del grupo consistente de metales alcalinos y metales alcalinotérreos preferiblemente metales alcalinotérreos, y preferiblemente magnesio.

De acuerdo con una realización todavía preferida adicional, el soporte comprende un silicato de metal inerte seleccionado del grupo de silicatos de metales alcalinos y silicatos de metales alcalinotérreos, preferiblemente silicatos de metales alcalinotérreos.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso tal como se describió anteriormente en donde el catalizador empleado (III) que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada comprende un soporte de silicato de metal alcalinotérreo.

De acuerdo con una realización aún adicional preferida, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente en donde el soporte de silicato de metal alcalinotérreo comprende silicato de magnesio.

Más preferiblemente, el soporte de catalizador del catalizador empleado (III) comprende al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 96% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, y todavía más preferiblemente al menos 99% en peso de silicato de magnesio, con base en el peso total del soporte. En especial preferiblemente, el soporte de catalizador consiste esencialmente de silicato de magnesio.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde en el catalizador empleado en (III), el soporte de silicato de magnesio de acuerdo con la fórmula (idealizada) $MgSiO_3$.

5 El catalizador empleado en (III) que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada, comprende un soporte, tal como se describió anteriormente, preferiblemente un silicato, más preferiblemente un silicato de un metal alcalinotérreo, todavía más preferiblemente un silicato de metal alcalinotérreo que comprende silicato de magnesio, todavía más preferiblemente silicato de magnesio.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde en el catalizador empleado en (III) es un catalizador soportado, comprendiendo el soporte al menos 90% en peso de silicato de magnesio, preferiblemente consistente de manera esencial de silicato de magnesio.

10 Preferiblemente, el catalizador, en su estado calcinado, tienen una superficie BET determinada de acuerdo con DIN 66131 en el rango de 100 a 400 m^2/g , más preferiblemente de 150 a 400 m^2/g , más preferiblemente de 150 a 350 m^2/g , más preferiblemente de 200 a 320 m^2/g y todavía más preferiblemente de 200 a 300 m^2/g . En general, estos rangos se refieren al catalizador fresco empleado (III). Especialmente para reacciones en operación continua de acuerdo con la etapa (III) de la presente invención, se encontró que la superficie BET del catalizador fresco de acuerdo con la invención
15 cambia durante el curso de la reacción. Típicamente, la superficie BET disminuye durante el curso de la reacción. Por ejemplo, se encontró que después de un periodo de reacción de 200 h o más tal como 500 h o más o 1000 h o más, la superficie BET estará por debajo de 100 m^2/g , preferiblemente en el rango de 10 a 70 m^2/g , más preferiblemente de 20 a 60 m^2/g tal como 30 a 50 m^2/g .

20 Sorprendentemente, se encontró que el catalizador empleado de acuerdo con la presente invención que tiene, como catalizador fresco, superficies BET en los rangos antes mencionados, exhibirá excelentes características después de dichos periodos de reacción de 200 h o más tales como 500 h o más o 1000 h aunque su superficie BET cambie, y aún puede cambiar dramáticamente durante el transcurso de la reacción. Teniendo en cuenta que es un hecho bien conocido que las superficies BET de un catalizador tienen una influencia significativa sobre las características catalíticas de un catalizador, esto muestra la actitud superior del catalizador para el proceso de la invención.

25 Consecuentemente, estas características ventajosas a largo plazo del catalizador de la presente invención hacen adicionalmente posible emplear un catalizador preparado fresco o, si se desea, un catalizador preañejado adecuadamente que tiene superficies BET inferiores tales como superficies de BET en rangos inferiores mencionados anteriormente de por debajo de 100 m^2/g , tales como 10 a 70 m^2/g , de 20 a 60 m^2/g , o de 30 a 50 m^2/g . También es concebible emplear, en la etapa (III), un catalizador el cual, como catalizador recién preparado (y calcinado) tiene
30 superficies BET en los rangos inferiores antes mencionados por debajo de 100 m^2/g , tales como 10 a 70 m^2/g , de 20 a 60 m^2/g , o de 30 a 50 m^2/g .

35 Por lo tanto, la presente invención también describe el uso de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada sobre un soporte, en donde el cobre está presente en el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso con base en el catalizador completo y calculado como CuO para mejorar el tiempo de operación a largo plazo de una reacción operadora preferiblemente de manera continua, en donde el contenido de oxígeno en una mezcla que contiene propeno y oxígeno se reduce agregando hidrógeno a dicha mezcla en presencia de dicho catalizador.

Tiempos de operaciones especialmente preferidos alcanzadas son al menos 200 h, preferiblemente al menos 500 h, más preferiblemente al menos 1000 h. El término "tiempo de operación" se refiere al tiempo durante el cual el catalizador empleado no es reemplazado o sometido a un proceso de regeneración.

40 El catalizador de acuerdo con la presente invención es empleado preferiblemente como moldeo. Las geometrías preferidas son, por ejemplo, pella, pellas en forma de anillo, esferas tales como esferas compactas o huecas, cilindro, cono, frustum, hebra tales como hebras en forma de estrella y hebras en forma de piñón. El diámetro medio de las geometrías preferidas es preferiblemente de 0.5 a 10 mm, más preferiblemente 1 a 8 mm y en especial preferiblemente 3 a 6 mm.

45 Las geometrías más preferidas son esferas y cilindros, especialmente cilindros. Preferiblemente, no más de 5% en peso de los cilindros tienen un diámetro inferior a 3 mm, y no más de 5% en peso de los cilindros tienen un diámetro de más de 6 mm.

50 Por lo tanto, el cobre en forma elemental o en forma oxidada o en forma elemental así como en forma oxidada se soporta preferiblemente sobre un soporte, preferiblemente un soporte como se describió anteriormente, más preferiblemente un soporte de silicato y en particular un soporte de silicato de magnesio, de tal forma que la superficie BET del catalizador calcinado final, determinada de acuerdo con DIN 66131, está lo más preferiblemente en el rango de 200 a 300 m^2/g .

De acuerdo con una realización especialmente preferida, el cobre es el único metal catalíticamente activo en el catalizador empleado (III).

5 Además del cobre, el catalizador empleado (III) comprende adicionalmente al menos un promotor escogido de los grupos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 (nueva nomenclatura IUPAC) de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, en al menos un promotor es escogido del grupo consistente de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, y mezclas de uno o más de estos elementos.

10 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso tal como se describió anteriormente, en donde el catalizador empleado en la etapa (III) del presente proceso inventivo comprende cobre en forma elemental y/o oxidada y adicionalmente comprende un promotor escogido de los grupos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 (nueva nomenclatura de la IUPAC) de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente soportado sobre un silicato, lo más preferiblemente silicato de magnesio.

15 En general, la cantidad de cobre en forma elemental y/o oxidada comprendido en el catalizador empleado en la etapa (III) de la presente invención es 30 a 80% en peso, preferiblemente 30 a 70% en peso, más preferiblemente 35 a 60% en peso, más preferiblemente de 40 a 50% en peso, en cada caso con base en el catalizador total y calculado como CuO, comprendiendo cobre en forma elemental y/o oxidada y opcionalmente al menos un promotor, y calculado como CuO, sobre el soporte, preferiblemente un silicato, más preferiblemente silicato de magnesio.

20 Si al menos un promotor escogido del grupo mencionado anteriormente está presente en el catalizador empleado en la etapa (III), la cantidad total del al menos un promotor tal como se describió anteriormente, es preferiblemente menor de 10% en peso, más preferiblemente menor de 6% en peso, lo más preferiblemente menor de 4% en peso, en cada caso con base en el catalizador total que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada y el al menos un promotor, y calculado como los óxidos correspondientes.

De acuerdo con una realización incluso más preferida, el catalizador empleado en (III), además de Cu, contiene al menos un elemento escogido del grupo consistente de Cr, Zn y Ba.

25 De acuerdo con una realización preferida, el catalizador empleado en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención tiene un contenido de bario calculado como óxido de bario (BaO) de menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, lo más preferiblemente menos de 2.5% en peso y todavía más preferiblemente menos de 2% en peso, en cada caso con base en el peso total del catalizador.

30 De acuerdo con una realización preferida, el catalizador empleado en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención tiene un contenido de cromo calculado como óxido de cromo (Cr₂O₃) de menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, lo más preferiblemente menos de 2.5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, y todavía más preferiblemente menos de 1% en peso, en cada caso con base en el peso total del catalizador.

35 De acuerdo con una realización preferida, el catalizador empleado en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención tiene un contenido de zinc calculado como óxido de zinc (ZnO) de al menos 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, lo más preferiblemente menos de 2.5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso y todavía más preferiblemente menos de 1.5% en peso, en cada caso con base en el peso total del catalizador.

40 De acuerdo con una realización aún más preferida el catalizador empleado en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención tiene un contenido de Ba, Cr y Zn, en suma y calculado como óxidos correspondientes, como se definió anteriormente, de menos de 8% en peso, más preferiblemente menos de 6% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 4% en peso, más preferiblemente de 0.1 a 3% en peso, y en particular de 1 a 3% en peso, en cada caso con base en el peso total del catalizador.

45 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde el catalizador empleado en la etapa (III) tiene un contenido de bario de menos de 2% en peso, un contenido de cromo de menos de 2% en peso y un contenido de zinc de no más de 1.5% en peso, en cada caso calculado como los óxidos correspondientes, tal como se definió anteriormente, con base en el peso total del catalizador.

50 El catalizador que se emplea preferiblemente en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención tiene una pérdida preferida por desgaste de menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 4% en peso y más preferiblemente menos de 3% en peso. En el contexto de la presente invención, los valores de abrasión se determinan de acuerdo con ASTM D 4058-81.

Adicionalmente, el catalizador que se emplea preferiblemente en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención tiene una resistencia a la trituración preferida de más de 5 N, preferiblemente más de 6 N y más preferiblemente más de 7 N. En el contexto de la presente invención, la resistencia a la trituración se determina según el aparato de prueba Z2.5 (Zwick Company).

- 5 Por lo tanto, en un aspecto preferido de la presente invención, preferiblemente se emplea un catalizador en la etapa (III) del proceso tal como se describió anteriormente con una pérdida preferida por desgaste de menos de 3% en peso y una resistencia preferida a la trituración de más de 5 kg.

La densidad en volumen media del catalizador está preferiblemente en el rango de 0.3 a 2 g/cm³, más preferiblemente de 0.6 a 1.2 g/cm³.

- 10 Los catalizadores que se utilizan en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención pueden ser obtenidos por cualquier proceso para la preparación de dichos catalizadores que es conocido para una persona que tiene experiencia normal en la técnica.

- 15 Por ejemplo, los catalizadores pueden ser obtenidos por coprecipitación de los compuestos precursores a partir de solución o dispersión, sumergiendo el material de soporte en una solución o dispersión de los compuestos precursores de los metales que están presentes en el soporte, mezcla en seco de óxidos metálicos que están presentes en el catalizador etc., preferiblemente seguido por secado, calcinaciones y/o reducción.

- 20 En una realización preferida, el catalizador que puede ser utilizado en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención se preparan precipitando el material de soporte, por ejemplo silicato de metal alcalinotérreo, preferiblemente silicato de magnesio, agregando una solución del metal alcalinotérreo, preferiblemente en una solución de sal de magnesio, siendo preferida particularmente una solución de nitrato de magnesio, a una solución de silicato de metal alcalinotérreo que ventajosamente es fuertemente alcalino, preferiblemente una solución en cristal de agua, siendo seleccionado las relaciones de las soluciones salinas que van a hacerse reaccionar ventajosamente de tal forma que el precipitado que contiene el metal alcalinotérreo y el silicato, preferiblemente magnesio y silicato, calculados como óxidos de metal alcalinotérreo y silicio, preferiblemente MgO y SiO₂, en la relación molar deseada. El precipitado obtenido en la reacción de la solución de metal alcalinotérreo con la solución de silicato de metal alcalino, preferiblemente solución de sal de magnesio con la solución en cristal de agua, es preferiblemente amorfo para rayos X.

- 25 El cobre y, si se desea, componentes adicionales, particularmente preferidos zinc, cromo y/o bario en la forma de sus sales o soluciones, preferiblemente en la forma de sus soluciones de nitrato, se agregan entonces a la suspensión de material de soporte resultante, preferiblemente a la suspensión de silicato de magnesio, ventajosamente con agitación. Puede incorporarse un agente de precipitación en esta mezcla antes o después de la adición de esta solución de sal metálica pero ventajosamente se introduce de manera simultánea con las soluciones de sales metálicas en el aparato de precipitación. Los agentes de precipitación usados son en general soluciones acuosas de los hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de los metales alcalinos. El uso de soluciones de carbonato de sodio o carbonato de potasio, como agentes de precipitación se prefiere particularmente. La precipitación puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, a 30 temperaturas elevadas o en el punto de ebullición. Se efectúa ventajosamente de 30°C a 70°C.

- 30 En la preparación de los catalizadores usados de acuerdo con la presente invención, también es posible emplear un método en el cual el material de soporte, preferiblemente el silicato de magnesio, y los otros componentes del catalizador se precipiten separadamente y los precipitados resultantes sean mezclados antes o después del secado, pero se prefiere el procedimiento descrito anteriormente, en el cual los componentes del catalizador establecidos son precipitados sobre el material de soporte precipitado, preferiblemente silicato de magnesio.

- 35 En la preparación de catalizadores que contienen zinc con el uso de soluciones de hidróxido de metales alcalinos como agentes de precipitación, desde luego es necesario asegurar que el hidróxido de zinc precipitado no se redissuelva como zincato obedeciendo a la adición de cantidades excesivas de hidróxido de metal alcalino. En la preparación de catalizadores que contienen cromo, se usan preferiblemente sales de cromo (III) solubles en agua usadas preferiblemente como materiales de partida.

El precipitado en general impuro químicamente de los componentes de catalizador que se obtienen de esta manera contienen una mezcla de hidróxidos, carbonatos, óxidos hidratados y sales básicas ligeramente solubles de los componentes del metal precipitado con el material de soporte, preferiblemente la mezcla de silicato de magnesio, precipitado de antemano, dependiendo la composición de dicho precipitado del agente de precipitación usado.

- 50 Los componentes del catalizador precipitado puede ser preparados de la fase líquida convencional, por ejemplo por filtración o centrifugación, y lavados y secados. La temperatura de secado es en general de 80°C a 200°C, preferiblemente de 100°C a 160°C, en particular de 110°C a 130°C. Después del secado, el catalizador se calcina, en general a 200°C hasta 500°C. Para la preparación de los moldeos del catalizador, el material crudo del catalizador

calcinado se mezcla ventajosamente de manera exhaustiva con auxiliares de moldeo, tales como grafito o ácido esteárico, y luego se comprime para dar los moldes deseados.

Todas las propiedades del catalizador discutidas anteriormente, tales como la superficie BET o similares, se relacionan con el catalizador en su estado calcinado.

5 Antes de ser usados en la etapa (III) del proceso de la presente invención, los catalizadores pueden ser reducidos en una corriente de hidrógeno a temperaturas elevadas. El hidrógeno se utiliza preferiblemente en la forma de una mezcla gaseosa de hidrógeno y un gas inerte, tal como nitrógeno o argón. La reducción del catalizador se lleva a cabo generalmente a 150°C hasta 250°C. En la reducción, los componentes metálicos reducibles con hidrógeno son reducidos a los metales si entran en contacto con el agente reductor directamente o por difusión. Los catalizadores que
10 pueden ser usados de acuerdo con la invención pueden ser empleados como polvo o como moldes para la reacción.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el catalizador, preparado como se describió anteriormente, no es sometido a una corriente de hidrógeno antes de su uso en la etapa (III). En una realización muy preferida, el catalizador que se usa en la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención, se prepara de acuerdo con el método divulgado en EP 0 427 062 A2, preferiblemente de acuerdo con la página 3, líneas 4 a 38, en particular de acuerdo con el ejemplo, catalizador 2, página 4, líneas 41 a 50.
15

De acuerdo con la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención, la mezcla (GII) que comprende oxígeno obtenido de (II), opcionalmente después de al menos una etapa intermedia como se describe anteriormente, se hace reaccionar con hidrógeno.

Sorprendentemente, se ha encontrado que (III), el oxígeno puede ser retirado efectivamente de (GII) ajustando la relación molar hidrógeno: oxígeno a valores que son más pequeños que 5:1, preferiblemente más pequeños que o iguales a 4.5:1, más preferiblemente más pequeños que o iguales a 4.0:1, más preferiblemente más pequeños que o iguales a 3.5:1. Aún más preferiblemente, la relación molar hidrógeno: oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1.
20

De acuerdo con una realización de la presente invención, la relación molar hidrógeno: oxígeno va preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1.
25

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la relación molar hidrógeno: oxígeno va preferiblemente de 1.5:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 2.0:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 2.0:1 a 3.5:1 y todavía más preferiblemente de 2.5:1 a 3.5:1.

30 Por lo tanto se encontró que la eliminación del oxígeno puede lograrse en presencia de concentraciones comparativamente bajas de hidrógeno. Puesto que el oxígeno es retirado efectivamente del de (GII) la conversión de hidrógeno (III) es al menos 30%, más preferiblemente al menos 40%, más preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 60% y todavía más preferiblemente al menos 70%.

La conversión de oxígeno preferida de la presente invención de acuerdo con la etapa (III) es al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 97%, más preferiblemente al menos 98% y todavía más preferiblemente al menos 99%.
35

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

40 En una escala industrial, se encontró que las presiones en el rango de 10 a 60 bar son preferidas, preferiblemente de 10 a 80 bar, más preferiblemente de 10 a 60 bar, más preferiblemente de 10 a 40 bar, más preferiblemente de 10 a 20 bar.

La temperatura a la cual la reacción (III) se lleva a cabo es preferiblemente al menos 100°C, más preferiblemente al menos 125°C, más preferiblemente al menos 150°C y más preferiblemente al menos 175°C. Así, los rangos preferidos de temperatura a la cual la reacción en (III) se lleva a cabo son de 100 a 500°C, preferiblemente de 150 a 400°C, más preferiblemente de 175 a 350°C, más preferiblemente de 175 a 300°C y todavía más preferiblemente de 175 a 250°C.

45 El reactor en el cual la etapa (III) del proceso de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo y se escogen preferiblemente las condiciones respectivas de la reacción de tal forma que la temperatura máxima dentro del lecho del catalizador esté preferiblemente por debajo de 350°C, más preferiblemente por debajo de 300°C, y todavía más preferiblemente por debajo de 250 °C. Una persona que tenga experiencia normal en la técnica sabe cómo llevar a cabo la etapa (III) del proceso presente de manera que se obtengan las temperaturas de reacción deseadas pero no se

5 obtengan temperaturas superiores a las mencionadas en el lecho del catalizador. Por ejemplo, la temperatura máxima en el lecho del catalizador puede ser medida con una pluralidad de termoelementos. En caso de que se emplee un reactor tubular en la etapa (III) del presente proceso, los termoelementos se colocan preferiblemente a lo largo del eje del lecho del catalizador y los termoelementos y/o el termopozo circundante puede tener preferiblemente un diámetro menor a un tercio del diámetro del reactor usado.

10 Por lo tanto, la reacción (III) se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 0.1 a 100 bar y a una temperatura de al menos 100°C tal como 100 a 400°C, más preferiblemente una presión de 10 a 20 bar y una temperatura de al menos 175°C. De acuerdo con una realización preferida especialmente de la presente invención, la reacción (III) se lleva a cabo a una presión de 10 a 80 bar y una temperatura de 175 a 350°C, más preferiblemente a una presión de 10 a 60 bar y a una temperatura de 175 a 350°C, más preferiblemente a una presión de 10 a 40 bar y una temperatura de 175 a 300°C y todavía más preferiblemente a una presión de 10 a 20 bar y una temperatura de 175 a 250°C.

15 Como se señaló, el mantener las temperaturas en los rangos deseados puede lograrse por cualquier método adecuado, por ejemplo a través de medios de enfriamiento internos adecuados o medios de enfriamiento externos adecuados o medios de enfriamiento interno y enfriamiento externo adecuados, en donde cualquier medio de enfriamiento adecuado o mezcla de medios de enfriamiento pueden ser empleados. Además, la diferencia de temperaturas entre el punto donde un medio de enfriamiento dado entra a un medio de enfriamiento y el punto donde dicho medio de enfriamiento sale de dichos medios de enfriamiento puede ser escogido adecuadamente, por ejemplo a través de la rata de flujo del medio de enfriamiento y/o la dirección de flujo del medio de enfriamiento.

20 Se encontró sorprendentemente que las condiciones de reacción específica y el uso del catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada y opcionalmente al menos un promotor, permiten una conversión de propeno extremadamente baja.

Preferiblemente, la conversión de propeno en propano y/o subproductos tales como dióxido de carbono es menor de 5%, más preferiblemente menor de 4%, más preferiblemente menor de 3%, más preferiblemente menor de 2% y todavía más preferiblemente menor de 1%, e incluso más preferiblemente menor de 0.5%.

25 Puede agregarse hidrógeno a la mezcla (GII) como hidrógeno puro o esencialmente puro. Alternativamente, puede agregarse hidrógeno a (GII) como una mezcla de hidrógeno y al menos otro, más preferiblemente un compuesto inerte. El término "compuesto inerte" tal como se utiliza en este contexto específico se relaciona con un compuesto que no reacciona con hidrógeno en la etapa (III) de la presente invención o que reacciona con hidrógeno hasta un grado despreciable en comparación con la reacción de hidrógeno con oxígeno y así esencialmente no tiene influencia sobre la reacción de acuerdo con (III). Ejemplos de tales compuestos inertes son nitrógeno, argón, metano, etano, propano, propeno, agua o similares. En este contexto, es concebible que una mezcla de propeno, propano y agua se emplee obtenida a partir de un proceso de deshidrogenación de propano, comprendiendo opcionalmente después de la deshidrogenación, al menos una etapa de manipulación corriente abajo. Lo más preferiblemente, se agrega hidrógeno a (GII) como un compuesto puro o esencialmente puro. En caso de que se utilice una mezcla que consiste esencialmente de hidrógeno y agua, el contenido de agua de dicha mezcla puede estar en el rango de 0.1 a 15% en peso, tal como de 1 a 10% en peso o de 5 a 10% en peso, con base en el peso total de la mezcla. Puede emplearse agua como vapor y/o líquida.

40 La reacción de acuerdo (III) puede llevarse a cabo en uno, dos, tres o más reactores, dos o más de los cuales pueden estar acoplados en serie y/o operados en paralelo. La mezcla (GII) que se alimenta a un reactor pueda ser mezclada con oxígeno y/o una mezcla que comprende al menos otro, lo más preferiblemente un compuesto inerte, antes de ser alimentado en el reactor. Alternativamente y/o adicionalmente, una corriente separada de hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y al menos otro, lo más preferiblemente un compuesto inerte pueden ser alimentados separadamente en el reactor.

45 De acuerdo con una realización preferida del presente proceso inventivo, la corriente de alimentación en el reactor, antes de ser alimentado el reactor, se lleva a una temperatura de al menos 100°C, más preferiblemente a una temperatura desde 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 300°C y todavía más preferiblemente de 175 a 250°C.

A manera de ejemplo, se listan algunas alternativas concebibles cuyos aparatos pueden ser utilizados para la reacción de acuerdo con la etapa (III) del proceso inventivo:

50 De acuerdo con una alternativa, la reacción de acuerdo con (III) puede ser llevada a cabo en un reactor isotérmico tipo Linde en donde el compartimiento de carcasa esta relleno con el catalizador de lecho fijo tal como se describió anteriormente, y una corriente de (GII) e hidrógeno o la mezcla que contiene hidrógeno pasa a través del lecho fijo en corriente descendente o modo de flujo ascendente, mas preferiblemente en modo de corriente descendente. Al menos un agente de enfriamiento se hace pasar a través de los serpentines de enfriamiento de los reactores. Como agentes de

enfriamiento, pueden utilizarse agua y/o aceite. Si se utiliza agua como agente de enfriamiento, puede ser usada para la generación de vapor subsecuentemente después de haber pasado a través de los serpentines.

5 De acuerdo con otra alternativa, la reacción de acuerdo con (III) puede llevarse a cabo en un intercambiador de calor operado con aire como medio de enfriamiento en donde son concebibles configuraciones verticales u horizontales en donde el aire de enfriamiento es extraído hacia el aparato o comprimido en el aparato (véase figuras 1 a 4). De acuerdo con esta realización, los tubos se rellenan con catalizador, y el enfriamiento se lleva a cabo a través del compartimiento externo.

10 De acuerdo con otra alternativa, la reacción de acuerdo con (III) puede llevarse a cabo en un reactor de eje de lecho fijo adiabático con retromezcla sin enfriamiento directo de la mezcla de reacción (véase figura 5). De acuerdo con esta realización, la alimentación se mezcla con al menos una porción de la corriente de producto antes de ser alimentada hacia el reactor de tal forma que el incremento de temperatura adiabático está por debajo de un valor crítico escogido, por ejemplo como máximo 100°C, preferiblemente como máximo 90°C, más preferiblemente como máximo 80°C y todavía más preferiblemente como máximo 70°C.

15 De acuerdo con aún otra alternativa, la reacción de acuerdo con (III) puede llevarse a cabo en un reactor de haz de tubos. En tanto se relaciona con reactores de haz de tubos, los diseños de reactores adecuados se describen, por ejemplo, en DE 202 19 277 U1, DE 202 19 278 U1 o DE 202 19 279 U1.

20 Dependiendo de las necesidades específicas del proceso inventivo, pueden combinarse adecuadamente al menos dos de los aparatos antes descritos. Es posible combinar al menos dos reactores de eje tal como dos o tres o más reactores de eje o combinar al menos dos intercambiadores de calor tal como dos o tres o más intercambiadores de calor o combinar al menos dos reactores isotérmicos tipo Linde tal como dos o tres o más reactores isotérmicos tipo Linde. Si es necesario, también es posible combinar al menos un reactor de eje con al menos un intercambiador de calor o combinar al menos un reactor de eje con al menos un reactor isotérmico tipo Linde o combinar al menos un intercambiador de calor con al menos un reactor isotérmico tipo Linde. Si se combinan dos o más aparatos, es posible acoplar al menos dos de los aparatos en serie y/o al menos dos de los aparatos en paralelo. Si se acoplan en serie dos o más aparatos y al menos dos de los aparatos son diferentes principalmente uno de otro, el tipo de reactor en el cual se alimenta (GII) subsecuentemente después de la etapa (III) puede ser escogido libremente. Si, por ejemplo, se acopla en serie un reactor de eje con un intercambiador de calor, (GII), puede ser alimentado en el reactor de eje primero, la corriente de producto del cual puede ser alimentada parcialmente en el intercambiador de calor. También es posible alimentar (GII) en el intercambiador de calor primero, siendo alimentada entonces la corriente de producto al menos parcialmente en el reactor de eje, si, por ejemplo, se acopla en serie un reactor de eje con un reactor tipo Linde, (GII) puede ser alimentada en el reactor de eje primero, cuya corriente de producto puede ser al menos alimentada parcialmente en el reactor tipo Linde. También es posible alimentar (GII) primero en el reactor tipo Linde, siendo entonces alimentada la corriente al menos parcialmente cuya corriente de producto puede ser entonces alimentada al menos parcialmente en el intercambiador de calor. También es posible alimentar (GII) en el intercambiador de calor primero, siendo la corriente de producto al menos parcialmente alimentada en el reactor tipo Linde.

35 De acuerdo con otra alternativa, la mezcla (GII) se alimenta a una cascada de al menos dos reactores de eje de lecho fijo acoplados tales como dos, tres, cuatro o más reactores de eje de lecho fijo acoplados en serie, más preferiblemente dos o tres reactores de lecho fijo acoplados en serie y en especial preferiblemente tres reactores de eje de lecho fijo acoplados en serie (véase figura 7).

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

45 De acuerdo con una alternativa, los al menos dos reactores de eje están equipados con un dispositivo de enfriamiento externo o interno. De acuerdo con otra alternativa, la cual es preferida, al menos uno de los reactores de eje, preferiblemente todos los reactores de eje están diseñados como reactores adiabáticos. En cuanto a esta realización preferida, es aún más preferido que al menos una corriente de producto que sale de un reactor dado se enfríe después de haber salido del reactor. Todavía más preferiblemente, cada corriente de producto que sale de un reactor dado es enfriada antes de ser alimentada en el siguiente reactor y/o de ser alimentada a una etapa posterior del proceso inventivo.

55 El enfriamiento de una corriente puede ser llevada a cabo de acuerdo con cualquier método adecuado. Especialmente preferido es el enfriamiento con al menos un intercambiador de calor. Alternativa y/o adicionalmente, una corriente que va a ser alimentada a un reactor dado puede ser enfriada o puede estar a una temperatura deseada antes de ser alimentada en el reactor por adición de una corriente adicional tal como en especial preferiblemente una corriente que comprende hidrógeno.

Por lo tanto, de acuerdo con esta realización de la presente invención, la mezcla (GII) que sale de la etapa (II) del proceso de la invención se calienta a una temperatura desde 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 300°C y todavía más preferiblemente de 150 a 250°C antes de ser alimentada en el primer reactor de la cascada de al menos dos reactores de eje de lecho fijo o acoplados en serie. Antes de ser alimentada en el dicho primer reactor, una corriente que comprende hidrógeno, preferiblemente una corriente que esencialmente consiste de hidrógeno, es agregada a (GII). Lo más preferiblemente, la cantidad de hidrógeno agregada se ajusta de tal manera que la relación molar de hidrógeno: oxígeno es menor de 5, preferiblemente menor que o igual a 4.5, más preferiblemente menor que o igual a 4.0, más preferiblemente menor que o igual a 3.5, más preferiblemente menor que o igual a 3.0. Todavía más preferiblemente, la relación molar hidrógeno: oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1.

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

La corriente de producto que sale del primer reactor se alimenta entonces al segundo reactor de la cascada. Antes de ser alimentado el segundo reactor, la corriente de producto se lleva preferiblemente a una temperatura de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 300°C y todavía más preferiblemente de 150 a 250°C. Si es necesario, una corriente que comprende hidrógeno, preferiblemente una corriente que consiste esencialmente de hidrógeno, se agrega a la corriente de producto saliendo del primer reactor. Lo más preferiblemente, la cantidad de hidrógeno agregado se ajusta de tal manera que la relación molar de hidrógeno: oxígeno sea menor de 5 preferiblemente menor que o igual a 4.5, más preferiblemente menor que o igual a 4.0, más preferiblemente menor que o igual a 3.5, más preferiblemente menor que o igual a 3.0. Todavía más preferiblemente, la relación molar hidrógeno: oxígeno están en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 2.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1. Así si la corriente de producto que sale del primer reactor comprende una cantidad de oxígeno en los rangos preferidos, no es necesario agregar una corriente adicional que comprenda hidrógeno.

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

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

Así, la corriente del producto que sale del segundo reactor se alimenta entonces a un tercer reactor de la cascada. Antes de ser alimentada en el tercer reactor la corriente de producto se lleva preferiblemente a una temperatura de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 350°C y todavía más preferiblemente de 150 a 200°C. Si es necesario, una corriente que comprende hidrógeno, preferiblemente una corriente que consiste esencialmente de hidrógeno, se agrega a la corriente de producto que sale del segundo reactor. Lo más preferiblemente, la cantidad de hidrógeno agregado se ajusta de tal manera que la relación molar de hidrógeno: oxígeno sea menor de 5, más pequeño que o igual a 4.0, más preferiblemente más pequeño que o igual a 3.5, más preferiblemente más pequeño que o igual a 3. Todavía más preferiblemente, la relación molar hidrógeno:oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1, más preferiblemente de 0.2:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 0.3:1 a 3.5:1, más preferiblemente de 0.4:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.6:1 a 2.0:1 y todavía más preferiblemente de 0.7:1 a 1.5:1. Así, si la corriente de producto que sale del segundo reactor comprende una cantidad de hidrógeno los rangos preferidos, no es necesario agregar una corriente adicional que comprenda hidrógeno.

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

De acuerdo con una alternativa preferida, la mezcla (GII) es alimentada en un reactor individual, más preferiblemente un reactor individual de tubo, más preferiblemente un reactor individual multitubos y más preferiblemente un reactor

multitubos de lecho fijo individual. Todavía más preferiblemente, el reactor de multitubos de lecho fijo individual está equipado con medios de enfriamiento adecuados de tal manera que se retire al menos parcialmente el calor resultante de la reacción en el reactor. Más preferiblemente se retira al menos 65% del calor. Todavía más preferiblemente se retira de 65 a 95%, más preferiblemente de 70 a 90% y todavía más preferiblemente de 75 a 85% del calor de reacción.

5 Así, se encontró sorprendentemente que es suficiente retirar solamente una porción del calor de reacción, lo más preferiblemente de 75 a 85% del calor de reacción. Pueden emplearse todos los agentes de enfriamiento adecuados. Se prefieren especialmente aceites, alcoholes, sales líquidas o agua, tales como agua de río, agua salobre y/o agua de mar, las cuales pueden ser tomadas, en cada caso, por ejemplo, de un río y/o lago y/o mar cercano a la planta química en la cual el reactor de la invención y el proceso de la invención se utilicen, y, después de cualquier eliminación

10 adecuada necesaria de material suspendido por filtración y/o sedimentación, usarse directamente sin tratamiento adicional para propósitos de enfriamiento, siendo especialmente preferidos los aceites.

En el caso de que se use el reactor individual antes mencionado, las relaciones molares hidrógeno: oxígeno en la alimentación se prefieren cuando están preferiblemente en el rango de 1.5:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 2.0:1 a 4.0:1, más preferiblemente de 2.0:1 a 3.5:1 y todavía más preferiblemente de 2.5:1 a 3.5:1.

15 En el caso de que se utilice el reactor individual antes mencionado, no es necesaria una cascada de reactores ni enfriamiento intermedio. Sorprendentemente, se ha encontrado que la eliminación efectiva de oxígeno puede lograrse utilizando un reactor individual, lo más preferiblemente un reactor de lecho fijo de multitubos, a relaciones molares bajas de hidrógeno : oxígeno, lo más preferiblemente de 2.5:1 a 3.5:1, en donde solamente una porción del calor de reacción, lo más preferiblemente de 75 a 85% tiene que ser retirada a temperaturas comparativamente bajas, lo más preferiblemente de 200 a 300°C y presiones comparativamente bajas, lo más preferiblemente de 10 a 20 bar.

20

En general, es posible usar dos o más reactores en paralelo. Al menos dos reactores en paralelo lo más preferiblemente permiten un proceso continuo si el catalizador en un primer reactor ha sido desactivado hasta un grado indeseado. En este caso, la reacción se detiene en este reactor y continúa en al menos un segundo reactor de los reactores en paralelo en los cuales se lleva a cabo la reacción de la misma manera que en el primer reactor. Entre tanto, el catalizador desactivado en el primer reactor es regenerado adecuadamente dentro o fuera del primer reactor.

25

La posibilidad de utilizar al menos un reactor que está conectado en paralelo con un reactor dado también puede ser aplicada a cada reactor de las alternativas descritas anteriormente. En cuanto a la cascada de reactores descrita anteriormente, por ejemplo, al menos uno de los reactores acoplados en serie puede tener al menos una contraparte en paralelo.

30 Por lo tanto, de acuerdo con esta realización de la presente invención en donde se emplea un reactor individual más preferiblemente un reactor de tubo individual, más preferiblemente un reactor de tubo de lecho fijo individual y más preferiblemente un reactor de multitubos de lecho fijo individual (o haz de tubos), la mezcla (GII) que sale de la etapa (II) del proceso inventivo se calienta a una temperatura de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 300°C y todavía más preferiblemente de 150 a 250°C. Antes de ser alimentada en dicho primer reactor, una corriente que comprende

35 hidrógeno, preferiblemente una corriente que consiste esencialmente de hidrógeno, se agrega a (GII). Adicionalmente, tales reactores de haz de tubos son preferiblemente reactores de carcasa y tubo que comprenden una multitud de tubos tal como 5 a 100, preferiblemente de 100 a 800, más preferiblemente de 400 a 600 tubos, y adicionalmente comprende dicha carcasa que es preferiblemente una termocamisa. Preferiblemente, al menos un medio de transferencia de calor adecuado es pasado a través del reactor de carcasa y tubo, preferiblemente a través de la termocamisa, permitiendo así

40 ajustar la temperatura dentro de los tubos a uno o más valores deseados, bien sea por calentamiento, tal como por calentamiento de los tubos que contienen el catalizador antes de que la mezcla de reacción sea pasada a través de los tubos o por enfriamiento tal como enfriamiento cuando la mezcla de reacción fluye a través de los tubos y ocurre la reacción. Lo más preferiblemente, un reactor de carcasa y tubo utilizado de acuerdo con la presente invención se instala de tal manera que los tubos están en una posición hacia arriba. En general, es posible pasar la mezcla de reacción en

45 modo de flujo ascendente o en modo de flujo descendente a través de los tubos. Lo más preferiblemente, la mezcla de reacción se pasa a través de los tubos en modo de flujo descendente. Típicamente, tal reacción de hidrogenación en donde se usan reactores de haz de tubos se lleva a cabo en modo continuo.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con el proceso tal como se describió anteriormente en donde la reacción en la etapa (III) es una reacción continua, y en donde la reacción se lleva a cabo en al menos uno, preferiblemente exactamente un reactor de haz de tubos que comprende de 400 a 600 tubos y una termocamisa, y en donde al menos un reactor se opera en un modo de flujo descendente.

50

Se encontró sorprendentemente que la presencia de metanol, preferiblemente en pequeñas cantidades, siendo un compuesto intrínseco del sistema, potencia la conversión de oxígeno por formación de dióxido de carbono. Así, la corriente del producto que sale del último reactor de la cascada, preferiblemente del cuarto o tercero o segundo reactor, más preferiblemente el cuarto o tercer reactor, todavía más preferiblemente el tercer reactor, o que sale del reactor

55

individual, tiene un contenido de oxígeno de máximo 800 ppm, tal como 500 ppm, máximo 400 ppm, máximo 300 ppm, o máximo 200 ppm.

5 La corriente del producto que sale del último reactor de la cascada o del reactor individual puede comprender adicionalmente agua. Si está presente, el agua está comprendida preferiblemente en una cantidad de máximo 10% en peso, preferiblemente como máximo 7% en peso, y todavía más preferiblemente como máximo 5% en peso, con base en cada caso en el peso de la corriente de producto. En este caso, se prefiere que la corriente de producto que sale del último reactor de la cascada o del reactor individual sea sometida a enfriamiento de tal manera que al menos una porción del agua se condensa y así se separa de la corriente de producto. Después de la condensación de al menos una porción del agua, la corriente tiene un contenido de agua preferido de como máximo 0.5% en peso, más
10 preferiblemente de máximo 0.4% en peso.

La corriente de producto opcionalmente enfriada, de la cual puede haber sido separada el agua, se obtiene entonces como mezcla (GIII) en el proceso de la invención.

15 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde la mezcla (GIII) resultante de (III) tiene un contenido de oxígeno de no más de 800 ppm. De acuerdo con otra realización preferida, (GIII) tiene un contenido de oxígeno de máximo 150 ppm.

20 Se encontró sorprendentemente, que en tanto se relaciona con las composiciones específicas que resultan de las reacciones de epoxidación del propeno y que son sometidas a la etapa (III) del proceso de acuerdo con la invención, el uso del catalizador específico permite una reacción estable en la etapa (III) durante un periodo de al menos 100 h, preferiblemente al menos 150 h, y todavía más preferiblemente al menos 200 h. El término "estables" tal como se utiliza en este contexto se refiere a un proceso continuo en donde el contenido de oxígeno de la mezcla (GIII) obtenida de (III) no está por encima del valor preferido de 800 ppm o 150 ppm durante el periodo completo.

25 También, se encontró sorprendentemente que la energía comprendida en el efluente, esto es, la corriente de producto obtenida del último reactor de la cascada, preferiblemente el segundo, el tercero o el cuarto reactor, más preferiblemente el tercero o cuarto reactor y todavía más preferiblemente el tercer reactor, o la corriente de producto obtenida del reactor individual, pueden ser usadas efectivamente para llevar la mezcla (GII) al menos parcialmente a la temperatura deseada de 100 a 300°C, más preferiblemente de 150 a 300°C y todavía más preferiblemente de 150 a 250°C, antes de alimentarla al primer reactor.

30 Por lo tanto, la presente invención también provee un método integrado de calor eficiente en el cual la corriente de producto obtenida de (III) se utiliza efectivamente para llevar la corriente de alimentación de (III) a una temperatura preferida útil para llevar a cabo la reacción en (III).

Así, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde la mezcla que sale de última de los reactores acoplados en serie se utilizan al menos parcialmente para al menos parcialmente calentar la mezcla (GII) hasta una temperatura en el rango de 150 a 250°C.

35 De acuerdo con lo anterior, la presente invención también se relaciona con un proceso como se describió anteriormente, en donde la mezcla que sale del reactor individual se utiliza al menos parcialmente para calentar al menos parcialmente la mezcla (GII) hasta una temperatura en el rango de 150 a 250°C.

40 En caso de que el proceso de la presente invención se inicie, la mezcla (GII) puede ser calentada a la temperatura preferida mediante un intercambiador de calor de soporte, por ejemplo un intercambiador de calor eléctrico, en el cual no es necesario una vez que el proceso llevado a cabo más preferiblemente de manera continua esté avanzando y un intercambiador de calor utilizado para llevar (GII) a la temperatura preferida es llevado a cabo por la corriente de producto obtenida de (III).

45 Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la mezcla líquida o gaseosa, más preferiblemente gaseosa (GIII) obtenida de (III) comprende de 70 a 95% en peso, más preferiblemente de 75 a 95% en peso, y todavía más preferiblemente de 85 a 95% en peso de propeno, desde 1 a 20% en peso, más preferiblemente de 2 a 15% en peso y todavía más preferiblemente de 5 a 15% en peso de propano, y como máximo 800 ppm, tal como máximo 400 ppm o como máximo 300 ppm o como máximo 200 ppm, o como máximo 150 ppm de oxígeno.

La carga de catalizador en la etapa (III) está preferiblemente en el rango de 10 a 1,000 g(O₂)/(kg(catalizador)*h), más preferiblemente de 50 a 750 g(O₂)/(kg(catalizador)*h) y todavía más preferiblemente de 50 a 500 g(O₂)/(kg(catalizador)*h).

50 En el caso de que el catalizador usado para la reacción en la etapa (III) se desactive, puede ser reemplazado por catalizador recientemente preparado. De manera preferible, el catalizador desactivado es regenerado adecuadamente.

Sin embargo, es posible regenerar una porción del catalizador desactivado y reemplazar la porción restante por catalizador recientemente preparado. Si la reacción de la etapa (III) se lleva a cabo de manera continua, lo cual es preferido, la reacción se detiene en el reactor una vez de que el catalizador es desactivado y sin o esencialmente sin interrupción continuado en al menos un reactor en paralelo. Si el catalizador se utiliza en el modo de suspensión, el catalizador desactivado se separa adecuadamente y se regenera adecuadamente. Si el catalizador se utiliza en modo de lecho fijo, puede ser reparado y regenerado adecuadamente por fuera del reactor en un aparato adecuado. Mientras que todas las técnicas de regeneración adecuada son posibles para reactivar el catalizador desactivado hasta un grado deseado, preferiblemente a tal grado que su rendimiento es casi o completamente restaurado en comparación con el catalizador recientemente preparado, se emplea el siguiente proceso de regeneración el cual comprende al menos una de las siguientes etapas, lo más preferiblemente todas las siguientes etapas (aa) a (cc) el cual esencialmente consiste de todas las siguientes etapas (aa) a (cc).

(aa) Purgar el reactor o el aparato que contiene el catalizador desactivado con un gas inerte adecuado, preferiblemente nitrógeno, durante un tiempo suficiente para eliminar el propeno de manera esencial completamente del reactor, preferiblemente durante un tiempo en el rango de 0.1 a 48 h, más preferiblemente de 1 a 10 h, y más preferiblemente de 1 a 5 h. Después de comenzar la purga del reactor, el reactor puede tener la temperatura a la cual la reacción a tomado lugar dentro del mismo. Alternativamente, el reactor puede ser enfriado o calentado hasta una temperatura deseada antes de la purga.

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

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

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

(cc) purgar el reactor con un gas inerte de una mezcla con al menos dos gases inertes. Un gas inerte preferido es nitrógeno. La etapa (cc) se lleva a cabo más preferiblemente después de la etapa (bb) para eliminar al menos una porción, más preferiblemente esencialmente todo el oxígeno del reactor.

En el caso de que la temperatura en una reacción de regeneración dada y/o entre dos etapas de regeneración tenga que ser cambiada, la temperatura puede ser intercambiada o disminuida de manera continua o paso a paso o continuamente y paso a paso en donde las rampas de temperatura respectivas puede ser escogidas adecuadamente. En general, se usan las rampas de temperatura de 0.01 a 20°C/minuto.

Si se llevan a cabo al menos dos de las etapas de regeneración antes descritas, se prefiere que se lleven a cabo en el orden dado.

Todavía más preferiblemente, el proceso de regeneración comprende al menos (aa) en donde, incluso más preferido, el gas de purga esencialmente consiste de nitrógeno.

Todavía más preferiblemente, el proceso de regeneración comprende al menos (aa) en donde el gas de purga esencialmente consiste de nitrógeno, (bb) en donde incluso de manera más preferida, (aaa) y (bbb) se llevan a cabo y en donde en (aaa) una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un gas inerte con un contenido de oxígeno de 2 a 5% en volumen y en (bbb) se emplea una mezcla de gas que esencialmente consiste de oxígeno y al menos un gas inerte con un contenido de oxígeno de más de 5 a 20% en volumen.

Todavía más preferiblemente, el proceso de regeneración consiste esencialmente de (aa) en donde el gas de purga consiste esencialmente de nitrógeno (bb) en donde incluso más preferido, (aa) y (bb) se llevan a cabo y en donde en (aaa) se emplea una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un gas inerte con un contenido de oxígeno de 2 a 5% en volumen y en (bbb) una mezcla de gas que consiste esencialmente de oxígeno y al menos un

gas inerte con un contenido de oxígeno de más de 5 a 20%, (cc) en donde el gas de purga consiste esencialmente de nitrógeno, (dd) en donde, incluso más preferido, el gas reductor esencialmente consiste de hidrógeno.

5 Se encontró sorprendentemente en la etapa (III) del proceso de la invención, que solo se forma una cantidad muy pequeña de dióxido de carbono. Así, las mezclas obtenidas de la etapa (III) comprenden preferiblemente al menos 2.0% en peso, más preferiblemente al menos 1.9% en peso y todavía aún más preferiblemente al menos 1.8% en peso de dióxido de carbono en el caso de que la mezcla (GII) alimentada en la etapa (II) comprenda aproximadamente 0.1% en peso de dióxido de carbono.

10 Adicionalmente se encontró que, por ejemplo, la etapa (III) del proceso de la presente invención puede ser aplicada también para un proceso en donde el oxígeno tiene que ser eliminado efectivamente de mezclas gaseosas que comprenden al menos una olefina que es diferente de propeno y oxígeno. Tales mezclas de gases pueden ser por ejemplo, mezcla que comprenden eteno y oxígeno y que resultan del proceso de epoxidación del eteno con oxígeno o un compuesto que libera oxígeno. Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso para eliminar oxígeno de una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y una olefina, preferiblemente eteno, sometiendo esta mezcla a una etapa de manipulación en donde el oxígeno comprendido en esta mezcla es reducido al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende cobre en estado elemental y/o en forma oxidada y opcionalmente al menos un promotor escogido del grupo antes mencionado, soportado en un soporte adecuado, preferiblemente sobre silicato de magnesio. Las cantidades de cobre y al menos un promotor se describe anteriormente. Si es necesario, también pueden aplicarse o adaptarse otras etapas del proceso de la presente invención a estas mezclas de gases.

20 Etapa (IV)

La mezcla (GIII) obtenida de la etapa (III) del proceso de la invención puede manipularse adicionalmente y/o utilizarse como corriente de alimentación para un proceso químico adecuado. Preferiblemente, manipular (GIII), en donde incluso más preferiblemente, el propeno es separado de (GIII). Luego de separado el propeno puede ser utilizado, por ejemplo, como corriente de alimentación de un proceso adecuado. Más preferiblemente, el propeno separado de (GIII) y reintroducido como corriente de alimentación en la etapa (I) del proceso de la invención.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como el descrito anteriormente, comprendiendo adicionalmente el proceso

(IV) separar el propeno de la mezcla (GIII) resultante de (III) y reintroducir el propeno separado en (I).

30 La separación en (IV) puede llevarse a cabo de acuerdo con cualquier método adecuado. Preferiblemente, el propeno se separa en (IV) a partir de (GIII) por destilación utilizando al menos una columna de destilación. Más preferiblemente, se usa una columna de destilación.

35 La destilación (IV) se lleva a cabo preferiblemente a una presión en el rango de 16 a 35 bar, más preferiblemente de 20 a 35 bar y todavía más preferiblemente de 20 a 30 bar, siendo medida la presión en la parte superior de la columna, utilizando una columna de destilación que preferiblemente tiene de 20 a 200, más preferiblemente de 5 a 150 y todavía más preferiblemente de 70 a 120 platos teóricos. El propeno se obtiene más preferiblemente en una salida lateral de la columna.

40 La corriente de propeno obtenida de (IV), lo más preferiblemente de la columna de destilación utilizada en (IV) comprende al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 96% en peso de propeno, con base en el peso total de la corriente. Adicionalmente, la corriente de propeno obtenida (IV) puede comprender hasta 5% en peso, preferiblemente hasta 4% en peso de propano. En el caso de que (GIII) contenga agua y opcionalmente metanol, estos compuestos son comprimidos en la corriente de propeno obtenida de (IV) en cantidades bien por debajo de 1% en peso.

45 Lo más preferiblemente, la corriente de propeno obtenida de (IV) comprende al menos 50 ppm, más preferiblemente al menos 40 ppm, más preferiblemente al menos 30 ppm, más preferiblemente al menos 20 ppm y todavía más preferiblemente al menos 10 ppm de oxígeno. Aún más preferiblemente, no pueden detectarse trazas de oxígeno en la corriente de propeno separada de (GIII) puesto que en esta corriente de propeno es reciclada preferiblemente como una corriente de alimentación en la etapa (I) del proceso de la invención, la presente invención provee un proceso integrado en el cual el propeno es reciclado y, simultáneamente, la concentración de oxígeno de la mezcla de reacción (I) es protegida efectivamente de incrementos sustancialmente eliminando oxígeno de la corriente de reciclaje de propeno.

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

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, un proceso para introducir óxido de propileno está provisto, comprendiendo el proceso

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

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

10 (III) reducir oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por adición de y reacción con hidrógeno para mezclar (GII) en presencia de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada y al menos un promotor soportado sobre silicato de magnesio, el catalizador que tiene una superficie BET determinada de acuerdo con DIN 66131 de 20 a 300 m²/g, y un contenido de cobre de 40 a 50% en peso, con base en el peso total del catalizador, teniendo la mezcla (GIII) un contenido preferido de oxígeno de 800 ppm como máximo;

15 (IV) propeno de separación de la mezcla (GIII) resultante de (III) y reintroducir el propeno separado, con un contenido de oxígeno preferido de 10 ppm como máximo, en (I),

En donde en (III) la reacción de reducción se lleva a cabo a una temperatura de preferiblemente 175 a 250°C y a una presión en el rango de 10 a 20 bar y en donde (III) el hidrógeno se añade a una cantidad de tal forma que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.3:1 a 3.5:1.

20 Mientras que no son preferidas, también unas mezclas que contienen propeno y oxígeno pueden ser introducidas en la etapa de la invención (III) del presente proceso, mezclas que se obtienen a partir de un proceso para la epoxidación de propeno que comprende al menos una de las siguientes etapas:

(a) el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en un reactor de haz de tubos de lecho fijo.

25 Como catalizador, se emplea preferiblemente un catalizador TS-1, y se utiliza metanol preferiblemente como solvente. La solución de peróxido de hidrógeno es preferiblemente una solución acuosa y se obtiene a partir de un proceso de antraquinona y tiene una concentración de aproximadamente 40% en peso con respecto a peróxido de hidrógeno. Antes de su uso, la solución de peróxido de hidrógeno puede ser ajustada a un pH de aproximadamente 4.5, con por ejemplo amoniaco. Preferiblemente, el reactor está configurado en modo de flujo descendente. La mezcla de reacción puede estar presente como dos fases líquidas, una de las cuales es rica en propileno y la otra es rica en agua. Además, el reactor puede ser operado de tal manera que el catalizador se mantenga en un estado de lecho de goteo.

30 (b) después de salir del reactor, la mezcla de reacción se alimenta en una torre instantánea o preevaporador. Preferiblemente, el preevaporador tiene un máximo de cinco platos teóricos. El preevaporador puede ser configurado de tal forma que al menos 99% del óxido de propileno comprendido en la corriente de alimentación obtenida a partir de (a) vaya a la sobrecabeza y al menos 99% del agua comprendida en la corriente de alimentación obtenida de la etapa (a) salga del preevaporador a través del fondo.

35 (c) Luego el producto gaseoso obtenido de la parte superior (b) es alimentado a un condensador parcial.

40 El producto condensado comprende, por ejemplo, óxido de propileno, metanol y opcionalmente propeno. El producto gaseoso comprende propeno y opcionalmente pequeñas cantidades de propano y/o oxígeno y/o óxido de propileno. La corriente gaseosa puede ser lavada con metanol, por ejemplo en modo de contracorriente. La corriente que contiene propeno, oxígeno y propano puede ser alimentada como corriente de alimentación en la etapa (III) del proceso de la invención.

45 (d) La corriente obtenida de (c), que comprende propeno, propano y oxígeno puede ser sometida a un tratamiento adecuado tal como un tratamiento de adsorción en donde el propeno y el propano son adsorbidos en un agente de adsorción adecuado tal como metanol. El oxígeno remanente puede ser diluido con un gas adecuado tal como un gas inerte. El propeno desorbido, que comprende oxígeno y opcionalmente propano, puede alimentarse como corriente de alimentación en la etapa (III) del proceso de la invención.

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

En general, la presente invención también describe el uso de un catalizador de cobre soportado, generalmente y en cuanto a las realizaciones preferidas se refiere como se definió anteriormente, para reducir el oxígeno comprendido en mezclas gaseosas, preferiblemente en mezclas gaseosas obtenidas a partir de una reacción de epoxidación, en particular a partir de mezclas gaseosas obtenidas a partir de la epoxidación del propeno.

5 Descripción detallada de las figuras

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

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

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

20 Figura 4: muestra un intercambiador de calor que puede ser usado para la reacción en (III). A través de (1), la mezcla (GII) es alimentada en el intercambiador de calor, a través de (2) se obtiene la corriente de producto. El aire (3) es comprimido hacia el aparato, el cual está configurado verticalmente. La flecha curvada denota la dirección de rotación del propelente (M). Los tubos a través de los cuales pasa la alimentación, contienen el catalizador

25 Figura 5: muestra un reactor de eje de lecho fijo adiabático con retromezcla sin enfriamiento directo de la mezcla de reacción que puede ser utilizado para la reacción en (III). La mezcla (GII) es alimentada como corriente de alimentación (1) en el reactor (2), a partir del cual se obtiene la corriente de producto (3). Se separa una porción (4) a partir de (3) para obtener una porción (5) la cual es enfriada en un intercambiador de calor (6) y subsecuentemente mezclada de regreso con la corriente de alimentación (1).

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

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

40 Figura 8: muestra las fracciones de volumen de propeno, propano, oxígeno, medidas a la salida del reactor, en dependencia del tema del corrido como resultado de un experimento de acuerdo con el ejemplo 2 para reducir el oxígeno comprendido en la mezcla (GII) por reacción con hidrógeno. En la figura 8, los símbolos ▲ ♦ • representan la concentración de los componentes oxígeno, propano y propeno expresados en porcentaje en volumen en la corriente de salida del reactor medidos por cromatografía de gases y TOS representa "tiempo en la corriente" medidos después del arranque con un catalizador fresco.

El proceso de la invención es ilustrado por los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Epoxidación de propeno (de ejemplo)

45 A partir de una corriente que consiste de 54.5 g/h de propileno grado químico (96% en peso) fue epoxidada con 74.7 g/h de peróxido de hidrógeno acuoso crudo (40% en peso) en presencia de una corriente de metanol (299 g/h) a una presión de 20 bar. La epoxidación fue llevada a cabo con la presencia de 100 g de catalizador TS-1. El rendimiento del óxido de propileno, con base en peróxido de hidrógeno fue de 93.2% en una conversión de peróxido de hidrógeno de 99.8%. El catalizador TS-1 estaba en la forma de hebras que tenían un diámetro medio de aproximadamente 1.5 mm y

una longitud media de aproximadamente 5 mm, consistiendo las hebras de silicalita-1 de titanio como material catalíticamente activo (aproximadamente 75% en peso) contenido en una matriz de sílica amorfa mesoporosa (aproximadamente 25% en peso). La epoxidación fue llevada a cabo en modo de lecho fijo isotérmico a una temperatura de lecho media de aproximadamente 50°C.

5 La separación de los componentes ligeros, metanol y agua del producto de reacción principal fue llevada a cabo en una torre de destilación que tiene 40 platos. A una temperatura superior de 1.1 bar, se obtuvo una corriente superior de la torre de destilación que da una corriente (17.5 g/h) que contiene 83% en peso de propeno, 12% en peso de propano, 0.6% en peso de oxígeno, 3.3% en peso de metanol y 1% de peso en agua. Se tomaron óxido de propileno, metanol y agua del fondo de la torre de destilación.

10 Preparación de un catalizador de cobre

Se preparó un catalizador de cobre de acuerdo con el ejemplo EP 0 427 062 A2, catalizador 2, página 4, líneas 41 a 50.

Hidrogenación (1^{er} ejemplo: diseño de tamaño no industrial)

15 El equipo utilizado comprende controladores de flujo de masa para dosificar gases y una bomba de HPLC para dosificar líquidos. La reducción de oxígeno por conversión con hidrógeno en presencia de propeno, agua y metanol se lleva a cabo de manera continua en el tubo de reacción con un diámetro interno de 18 mm y una longitud de 600 mm. El lecho de reactor fijo es calentado eléctricamente. La temperatura se controla a través de termopares en la camisa de calentamiento. El reactor es llenado con 33 g del catalizador de cobre antes mencionado en la forma de tabletas de 3 mm * 5 mm. El volumen restante es llenado con material inerte (esferas de esteatita con un diámetro de 1.5 a 2.5 mm) por encima y por debajo del catalizador en partes iguales. Así, el lecho del catalizador está centrado en el tubo de
20 reacción. La presión se fija en 15 bar a través de una válvula reguladora a la salida del reactor. Para evitar condensación, los tubos que llevan hacia adentro y afuera del reactor son calentados (a temperatura aproximada 100°C). La corriente de gas que entra al reactor y el reactor influente son analizados por cromatografía de gases.

25 Como corriente que contiene propeno y oxígeno, se empleo una corriente que contenía 95.5% en peso de propeno, 0.6% en peso de propano, 2.9% en peso de oxígeno, 0.8% en peso de metanol y 0.2% en peso de agua, sometida a hidrogenación. Tal corriente sirve como un ejemplo para una corriente que pueda ser obtenida esencialmente llevando a cabo una reacción de epoxidación similar a la epoxidación tal como se describió anteriormente, seguida, por ejemplo, por una etapa intermedia tal como se describe en el contexto de la presente invención en donde se incrementa el contenido de oxígeno.

30 Al pasar la sección inerte del reactor, está corriente (50 NI/h) se precalienta a la temperatura de la camisa de calentamiento la cual se fija en 215°C.

Se logra una conversión de oxígeno de al menos 99.7%, correspondiente a un contenido de oxígeno del efluente del reactor de 100 ppm. La conversión de hidrógeno estuvo por encima de 73%, la conversión de propeno (debido a la hidrogenación a propano) fue aproximadamente 0.9%.

35 Como se muestra en la figura 8, la reacción es estable en el periodo de más de 200 horas, con excelentes valores de conversión a lo largo del periodo total.

40 Después de un tiempo total en corriente de 1250 horas el catalizador fue retirado y se midió su resistencia a la trituración en un aparato Z2.5 (Zwick Company) utilizando una fuerza de prueba preliminar (también conocida como "precarga", "carga menor" o en alemán "Vorkraft") de 0.5 N, una prueba preliminar de velocidad fuerza ("Vorkraft-Geschwindigkeit") de 10 mm/minuto y una velocidad de prueba (en alemán "Prüfgeschwindigkeit") de 1.6 mm/minuto. Las tabletas fueron tomadas tanto en la primera mitad (lado de entrada) y segunda mitad (lado de salida) del reactor y ambas mostraron una resistencia a la trituración de 20 N (promedio de 10 mediciones sencillas). La superficie BET del catalizador usado se encontró entre 45 y 50 m²/g, en comparación con la superficie BET del catalizador recién empelado que era 295 m²/g.

Hidrogenación (2^o ejemplo, diseño a tamaño industrial)

45 La reducción de oxígeno por conversión con hidrógeno en presencia de propeno, agua y metanol se llevo a cabo de manera continua en un reactor de haz de tubos con 522 tubos. Los tubos tenían 4 m de longitud y tenían un diámetro interno de 34 mm. El reactor fue instalado en una posición corriente arriba, los medios de reacción estaban fluyendo hacia dentro de los tubos en una dirección de flujo descendente. El lado de la carcasa del reactor fue enfriado mediante un medio de transferencia de calor. Después del inicio de la reacción el reactor fue calentado hasta una temperatura de
50 aproximadamente 180°C mediante el medio de transferencia. La temperatura fue controlada a través de multitermopares en dos de los tubos de reacción, mediante termopares a la entrada y salida de lado del tubo del reactor

5 y en la entrada y salida del lado de la carcasa del reactor. Cada tubo de reacción fue llenado con 2.59 kg del catalizador de cobre antes mencionado en la forma de tabletas de 3 mm x 5 mm, dando como resultado un lecho de reacción de 3.4 metros de altura. El volumen restante fue llenado con un material inerte (esferas de esteatita con un diámetro de 1.5 a 2.5 mm) a una altura de 0.5 m por encima y 0.1 m por debajo del lecho del catalizador. La presión fue fijada en 15.5 bar a través de una válvula reguladora a la salida del reactor. La temperatura de entrada al reactor fue aproximadamente de 187°C, la temperatura de salida fue de aproximadamente 196°C. La temperatura del medio de transferencia de calor en el lado de la carcasa se mantuvo a aproximadamente 194°C.

10 Se obtuvo una corriente gaseosa que contenía propeno y oxígeno de 11.6 t/h la cual fue obtenida llevando a cabo una reacción de epoxidación similar a la epoxidación tal como se describió anteriormente, que contenía 92.6% en peso de propeno, 3.7% en peso de propano, 0.3% en peso de oxígeno y 2.8% en peso de metanol sometida primero a una condensación parcial a una presión de 16.1 bar y a una temperatura de 37.3°C. Después de la separación de la fase líquida se obtuvo una corriente gaseosa de 3.1 t/h que contenía 92.9% en peso de propeno, 2.8% en peso de propano, 1.4% en peso de oxígeno y 1.0% en peso de metanol. Antes de entrar al reactor antes descrito, esta corriente fue mezclada con una corriente de 11.6 kg/h de hidrógeno (grado técnico, pureza > 99.5%) y una corriente de 308 kg/h de agua (como vapor) en un mezclador estático.

15 Se logró una conversión de oxígeno de al menos 90.2, correspondiente a un contenido de oxígeno del efluente del reactor de 800 ppm. La conversión de hidrógeno fue del 28%, la conversión de propeno (debido a deshidrogenación a propano) estuvo por debajo de 1%.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir óxido de propileno que comprende
 - (I) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador para dar una mezcla (GI) que comprende óxido de propileno, propeno sin reaccionar y oxígeno;
- 5 (II) separar óxido de propileno de la mezcla (GI) para dar una mezcla (GII) que comprende propeno y oxígeno;
 - (III) agregar hidrógeno a la mezcla (GII) y reducir el oxígeno contenido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada sobre un soporte, en donde el cobre está presente sobre el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso, con base en el catalizador completo calculado como CuO.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador empleado en (III) cobre está presente en una cantidad de 40 a 50% en peso, con base en el catalizador completo y calculado como CuO.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el soporte del catalizador empleado en (III) es un material inorgánico que comprende silicio, oxígeno y al menos un elemento escogido del grupo consistente de metales alcalinos y metales alcalinotérreos.
- 15 4. El proceso de acuerdo con la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el soporte comprende al menos 99% en peso de silicato de magnesio con base en el peso total del soporte.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el cobre es el único metal catalíticamente activo en el catalizador empleado en (III).
- 20 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador empleado en (III) comprende adicionalmente al menos un promotor escogido del grupo consistente de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn y mezclas de los mismos.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en (I), se hace reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita que contiene titanio y en presencia de metanol como solvente.
- 25 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la mezcla (GII) comprende adicionalmente propano.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la mezcla (GII) comprende de 1.0 a 5% en peso de oxígeno, de 85 a 97.5% en peso de propeno y de 0.5 a 10% en peso de propano, con base en cada caso en el peso total de la mezcla (GII).
- 30 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde en (III), se agrega hidrógeno en cantidad tal que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.1:1 a 4.5:1.
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde (III), la reducción se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 500°C, preferiblemente de 175 a 250°C, y una presión de 0.1 a 100 bar, preferiblemente de 10 a 20 bar.
- 35 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la mezcla (GIII) resultante de (III) es usada al menos parcialmente para calentar al menos parcialmente la mezcla (GII) hasta una temperatura de 150 a 300°C.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la mezcla (GIII) resultante de (III) tiene un contenido de oxígeno de no más de 800 ppm.
- 40 14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde al menos la etapa (III) se lleva a cabo en un proceso operado de manera continua con un tiempo de operación de al menos 200 h, preferiblemente al menos 500 h, más preferiblemente al menos 1000 h.
15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende adicionalmente

(IV) separar el propeno de la mezcla (GIII) resultante de (III) y reintroducir el propeno separado en (I)

16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde, entre las etapas (II) y (III), la mezcla (GII) es comprimida desde una presión de 1 a 5 bar hasta una presión de 15 a 20 bar.

17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 que comprende

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

10 (II) separar el óxido de propileno de la mezcla (GI) para dar, opcionalmente después de al menos una etapa intermedia, una mezcla (GII) que comprende de 85 a 97.5% en peso de propeno, de 0.5 a 10% en peso de propano, y de 1.0 a 5% en peso de oxígeno, en cada caso con base en el peso total de la mezcla (GI);

15 (III) agregar hidrógeno a la mezcla (GII) y reducir el oxígeno comprendido en la mezcla (GII) al menos parcialmente por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador que comprende cobre en forma elemental y/o oxidada y al menos un promotor soportado sobre silicato de magnesio, teniendo el catalizador una superficie BET determinada de acuerdo con DIN 66131 que va desde 20 a 300 m²/g, y un contenido de cobre de 40 a 50% en peso, con base en el peso total de catalizador y calculado como CuO, para obtener una mezcla (GIII) que tiene un contenido de oxígeno de 800 ppm como máximo;

(IV) separar el propeno de la mezcla (GIII) y reintroducir el propeno separado, que tiene un contenido de oxígeno preferido de 10 ppm como máximo, en (I),

20 En donde (III), la reacción de reducción se lleva a cabo a una temperatura desde 175 a 250°C, y a una presión en el rango de 10 a 20 bar, y en donde en (III), se agrega hidrógeno en una cantidad tal que la relación molar de hidrógeno a oxígeno está en el rango de 0.3:1 a 3.5:1.

25

Fig. 1

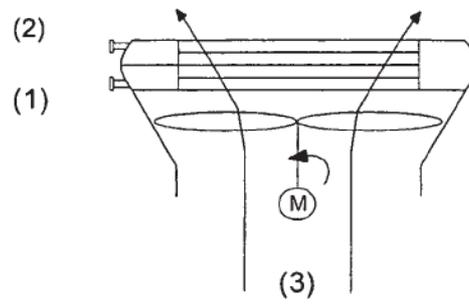


Fig. 2

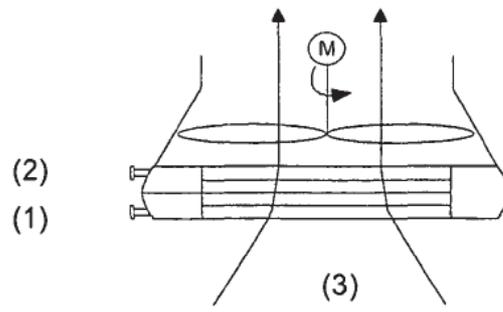


Fig. 3

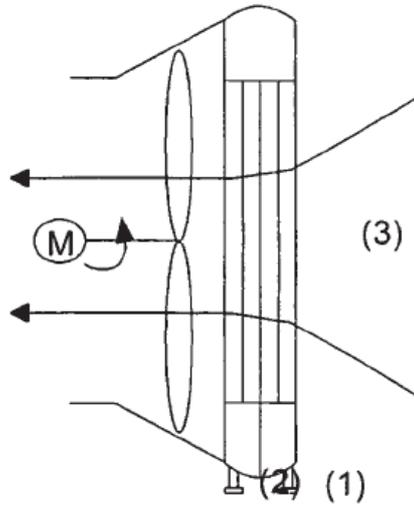


Fig. 4

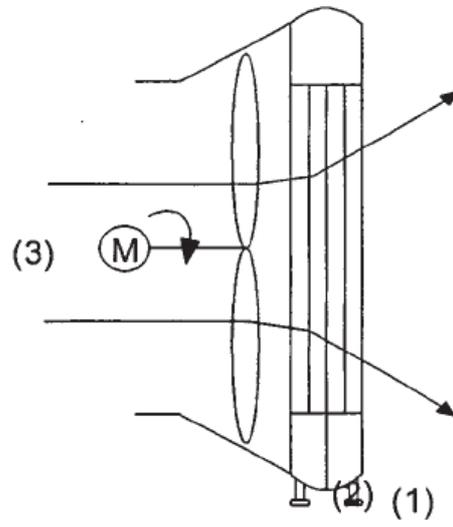


Fig. 5

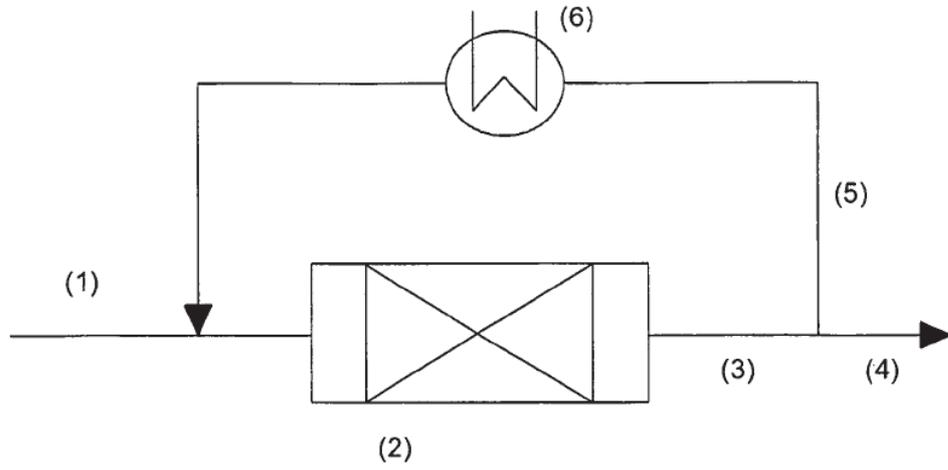


Fig. 6

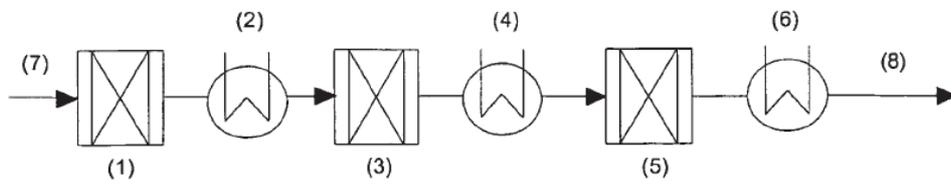


Fig. 7

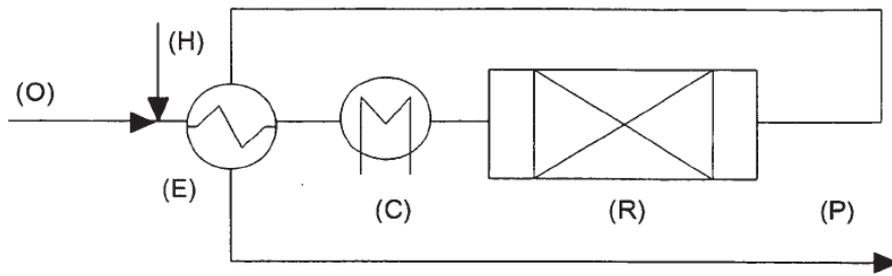


Fig. 8

