

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 534**

51 Int. Cl.:

**C07D 301/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2008 E 08749691 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2158190**

54 Título: **Un proceso para la preparación de un óxido de olefina**

30 Prioridad:

**08.05.2007 IT MI20070932  
03.07.2007 US 947834 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.01.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GÖBBEL, HANS-GEORG;  
BASSLER, PETER;  
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;  
RUDOLF, PETER;  
MÜLLER, ULRICH;  
FORLIN, ANNA;  
SCHULZ, MALTE y  
WEIDENBACH, MEINOLF**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 526 534 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Un proceso para la preparación de un óxido de olefina

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un proceso continuo para la preparación de un óxido de olefina que comprende una etapa (a) en donde una olefina se hace reaccionar con un hidroperóxido en la presencia de un catalizador, preferiblemente un catalizador de zeolita. Aún más preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en la presencia de un solvente o mezcla de solvente adecuado. Esta etapa (a) del proceso continuo comprende al menos un una etapa (i) en donde

10 (1) la reacción se lleva a cabo en al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn conectados en paralelo, en donde cada reactor contiene el catalizador y en donde la carga de catalizador estándar LS de un reactor dado se desvía no más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA;

(2) en cualquier punto dado en el tiempo durante la realización de la reacción, al menos uno de los al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn está fuera de operación para regenerar el catalizador presente en este al menos un reactor de tal modo que en menos 2 reactores permanecen en operación;

15 (3) en este momento, los al menos 2 reactores en operación son operados de tal manera que

(3.1) la carga de catalizador promedio LA está en el rango de (0.8-1.2) LSA;

(3.2) la carga de catalizador L de un reactor dado está dentro del rango de (0.5-1.5) LS, siendo LS la carga de catalizador estándar de este reactor;

20 (3.3) el catalizador de carga L de al menos uno de estos reactores se desvía más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA y es diferente de la carga de catalizador de cada uno de los otros reactores.

Antecedentes de la invención

25 En numerosos procesos químicos se utilizan catalizadores los cuales pierden actividad durante el proceso y por lo tanto, se obtienen rendimientos más bajos. En general, estos catalizadores tienen que ser regenerados. Como resultado, el reactor o los reactores que contienen el catalizador tiene o tienen que ser sacados de operación. Por lo tanto, varias publicaciones se refieren a la mejora de estos procesos.

30 La WO 01/72729 y la US 6,727,371 B2 divulgan un proceso continuo para hacer reaccionar un compuesto orgánico con el hidroperóxido en la presencia de un catalizador, en donde la reacción es llevada a cabo en un conjunto de reactores que comprende al menos dos reactores conectados en paralelo. Uno de los reactores puede ser sacado de operación para permitir la regeneración del catalizador mientras que el otro reactor es operado para permitir un proceso continuo.

La DE 10 2004 003 003.0 se relaciona con un proceso para la preparación continua de un compuesto químico, en el cual un reactor de carcasa y tubo diseñado especialmente es utilizado en al menos un reactor usado para la preparación de este compuesto. También se divulga el uso de dos o más reactores conectados en paralelo.

35 La WO 02/085873 divulga un proceso para la epoxidación catalítica de olefinas con peróxido de hidrógeno en un sistema de reacción de flujo continuo, en donde la mezcla de reacción se hace pasar a través de un lecho fijo de catalizador en modo de operación de flujo descendente y el calor de reacción es eliminado al menos parcialmente durante el curso de la reacción. También se divulga el uso de dos o más reactores conectados en paralelo.

40 La WO 02/085874 se relaciona con un proceso para la epoxidación catalítica de olefinas con peróxido de hidrógeno en una mezcla de reacción multifase la cual puede ser llevada a cabo en varios reactores conectados en serie o en paralelo

La EP 1 403 259 A1 se relaciona con un proceso continuo para la epoxidación de olefinas usando un catalizador heterogéneo para promover la reacción de epoxidación, con lo cual la desactivación del catalizador se ha reducido considerablemente. También se divulga el uso de dos o más reactores conectados en paralelo.

45 La US 5,760,253 y US 5,840,933 se relacionan con un reactor y un proceso para la producción de compuestos de oxirano por reacción de una olefina tal como propileno con un hidroperóxido orgánico usando un catalizador de contacto sólido, en donde el reactor se divide en una serie de zonas separadas, conteniendo cada zona un lecho de catalizador de epoxidación sólido. No se divulga el uso de reactores conectados en paralelo.

De acuerdo con la US 5,912,367, se convierte propileno a óxido de propileno en un proceso en fase líquida altamente eficiente en donde tanto la temperatura como la presión se incrementaron en el transcurso de la epoxidación, la cual se lleva a cabo preferiblemente en un modo continuo de operación. El catalizador utilizado es un catalizador heterogéneo tal como silicalita de titanio o titania sobre sílica. El agente oxidante es una especie de oxígeno activo tal como peróxido de hidrógeno o un hidroperóxido orgánico. Cuando el rendimiento deseado de óxido de propileno ya no se puede mantener, el catalizador es reemplazado o regenerado.

La US 5,849,937 divulga un proceso de epoxidación de olefinas usando una pluralidad de recipientes del reactor, conteniendo cada uno un lecho fijo de un catalizador heterogéneo tal como titania sobre sílica. Los recipientes del reactor están conectados en serie mediante el cual se hace pasar una corriente de alimentación compuesta de olefina y una especie de oxígeno activo a través de dicha serie de recipientes del reactor en contacto con el catalizador heterogéneo para lograr la conversión de la olefina al epóxido correspondiente. A medida que la actividad de catalizador en un recipiente del reactor individual cae a un nivel indeseablemente bajo, dicho recipiente del reactor se pone fuera de servicio y se introduce un recipiente del reactor de reemplazo que contiene el catalizador fresco o regenerado. El recipiente del reactor de reemplazo puede, en realizaciones alternativas del proceso, ser el primero o el último recipiente del reactor en dicha serie. Por ejemplo, la corriente de alimentación puede primero ponerse en contacto con bien sea la carga más activa o la menos activa del catalizador dentro de la serie de recipientes del reactor. No se divulga el uso de reactores conectados en paralelo.

Puesto que se cree que la desactivación del catalizador es un proceso continuo, los procesos tal como se divulga en el estado de la técnica aún tienen pérdidas en el rendimiento del producto de reacción deseada sobre el tiempo de reacción.

Es un objetivo de la presente invención proveer un proceso novedoso para la preparación de un óxido de olefina el cual es ventajoso con respecto al rendimiento global en el producto de reacción en comparación con los procesos del estado de la técnica.

#### Resumen de la invención

La presente invención se relaciona con un proceso continuo para la preparación de un óxido de olefina que comprende una etapa (a)

(a) hacer reaccionar una olefina con un hidroperóxido en la presencia de un catalizador para obtener una mezcla (Ma) que comprende óxido de olefina,

en donde la etapa (a) comprende al menos una etapa de reacción (i) en donde (i)

(1) la reacción se lleva a cabo en al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn conectados en paralelo, en donde cada reactor contiene el catalizador y en donde la carga de catalizador estándar LS de un reactor dado se desvía no más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA;

(2) en cualquier punto dado en el tiempo durante la realización de la reacción, al menos uno de los al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn está fuera de operación para regenerar el catalizador presente en este al menos un reactor de tal manera que al menos 2 reactores permanecen en operación;

(3) en este punto en el tiempo, los al menos 2 reactores en funcionamiento son operados de tal manera que

(3.1) la carga de catalizador promedio LA está en el rango de (0.8-1.2) LSA;

(3.2) la carga de catalizador L de un reactor dado está dentro del rango de (0.5-1.5) LS, siendo LS la carga de catalizador estándar de este reactor;

(3.3) la carga de catalizador L de al menos uno de estos reactores se desvía más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA y es diferente de la carga de catalizador de cada uno de los otros reactores;

en donde la carga de catalizador L de un reactor dado es la cantidad molar de hidroperóxido alimentado por kilogramo de catalizador y por hora en este reactor;

en donde la carga de catalizador estándar LS de un reactor dado es la carga de catalizador que, si se aplica constantemente durante un período de reacción dado T a este reactor que contiene el catalizador, da como resultado el máximo rendimiento de óxido de olefina basado en hidroperóxido;

en donde la carga de catalizador estándar promedio LSA es la suma de las cargas de catalizador estándar de todos los reactores R1, R2, ... Rn dividido por n;

en donde el catalizador de carga promedio LA en un punto dado en el tiempo es la suma de las cargas de catalizador de los reactores en operación en este punto en el tiempo, dividido por el número de estos reactores,

y

- 5 en donde en un reactor dado, la carga de catalizador L se cambia paso a paso durante la reacción en este reactor desde un valor inicial en el rango de (1.1-1.5) LS al comienzo de la reacción a un valor en el rango de (0.95-1.05) LS y luego a un valor en el rango de (0.5-0.9) LS antes de que el reactor se ponga fuera de operación para regenerar el catalizador, siendo LS la carga de catalizador estándar del reactor.

#### Descripción detallada de la invención

- 10 De acuerdo con el proceso de la presente invención, la etapa (i) se lleva a cabo en al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn los cuales están conectados en paralelo. El término "conectado en paralelo" como se usa en este contexto se relaciona con un aparato de puesta en marcha que comprende medios adecuados para distribuir al menos una corriente de alimentación a introducir en la etapa (i) a los reactores R1, R2, ... Rn dividiendo esta corriente de alimentación en n subcorrientes y mediante la introducción de cada subcorriente en un reactor individual.

- 15 En cuanto tiene que ver con los reactores usados en la etapa (i) de la presente invención, en general, no existen limitaciones

- 20 La reacción de epoxidación se lleva a cabo en la presencia de un catalizador adecuado para catalizar la reacción de la olefina con el hidroperóxido. Si bien no hay restricciones específicas, se prefieren los catalizadores de zeolita. Las zeolitas son, como es conocido, aluminosilicatos cristalinos que tienen canales ordenados y estructuras de jaula y que contienen microporos. La red de tales zeolitas está compuesta por tetraedros de SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub> que están unidas a través de puentes de oxígeno compartidos. Una visión general de las estructuras conocidas puede ser encontrada, por ejemplo, en W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 5th edition, Amsterdam 2001.

- 25 Son también conocidas zeolitas en las que no está presente el aluminio y en las que parte del Si(IV) en la red de silicato se sustituye por titanio como Ti(IV). Estas zeolitas de titanio, en particular las que tienen una estructura cristalina del tipo MFI, y posibles formas de preparación se describen, por ejemplo, en la EP 0 311 983 A2 o la EP 0 405 978 A1. Aparte de silicio y titanio, tales materiales pueden comprender además elementos adicionales tales como aluminio, circonio, estaño, hierro, cobalto, níquel, galio, germanio, boro o pequeñas cantidades de flúor. En los catalizadores de zeolita, al menos una parte del titanio de la zeolita puede ser reemplazado por vanadio, circonio, cromo o niobio o una mezcla de dos o más de los mismos. La relación molar de titanio y/o vanadio, circonio, cromo o niobio a la suma de silicio y titanio y/o vanadio y/o circonio y/o cromo y/o niobio está generalmente en el rango de 0.01: 1 a 0.1: 1.
- 30

Las zeolitas de titanio, en particular las que tienen una estructura cristalina del tipo MFI, y posibles formas de preparación se describen, por ejemplo, en la WO 98/55228, EP 0 311 983 A2, EP 0 405 978 A1, o la EP 0 200 260 A2.

- 35 Se sabe que las zeolitas de titanio que tienen la estructura MFI pueden ser identificadas a través de un patrón de difracción de rayos X en particular y también a través de una banda de vibración de red en la región infrarroja (IR) en aproximadamente 960 cm<sup>-1</sup> y así difieren de titanatos de metales alcalinos o fases de TiO<sub>2</sub> cristalinas y amorfas.

- 40 Puede hacerse mención específica de zeolitas que contienen titanio, germanio, telurio, vanadio, cromo, niobio, circonio 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, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN SFO, SGT, SOD, SSV, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YNU, YUG y ZON, y también estructuras mixtas de dos o más de las estructuras antes mencionadas. Adicionalmente, las zeolitas que contienen titanio que tienen la estructura ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 o CIT-5 también son concebibles para uso en el proceso de la invención. Zeolitas adicionales que contienen titanio que pueden ser mencionadas son aquellas que tienen la estructura ZSM-48 o ZSM-12.
- 50

- 55 Para los propósitos de la presente invención, se da preferencia al uso de zeolitas Ti que tienen una estructura MFI, una estructura MEL, una estructura mixta MFI/MEL o una estructura MWW. Adicionalmente se da preferencia específicamente a los catalizadores de zeolita que contienen Ti que se hace referencia generalmente como "TS-1",

"TS-2", TS-3 ", y también zeolitas Ti que tienen una estructura de marco isomorfa con beta-zeolita. Se da muy preferencia particular al uso de catalizadores de zeolita de la estructura TS-1 y la estructura Ti-MWW. La abreviatura "TS" significa "silicalita de titanio".

5 Los catalizadores, especialmente de manera preferible los catalizadores de titanio zeolita y aún más preferiblemente los catalizadores 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, panales 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 en volumen de los extrudidos en el reactor, se prefiere cortar los extrudidos con una corriente que consiste esencialmente de un gas inerte.

10 De acuerdo con una realización preferida, un catalizador TS-1 o Ti-MWW es empleado de acuerdo con la presente invención el cual es producido primero formando microesferas, por ejemplo microesferas formadas de acuerdo con la EP 0 200 260 A2, y después formando dichas microesferas para obtener cuerpos formados, preferiblemente extruidos como se describió anteriormente, usando, por ejemplo, al menos un enlazante adecuado en una cantidad adecuada.

15 De acuerdo con realizaciones especialmente preferidas de la presente invención, extruidos como los definidos anteriormente son empleados como partículas de catalizador, en donde al menos 99% en peso de los extruidos se componen de material catalíticamente activo, preferiblemente TS-1 o Ti-MWW, y material enlazante inerte, preferiblemente dióxido de silicio. De acuerdo con realizaciones incluso más preferidas, la relación en peso de material activo catalíticamente a dióxido de silicio está en el rango de 1.5:1-4.5:1, más preferiblemente de 2.0:1-4.0:1, y aún más preferiblemente de 2.5:1-3.5:1.

20 Por lo tanto, las reacciones en la etapa (i) se llevan a cabo preferiblemente en el modo de suspensión, el modo de lecho fluidizado o en el modo de lecho fijo, más preferiblemente en modo de lecho fijo.

25 En general, la mezcla de reacción se puede pasar a través de los reactores en la etapa (i) en el modo de flujo ascendente o en el modo de flujo descendente.

30 En el caso de que los reactores sean operados en modo de flujo descendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo que son preferiblemente tubulares, multitubulares o multiplaca, más preferiblemente equipados con al menos una camisa de refrigeración. En caso de funcionamiento de flujo descendente de los reactores, es posible elegir las condiciones de reacción tales que la reacción se lleva a cabo en una fase única, más preferiblemente en una fase líquida única, o en un sistema multifase que comprende, por ejemplo, 2 o 3 fases tal como al menos dos fases líquidas o al menos una fase líquida y al menos una fase de gas. De acuerdo la presente invención, también es posible operar la reacción en un modo de lecho de goteo.

35 En el caso de que los reactores sean operados en modo de flujo ascendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo. De acuerdo con esta realización, se prefiere llevar a cabo la reacción de tal manera que una fase líquida única está presente. En el caso de los reactores sean operados en modo de flujo ascendente, los reactores conectados en paralelo en la etapa (i) son particularmente de manera preferible reactores de tubos, reactores multitubo o reactores de multiplaca, más preferiblemente reactores multitubo y especialmente de manera preferible reactores de carcasa y tubo que comprenden una multitud de tubos tales como de 1 a 20,000, preferiblemente de 10 a 10,000, más preferiblemente de 100 a 8,000, más preferiblemente de 1,000 a 7,000 y particularmente de manera preferible de 3,000 a 7,000 tubos.

40 Con el fin de eliminar el calor generado durante la reacción de epoxidación, al menos parcialmente, se prefiere dotar a los reactores usados en la etapa (i) con enfriamiento adecuado de medios tales como una camisa de refrigeración. Como medio de enfriamiento utilizado para enfriar el medio de reacción en los reactores arriba mencionados equipados con camisas de enfriamiento, no hay restricciones específicas. Se prefieren especialmente los aceites, alcoholes, sales líquidas o agua, como el agua de los ríos, el agua salobre y/o agua de mar, las cuales pueden en cada caso, por ejemplo, ser tomadas preferiblemente de un río y/o lago y/o mar cerca la planta química en la cual se lleva a cabo el proceso de la invención y, después de cualquier eliminación adecuada necesaria de material suspendido por filtración y/o sedimentación, ser usada 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 en general esencialmente agua desionizada o desmineralizada a la cual se ha agregado preferiblemente al menos un agente antifetidez. Más preferiblemente, esta agua de enfriamiento secundaria circula en un circuito cerrado 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.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un procedimiento como el descrito anteriormente en donde en la etapa (i), son empleados al menos tres reactores de carcasa y tubo, que tienen cada uno de 1 a 20,000 tubos internos y siendo operados continuamente en modo de flujo ascendente, siendo operados dichos reactores en paralelo. Aún más preferiblemente, se lleva a cabo la reacción en los al menos tres reactores de la etapa (i) de tal manera que en el reactor respectivo, está presente una fase líquida sencilla. Incluso más preferiblemente, en cada uno de los reactores utilizados en las etapas (i) y (iii), el catalizador utilizado para la reacción de epoxidación es empelado como reactor de lecho fijo en donde el catalizador es un catalizador de zeolita de titanio, más preferiblemente un TS-1 o catalizador de Ti-MWW.

De acuerdo con una realización preferida, la reacción de epoxidación en los al menos 3 reactores de la etapa (i) se lleva a cabo en un solvente.

En cuanto al solvente utilizado en la etapa (i), no hay restricciones específicas. Pueden ser utilizados en general por ejemplo, agua, alcoholes, preferiblemente alcoholes inferiores, además de manera preferible alcoholes que tienen menos de 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, propanoles, butanoles y pentanoles, dioles o polioles, preferiblemente aquellos que tienen menos de 6 átomos de carbono, éteres, por ejemplo éter dietílico, tetrahydrofurano, dioxano, 1,2-dietoxietano y 2-metoxietanol, ésteres, por ejemplo acetato de metilo o butirólactona, amidas, por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona, cetonas, por ejemplo acetona, nitrilos, por ejemplo acetonitrilo, o mezclas de dos o más de los compuestos anteriormente mencionados. En el caso de que se use un catalizador TS-1 de acuerdo con la presente invención, el metanol y/o acetonitrilo, opcionalmente como mezcla con agua, es/son preferidos, siendo especialmente preferido el metanol. En el caso de que se use un catalizador Ti-MWW de acuerdo con la presente invención, el metanol y/o acetonitrilo, opcionalmente como mezcla con agua, es/son preferidos, siendo especialmente preferido el acetonitrilo.

En cuanto a que la olefina se hizo reaccionar en la etapa (a) con hidroperóxido, no hay restricciones específicas. Por ejemplo, eteno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, butadieno, pentenos, piperileno, hexenos, hexadienos, heptenos, octenos, diisobuteno, trimetilpenteno, nonenos, dodeceno, trideceno, tetradeceno a eicoseno, tripropeno y tetrapropeno, polibutadienos, poliisobutenos, isopreno, terpenos, geraniol, linalol, acetato de linalilo, metilenciclopropano, ciclopenteno, ciclohexeno, norborneno, ciclohepteno, vinilciclohexano, viniloxirano, vinilciclohexeno, estireno, cicloocteno, ciclooctadieno, vinilnorborneno, indeno, tetrahydroindeno, metilestireno, dicitopentadieno, divinilbenceno, ciclododeceno, ciclododecatrieno, estilbena, difenilbutadieno, vitamina A, beta-caroteno, fluoruro de vinilideno, haluros de alilo, cloruro de crotilo, cloruro de metalilo, diclorobuteno, alcohol alílico, alcohol metalílico, butenoles, butenodiolos, ciclopentenodiolos, pentenoles, octadienoles, tridecenoles, esteroides insaturados, etoxieteno, isoeugenol, anetol, ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido vinilacético, ácidos grasos insaturados tales como ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico, grasas y aceites de origen natural pueden hacerse reaccionar con peróxido de hidrógeno.

Se da preferencia al uso de alquenos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono. Se da particular preferencia a hacer reaccionar eteno, propeno y buteno. Se da preferencia muy especialmente a hacer reaccionar propileno

En el contexto de la presente invención, es posible introducir propeno como propeno grado químico en el cual el propano está presente en una relación en volumen de propeno a propano de aproximadamente 97:3 a aproximadamente 95:5. También es posible introducir propeno como propeno en grado refinería. En caso de que sea utilizado propeno en grado refinería, la mezcla contiene preferiblemente de 50 a 85% en volumen, más preferiblemente 55 a 80% en volumen, en particular 60 a 75% en volumen de propeno, siendo la parte restante de propano, y puede, adicionalmente, contener trazas de compuestos de C2 y C4. Preferiblemente, de acuerdo con la presente invención se utiliza propeno en grado polímero que contiene preferiblemente al menos 99.0% en volumen de propeno, más preferiblemente al menos 99.2% en volumen de propeno, en particular al menos 99.5% en volumen de propeno.

En el contexto de la presente invención, también es posible llevar al I propeno en contacto con un lecho absorbente antes de introducirlo en los reactores R1, R2, ..., RN y, como se describe como realización preferida a continuación, en el al menos un reactor de la etapa (iii). De acuerdo con esta realización, se encontró que se puede incrementar el tiempo de vida del catalizador utilizado para la epoxidación. Preferiblemente, de acuerdo con esta realización, se puede reducir la cantidad de impurezas en la alimentación de propeno tales como por ejemplo trazas de azufre, arsénico o fósforo. En general, la cama absorbente contiene un catalizador. Los catalizadores adecuados para este propósito son generalmente conocidos por la persona experta en la técnica. Los catalizadores adecuados para la cama absorbente son por ejemplo catalizadores que comprenden óxido de aluminio, óxido de aluminio particularmente en combinación con al menos un óxido adicional tal como óxido de cobre u óxido de zinc. La cama absorbente puede comprender, por ejemplo un catalizador tal como Puristar® R3-12 y Selexsorb® COS como un absorbente. El área de superficie de los catalizadores para la cama absorbente está generalmente en el rango de 100 a 500 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo 100 a 280 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 100 a 150 m<sup>2</sup>/g. La temperatura de operación de la cama absorbente generalmente está en el rango de 15 a 50 °C. La rata de flujo a través del lecho absorbente como la velocidad de tubo vacío está generalmente en el rango de 0.1 a 10 cm/s, más preferiblemente en el rango de 0.5 a 8 cm/s, en particular en el rango de 1.0 a 5.0 cm/s. La carga de contacto del absorbente está generalmente en el

rango de 1 a 10 kg (propeno)/kg (de contacto)/h, preferiblemente en el rango de 3 a 6 kg (propeno)/kg (de contacto)/h. El absorbente puede operar en modo de flujo descendente o en el modo de flujo ascendente, siendo preferido el modo de flujo descendente.

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

10 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 los resultados de la mezcla de un proceso conocido como proceso de antraquinona (véase, por ejemplo, Ullmann's 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. La producción de tal solución cruda es descrita, por ejemplo, en la solicitud de patente Europea EP 1 122 249 A1. En cuanto al término "agua esencialmente pura", se hace referencia al párrafo 10 de la página 3 de la EP 1 122 249 A1, el cual se incorpora como referencia.

20 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 13, páginas 447 a 456).

25 Igualmente 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.

30 Desde luego, la preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos también es posible. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno puede ser producido por reacción de hidrógeno y oxígeno en la presencia de un catalizador de metal noble en un medio de reacción líquido, con lo cual la reacción se lleva a cabo en la presencia de un sulfato de alquilo tal como se describe en la WO 2006/108748. Las soluciones de peróxido de hidrógeno en metanol obtenidos por dicho método se puede utilizar directamente para la epoxidación de olefinas, en particular en caso de emplear metanol como solvente preferido tal como, por ejemplo, en combinación con un catalizador TS-1 o un catalizador Ti-MWW, en particular en combinación con un catalizador TS-1.

35 Antes de que se utilice el peróxido de hidrógeno en el proceso de la invención, es posible liberar, por ejemplo, una solución de peróxido de hidrógeno disponible comercialmente de iones indeseables. Los métodos concebibles son, entre otros, los descritos, por ejemplo, en la US 5,932,187, DE 42 22 109 A1 o US 5,397,475. Igualmente 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.

40 De acuerdo con la presente invención, la carga de catalizador estándar LS del reactor dado empleada en la etapa (i) se desvía no más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA, en donde la carga de catalizador estándar LS de un reactor dado es que la carga de catalizador que , si se aplica constantemente durante un período de reacción dado  $T$  a este reactor que contiene el catalizador, da como resultado el máximo rendimiento de óxido de olefina basado en hidroperóxido. Por lo tanto, la carga de catalizador estándar LS para un reactor dado se relaciona con una configuración específica que comprende un reactor dado, un catalizador dado contenido en dicho reactor y una reacción dada llevada a cabo en este reactor bajo condiciones de reacción dadas tales como, por ejemplo, la temperatura de reacción, el perfil de temperatura en el reactor, la temperatura del medio de enfriamiento y su variación durante la reacción. Sobre la base de estas condiciones límite dadas, la persona experta lleva a cabo la reacción en el reactor durante un período determinado  $T$  con el fin de averiguar qué carga de catalizador se prefiere para optimizar el rendimiento global del producto de reacción. Esta prueba preliminar se lleva a cabo con condiciones de reacción que se mantienen constantes durante el período determinado  $T$ . Estas condiciones de reacción de la prueba preliminar son las condiciones para el proceso de la invención. En otras palabras: en las

- 5 pruebas preliminares, la persona experta determina, para un reactor dado  $R_n$  y un conjunto dado de condiciones de reacción, incluyendo un catalizador dado, que si la carga de catalizador que, si se mantiene constante, da como resultado un rendimiento optimizado de epóxido. Estas condiciones de reacción, incluyendo el catalizador dado, se aplican entonces en el proceso de la invención, mientras que la carga de catalizador no se mantiene constante-contrariamente a las pruebas preliminares-pero ajustadas de acuerdo con los prerrequisitos (3.1), (3.2) y (3.3) como se definió anteriormente en el contexto de la etapa (i).
- 10 De acuerdo con la presente invención, la carga de catalizador estándar LS del reactor dado empleada en la etapa (i) se desvía no más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA. Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida, los reactores  $R_1$ ,  $R_2$ , ...  $R_n$  empleados en la presente invención son esencialmente idénticos en términos de la carga de catalizador estándar LS. De acuerdo con una realización aún más preferida, cada uno de los reactores  $R_1$ ,  $R_2$ , ...  $R_n$  contiene esencialmente la misma cantidad de esencialmente el mismo catalizador, y la disposición de los reactores es esencialmente idéntico.
- 15 De acuerdo con la presente invención, la carga de catalizador L se define como la cantidad molar de hidroperóxido alimentado por kilogramo de catalizador y por hora en un reactor dado. El término "catalizador" tal como se utiliza en este contexto se relaciona con la masa de las partículas de catalizador empleado en la reacción en donde estas partículas contienen opcionalmente, a excepción del material catalíticamente activo, material inerte adecuado, tal como un soporte de catalizador y/o material aglomerante.
- 20 En el proceso de la presente invención, en cualquier punto dado en el tiempo, al menos uno de los al menos tres reactores  $R_1$ ,  $R_2$ , ...  $R_n$  está fuera de operación para regenerar el catalizador presente en este al menos un reactor de tal manera que al menos 2 reactores permanecen en funcionamiento.
- En cuanto se refiere a la regeneración del catalizador desactivado al menos parcialmente contenido en el reactor fuera de operación, no existen limitaciones específicas. Por lo tanto, es posible regenerar el catalizador bien sea dentro del reactor, es decir, sin remover el catalizador del reactor, o removiendo el catalizador del reactor, regenerarlo fuera del reactor, y cargar el reactor con el catalizador regenerado.
- 25 En un proceso preferido, el catalizador es regenerado por medio de un tratamiento térmico del catalizador en la presencia de una corriente de gas por encima de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , preferiblemente por encima de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y en particular a partir de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , en el reactor en el cual la reacción de la olefina había tenido lugar. Durante el tratamiento térmico, el tiempo de residencia a base de masa de la corriente de gas sobre el catalizador es de más de 2 horas, preferiblemente en el rango de 3 a 10 horas y particularmente de forma preferible en el rango de 4 a 6 horas. El gas de regeneración generalmente contiene menos de 20% en volumen, preferiblemente de 0.1 a 10% en volumen, en particular de 0.1 a 5% en volumen y más preferiblemente de 0.1 a 2% en volumen, de oxígeno. Se da preferencia al uso de una mezcla de aire y volúmenes respectivos de nitrógeno. El término "tiempo de residencia basado en la masa" usado para los fines de la presente invención en el contexto de la regeneración del catalizador se refiere a la relación de la masa de catalizador en [kg] dividido por el flujo de masa del gas en [kg/h] utilizado en la regeneración.
- 30 En general, la regeneración se lleva a cabo de tal manera que la caída de presión en el reactor no es más de 4 bar, preferiblemente no más de 3 bar y en particular no más de 2.5 bar. El calentamiento descrito anteriormente, bien sea en el reactor, por ejemplo, el reactor tubular, o en un horno externo, se lleva a cabo preferiblemente a una tasa de calentamiento de 0.1 a  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , preferiblemente de 0.3 a  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y, en particular de 0.5 a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- 40 De acuerdo con una realización adicional de la regeneración del proceso de la presente invención, el catalizador se puede lavar con un solvente adecuado en el reactor o en un aparato externo adecuado con el fin de eliminar el producto deseado que todavía esté adherido, antes del calentamiento de acuerdo con el procedimiento de regeneración. El lavado se lleva a cabo de tal manera que, aunque los productos deseados adherentes respectivos pueden ser eliminados, la temperatura y la presión no se eligen tan altas que la mayoría de los depósitos orgánicos se eliminan de la misma forma. Preferiblemente, solamente se lleva a cabo el lavado con un solvente adecuado.
- 45 Así, todos los solventes en los que el respectivo producto deseado es fácilmente soluble son adecuados para este proceso de lavado. La cantidad de solvente utilizado y la duración del proceso de lavado no son críticas. El proceso de lavado puede repetirse varias veces y puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas. Con el uso de  $\text{CO}_2$  como solvente, se prefiere la presión supercrítica; de lo contrario, el proceso de lavado se puede efectuar bajo presión normal o presión elevada o presión supercrítica. Después del final del proceso de lavado, se efectúa generalmente el secado. Aunque el proceso de secado en general no es crítico, la temperatura de secado no debe exceder demasiado grandemente el punto de ebullición del solvente utilizado para el lavado, con el fin de evitar la vaporización abrupta del solvente en los poros, en particular en los microporos del material catalíticamente activo, en particular la zeolita, ya que esto también puede conducir a daños en la estructura de red del catalizador.
- 50 En la etapa (i) del presente proceso, la reacción se lleva a cabo en al menos 3 reactores  $R_1$ ,  $R_2$ , ...  $R_n$  conectados en paralelo en donde n es el número de reactores y preferiblemente en el rango de 1 a 15. Preferiblemente, n es menor o igual a 10, por ejemplo, menor o igual a 9, menor o igual a 8, menor o igual a 7, menor o igual a 6, menor o igual a 5, o menor o igual a 4. Particularmente de manera preferible, n es igual a 4. Por lo tanto, en la etapa (i) la reacción se lleva a cabo preferiblemente en exactamente cuatro reactores  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  conectados en paralelo.

Incluso más preferiblemente, la reacción en la etapa (i) se lleva a cabo de tal manera que en un punto dado en el tiempo, exactamente un reactor se saca de operación para la regeneración del catalizador, y 3 reactores permanecen en operación.

5 De acuerdo con una realización especialmente preferida del proceso de la presente invención, el al menos 3, más preferiblemente al menos los 4 reactores y en particular los 4 reactores exactamente R1, R2, ... Rn se toman secuencialmente en funcionamiento.

10 Si, por ejemplo, el proceso en la etapa (i) se lleva a cabo usando exactamente 3 reactores operados en paralelo, se pone en operación un primer reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado. Después de un cierto período de tiempo, cuando el catalizador del primer reactor comienza a desactivarse, se pone en operación un segundo reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado. Una vez más, después de un cierto período de tiempo, el tercer reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado se pone en operación mientras que el primer reactor, que ahora contiene el catalizador más desactivado, se pone fuera de operación para la regeneración del catalizador, y el segundo y tercer reactor permanecen en operación. A partir de ese punto en el tiempo cuando el primer reactor es puesto fuera de operación, empieza el período de tiempo que abarca el "punto dado en el tiempo" citado en la característica (2) del proceso de la invención.

20 Si, de acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el proceso en la etapa (i) se lleva a cabo usando exactamente 4 reactores conectados en paralelo, se pone en operación un primer reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado. Después de un cierto período de tiempo, cuando el catalizador del primer reactor comienza a desactivarse, se pone en operación un segundo reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado. De nuevo, después de un cierto período de tiempo, se pone en operación un tercer reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado. Después de otro período de tiempo, se pone en operación el cuarto reactor que contiene catalizador nuevo o recién regenerado. Poco antes de, simultáneamente con, o poco después de tener el cuarto reactor en operación, el primer reactor, que contiene ahora el catalizador más desactivado, se pone fuera de operación para la regeneración del catalizador, y el segundo, el tercero y el cuarto reactor permanecen en operación. A partir de ese punto en el tiempo, cuando el primer reactor es puesto fuera de operación, empieza el período de tiempo que abarca el "punto dado en el tiempo" citado en la característica (2) del proceso de la invención. Después de la regeneración del catalizador del primer reactor, el primer reactor se tiene de nuevo en operación, y poco antes o simultáneamente, el segundo reactor que ahora contiene el catalizador más desactivado, es puesto fuera de operación.

30 De acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención, los valores típicos para LS de un reactor dado están en el rango de 7 a 13 mol/kg/h, preferiblemente de 8 a 12 mol/kg/h y aún más preferiblemente de 9 a 11 mol/kg/h, tal como, por ejemplo, 9 o 9,5 o 10 o 10,5 u 11 mol/kg/h.

35 De acuerdo con la presente invención, la carga de catalizador L de un reactor dado en un punto dado en el tiempo está dentro del rango de (0.5-1.5) LS, siendo LS la carga de catalizador estándar de este reactor. Más preferiblemente, la carga de catalizador de un reactor dado está dentro del rango de (0.55-1.45) LS, más preferiblemente de (0.6-1.4) LS, más preferiblemente de (0.65-1.35) LS y aún más preferiblemente de (0.7-1.3) LS.

40 Además, de acuerdo con la presente invención, la carga de catalizador L de al menos uno de los reactores en operación se desvía más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA y es diferente de la carga de catalizador de cada uno de los otros reactores. La carga de catalizador L de al menos uno de los reactores en operación está dentro del rango (1.1-1.5) LS o dentro del rango de (0.5 a 0.9) LS, preferiblemente dentro del rango (1.1 a 1.4) LS o dentro del rango de (0.6-0.9) LS, más preferiblemente dentro del rango (1.1-1.35) LS o dentro del rango de (0.65-0.9) LS, e incluso más preferiblemente dentro del rango de (1.1-1.3) LS o dentro del rango de (0.7-0.9) LS.

45 Por lo tanto, de acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención en donde exactamente se utilizan 4 reactores y en donde exactamente están en operación 3 reactores en un punto dado en el tiempo, estando un reactor fuera de operación, la carga de catalizador de un primer reactor está en el rango de (1.1-1.5) LS1, siendo LS1 la carga de catalizador estándar del primer reactor, la carga de catalizador de un segundo reactor está en el rango de (0.95-1.05) LS2, siendo LS2 la carga de catalizador estándar del segundo reactor, y la carga de catalizador del tercer reactor está en el rango de (0.5 a 0.9) LS3, siendo LS3 la carga de catalizador estándar del tercer reactor.

55 De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención en donde exactamente se utilizan 4 reactores y en donde exactamente están en operación 3 reactores en un punto dado en el tiempo, estando un reactor fuera de operación, la carga de catalizador de un primer reactor está en el rango de (1.1-1.4) LS1, siendo LS1 la carga de catalizador estándar del primer reactor, la carga de catalizador de un segundo reactor está en el rango de (0.95-1.05) LS2, siendo LS2 la carga de catalizador estándar del segundo reactor, y la carga de catalizador del tercer reactor está en el rango de (0.6-0.9) LS3, siendo LS3 la carga de catalizador estándar del tercer reactor.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención en donde exactamente se utilizan 4 reactores y en donde exactamente están en operación 3 reactores en un punto dado en el tiempo, estando un reactor fuera de operación, la carga de catalizador de un primer reactor está en el rango de (1.1-1.3) LS1, siendo LS1 la carga de catalizador estándar del primer reactor, la carga de catalizador de un segundo reactor está en el rango de (0.95-1.05) LS2, siendo LS2 la carga de catalizador estándar del segundo reactor, y la carga de catalizador del tercer reactor está en el rango de (0.7-0.9) LS3, siendo LS3 la carga de catalizador estándar del tercer reactor.

Inesperadamente, de acuerdo con la presente invención, se encontró que mientras menos desactivado se encuentre el catalizador, mayor debe ser la carga de catalizador del reactor que contiene este catalizador.

Así, de acuerdo con la presente invención, la carga de catalizador L de un reactor dado se cambia a partir de un valor inicial en el rango de (1.1-1.5) LS, preferiblemente a partir de (1.1-1.4) LS y aún más preferiblemente a partir de (1.1-1.3) LS en el comienzo de la reacción llevada a cabo en este reactor a un valor en el rango de (0.95-1.05) LS, preferiblemente de (0.97-1.03) LS, y luego a un valor en el rango de (0.5-0.9) LS, preferiblemente de (0.6-0.9) LS, incluso más preferiblemente de (0.7-0.9) LS, antes de que se ponga fuera de operación el reactor para regenerar el catalizador, siendo LS la carga de catalizador estándar, del reactor.

De acuerdo con la presente invención, un típico período de tiempo para operar un reactor con una carga de catalizador en el rango de (1.1-1.5) LS, más preferiblemente en el rango de (1.1-1.3) LS, está en el rango de 200 a 400 horas, preferiblemente en el rango de 225 a 375 horas, y más preferiblemente en el rango de 250 a 350 horas. Un típico período de tiempo para operar un reactor con una carga de catalizador en el rango de (0.95-1.05) LS está en el rango de 200 a 400 horas, preferiblemente en el rango de 225 a 375 horas, y más preferiblemente en el rango de 250 a 350 horas. Un típico período de tiempo para operar un reactor con una carga de catalizador en el rango de (0.5-0.9) LS, más preferiblemente en el rango de (0.7-0.9) LS está en el rango de 200 a 400 horas, preferiblemente en el rango de 225 a 375 horas, y más preferiblemente en el rango de 250 a 350 horas.

Por lo tanto, si de acuerdo con una realización especialmente preferida de la presente invención, el proceso en la etapa (i) se lleva a cabo usando exactamente 4 reactores conectados en paralelo y los reactores son puestos en operación secuencialmente, un primer reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado se pone en operación, estando su carga de catalizador en el rango de (1.1-1.5) LS1, preferiblemente de (1.1-1.4) LS1 y más preferiblemente de (1.1-1.3) LS1. Después de un período de 200 a 400 horas, preferiblemente de 225 a 375 horas, y más preferiblemente de 250 a 350 horas, cuando el catalizador del primer reactor comienza a desactivarse, un segundo reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado se pone en operación, su carga de catalizador en el rango de (1.1-1.5) LS2, preferiblemente de (1.1-1.4) LS2 y más preferiblemente de (1.1-1.3) LS2. Poco antes de, simultáneamente a, o poco después de tener el segundo reactor en operación, la carga de catalizador del primer reactor se cambia a un valor en el rango de (0.95-1.05) LS1. Después de un período de 200 a 400 horas, preferiblemente de 225 a 375 horas, y más preferiblemente de 250 a 350 horas, cuando el catalizador del primer reactor exhibe un grado de desactivación aún más incrementado y el segundo reactor comienza a desactivarse, se pone en operación un tercer reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado, estando su carga de catalizador en el rango de (1.1-1.5) LS3, preferiblemente de (1.1-1.4) LS3 y más preferiblemente de (1.1-1.3) LS3. Poco antes de, simultáneamente a, o poco después de tomar el tercer reactor en operación, la carga de catalizador del segundo reactor se cambia a un valor en el rango de (0.95-1.05) LS2, y la carga de catalizador del primer reactor se cambia a un valor en el rango de (0.5-0.9) LS1, preferiblemente de (0.6-0.9) LS1 y más preferiblemente de (0.7-0.9) LS1. De nuevo, después de un período de 200 a 400 horas, preferiblemente de 225 a 375 h, y más preferiblemente de 250 a 350 horas, cuando el catalizador del primer reactor exhibe un grado de desactivación aún más incrementado, da como resultado rendimientos de óxido de olefina obtenidos a partir del primer reactor que ya no cumple con los requisitos del proceso, el segundo reactor presenta un grado de desactivación incrementado, y el catalizador del tercer reactor comienza a desactivarse, un cuarto reactor que contiene catalizador fresco o recién regenerado se pone en operación, estando su carga de catalizador en el rango de (1.1-1.5) LS4, preferiblemente de (1.1-1.4) LS4 y más preferiblemente de (1.1-1.3) LS4. Poco antes de, simultáneamente a, o poco después de tener el cuarto reactor en operación, la carga de catalizador del tercer reactor se cambia a un valor en el rango de (0.95-1.05) LS3, y la carga de catalizador del segundo reactor se cambia a un valor en el rango de (0.5-0.9) LS2, preferiblemente de (0.6-0.9) LS2 y más preferiblemente de (0.7-0.9) LS2, mientras que el primer reactor se pone fuera de operación para la regeneración del catalizador. A partir de ese momento, cuando el primer reactor es puesto fuera de operación, empieza el período de tiempo que abarca el "punto dado en el tiempo" citado en la característica (2) del proceso de la invención.

De manera ejemplar, para la realización preferida descrita anteriormente, se describirá con más detalle el proceso continuo adicional de acuerdo con la invención y que comienza con la puesta fuera de operación del primer reactor

Una vez que el primer reactor es puesto fuera de operación para la regeneración del catalizador desactivado, 3 reactores permanecen en operación. Preferiblemente, después de un período de 200 a 400 horas, preferiblemente de 225 a 375 horas, y más preferiblemente de 250 a 350 horas, el catalizador presente en el segundo reactor presenta un grado de desactivación que da como resultado rendimientos de óxido de olefina obtenidos a partir del segundo reactor el cual ya no cumple con los requerimientos del proceso. En este punto en el tiempo, el segundo reactor se pone fuera de operación y, poco antes de, simultáneamente a, o poco después de poner el segundo

- reactor fuera de operación, el primer reactor que contiene el catalizador recién regenerado, se pone en operación. A partir de ese momento, el primer reactor se hace funcionar de 200 a 400 horas, preferiblemente de 225 a 375 horas, y más preferiblemente de 250 a 350 horas con una carga de catalizador de (1.1-1.5) LS1, preferiblemente de (1.1-1.4) LS1 y más preferiblemente de desde (1.1-1.3) LS1. El tercer reactor es ahora operado a una carga de catalizador de (0.5-0.9) LS3, preferiblemente de (0.6-0.9) LS3 y más preferiblemente de (0.7-0.9) LS3, mientras que el cuarto reactor es operado a una carga de catalizador de (0.95-1.05) LS4. Luego, después de un período de 200 a 400 horas, preferentemente de 225 a 375 horas, y más preferiblemente de 250 a 350 horas, el catalizador del tercer reactor exhibirá un grado de desactivación que da como resultado rendimientos de óxido de olefina obtenidos a partir del tercer reactor el cual ya no cumple con los requerimientos del proceso. Por lo tanto, después de este período, el tercer reactor R3 se pondrá fuera de operación, las cargas de catalizador del reactor R1 y R4 se reducirán de acuerdo con la invención, y el reactor R2 que contiene catalizador recién regenerado se pondrá en operación. Esta secuencia de sacar los reactores de operación y ponerlos en operación continuará concordantemente. Si es necesario, por ejemplo después de varios ciclos de regeneración, un catalizador de un reactor dado puede ser al menos parcialmente o completamente sustituido por catalizador fresco.
- De acuerdo con la presente invención, el requerimiento (2) del proceso novedoso de acuerdo con el cual, en cualquier punto dado en el tiempo, al menos un reactor está fuera de operación tiene que ser entendido de tal manera que hay períodos cortos en donde un reactor es puesto fuera de operación y otro reactor es puesto en operación y en donde es posible que de acuerdo con, por ejemplo, los requerimientos de seguridad del proceso o similares, puede haber una pequeña superposición de tal manera que el reactor que va a ser sacado de operación se encuentre todavía en operación mientras que el reactor que va a ser puesto en operación ya está en operación. Estos períodos cortos que están generalmente en el orden de no más de 5 horas, preferiblemente menos de 5 horas, tal como, por ejemplo, de 1 a 4 horas, y que, debido a las demandas técnicas específicas del proceso global, representan una exención a la regla general de que al menos un reactor está fuera de operación, no contribuirán al requerimiento (2) de la presente invención.
- De acuerdo con la presente invención, todos los rangos divulgados anteriormente tienen que ser escogidos de tal manera que la carga de catalizador promedio LA, la cual se define como la suma de las cargas de catalizador de los reactores en operación en el punto en el tiempo respectivo dividido por el número de estos reactores está en el rango de (0.8-1.2) LSA. Más preferiblemente, la carga promedio de catalizador LA está en el rango de (0.85-1.15) LSA, incluso más preferiblemente en el rango de (0.9-1.1) LSA. Especialmente para el proceso continuo de la presente invención, se encontró que este requisito facilita considerablemente la instalación global del aparato, ya que, debido al hecho de que la carga promedio de catalizador está en un rango comparativamente estrecho, los efluentes combinados de los reactores R1, R2, ... Rn y así la corriente de producto obtenida de (i) son/es también constante en un rango estrecho. Esta selección específica de la carga promedio de catalizador hace redundante cualesquier medios que pueden ser necesarios para manejar flujos fuertemente fluctuantes que salen de la etapa (i) del proceso.
- Por lo tanto, el proceso novedoso de acuerdo con la presente invención combina la ventaja de que la desactivación de los catalizadores presentes en los reactores en operación es compensada hasta cierto grado por, respectivamente, la adaptación de la carga de catalizador, con una limitación eficiente de la variación de flujo de efluente de los reactores, minimizando así los requerimientos del aparato.
- La etapa (a) del proceso de acuerdo con la presente invención comprende la etapa de reacción (i). Los efluentes obtenidos a partir de los reactores en operación y empleados en la etapa (i) son recogidos y combinados preferiblemente para una corriente de efluente general.
- La reacción en el al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn de acuerdo con la etapa (i) se lleva a cabo preferiblemente en condiciones de reacción tales que la conversión global de hidroperóxido, preferiblemente la conversión global de peróxido de hidrógeno, es al menos 80%, más preferiblemente al menos 85% y aún más preferiblemente al menos 90%, tal como 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97% 98%, o 99%. Adicionalmente, el rendimiento general en óxido de olefina, basado en peróxido de hidrógeno, es preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente al menos 85%, incluso más preferiblemente al menos 86% y en particular al menos 87%.
- De acuerdo con una realización especialmente preferida, la presión en los reactores está preferiblemente en el rango de 10 a 30 bar, más preferiblemente de 15 a 25 bar, y la temperatura de entrada del agua de enfriamiento, utilizada opcionalmente para eliminar al menos parcialmente el calor generado durante la epoxidación, está en el rango de preferiblemente de 20 a 70 °C, más preferiblemente de 25 a 65 °C y en particularmente de manera preferible de 30 a 60 °C.
- De acuerdo con una realización preferida de la invención de acuerdo con la cual los reactores en la etapa (i) son reactores de lecho fijo, la respectiva mezcla de producto obtenido de los mismos, y el efluente global que consiste de los efluentes del reactor combinados, consiste esencialmente de óxido de olefina, preferiblemente propileno óxido, olefina sin reaccionar, preferiblemente propeno, opcionalmente solvente, preferiblemente metanol, agua, e hidroperóxido sin reaccionar, preferiblemente peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con una realización preferida, el efluente global obtenido de la etapa (i) tiene un solvente, preferiblemente un contenido de metanol en el rango de 55 a 75% en peso, especialmente de manera preferible de 60 a 70% en peso, basado en el peso total del efluente global, un contenido de agua en el rango de 5 a 25% en peso, especialmente de manera preferible de 10 a 20% en peso, basado en el peso total del efluente global, un contenido de óxido de olefina en el rango de 5 a 20% en peso, especialmente de manera preferible de 8 a 15% en peso, basado en el peso total del efluente global, y un contenido de olefina en el rango de 1 a 10% en peso, especialmente de manera preferible de 1 a 5% en peso, basado en el peso total del efluente global.

La temperatura del efluente global obtenida de la etapa (i) está preferiblemente en el rango de 40 a 70 °C, más preferiblemente de 45 a 65 °C. Antes de ser alimentado a la columna de destilación de (ii), la cual se describe como una realización preferida de la presente invención a continuación, el efluente global es calentado preferiblemente en al menos un intercambiador de calor a una temperatura en el rango de 55 a 80 °C, más preferiblemente de 60 a 75 °C.

La etapa (a) puede comprender etapas adicionales, en particular etapas de reacción adicionales, etapas de tratamiento intermedio, o similares. En una realización preferida, la etapa (a) comprende al menos dos etapas de reacción. Más preferiblemente, la etapa (a) consiste de dos etapas de reacción. Incluso más preferiblemente, la etapa (a) comprende al menos una etapa de tratamiento intermedio, más preferiblemente al menos una etapa de separación intermedia. En particular, la etapa (a) comprende exactamente una etapa de separación intermedia.

Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un procedimiento en donde la etapa (a) comprende

(i) reacción de la olefina, preferiblemente propeno, con un hidroperóxido, preferiblemente peróxido de hidrógeno, para dar una mezcla que comprende óxido de olefina, preferiblemente óxido de propileno, olefina sin reaccionar, preferiblemente propeno, e hidroperóxido sin reaccionar, preferiblemente peróxido de hidrógeno;

(ii) la separación de la olefina sin reaccionar, preferiblemente propeno, a partir de la mezcla resultante de la etapa (i), la obtención de una mezcla que comprende hidroperóxido sin reaccionar, preferiblemente peróxido de hidrógeno;

(iii) reacción del hidroperóxido, preferiblemente peróxido de hidrógeno, el cual se ha separado en la etapa (ii) con olefina, preferiblemente propeno.

El término "mezcla resultante de la etapa (i)" tal como se usa en el contexto de la presente invención se relaciona con la corriente de efluente global compuesta de los efluentes obtenidos a partir de los de al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn que están en operación.

En el proceso de acuerdo con la invención, es posible utilizar los mismos o diferentes tipos de reactores en las etapas (i) y (iii). Así, es posible llevar a cabo la etapa (iii) independientemente de los reactores usados en la etapa (i), en un reactor isotérmico o adiabático. El término "reactor" tal como se utiliza con respecto a la etapa (iii) comprende un reactor sencillo, una cascada de al menos dos reactores conectados en serie, al menos dos reactores que son operados en paralelo, o una multitud de reactores en donde al menos dos reactores están acoplados en serie y en donde al menos dos reactores son operados en paralelo. De acuerdo con una realización preferida y aparte del reactor isotérmico o adiabático, la etapa (iii) puede comprender al menos un reactor adicional que está dispuesto, por ejemplo, como reactor paralelo. Preferiblemente, al menos uno de los reactores adicionales es operado si, por ejemplo, el reactor de la etapa (iii) es sacado de operación con fines de regeneración concerniente al catalizador utilizado. De acuerdo con una realización de la etapa (iii) de la presente invención, la etapa (iii) consiste de dos reactores dispuestos como reactores paralelos en donde un reactor es usado para llevar a cabo la reacción, y en donde en caso de que este reactor tenga que ser puesto fuera de servicio, por ejemplo debido a fines de regeneración, el otro reactor es puesto en servicio, permitiendo así llevar a cabo la reacción sin interrupción del proceso global.

Cada uno de los reactores descritos anteriormente para la reacción de acuerdo con la etapa (iii), especialmente los reactores de acuerdo con la realización preferida, pueden ser operados en flujo descendente o en el modo de operación de flujo ascendente. En caso de que los reactores sean operados en modo de flujo descendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo que son preferiblemente reactores de eje, tubulares, multitubulares o multiplaca, lo más preferiblemente equipado con al menos una camisa de enfriamiento, en caso de que el reactor esté diseñado como reactor isotérmico. En caso de operación de flujo descendente de los reactores, es posible elegir las condiciones de reacción tales como temperatura, presión, rata de alimentación y cantidades relativas de materiales de partida tales que la reacción se lleva a cabo en una fase única, más preferiblemente en una fase líquida única, o en un sistema multifase que comprende, por ejemplo, 2 o 3 fases. Como para el modo de operación de flujo descendente, se prefiere especialmente llevar a cabo la reacción de epoxidación en una mezcla de reacción multifase que comprende una fase rica en hidroperóxido acuoso líquido, preferiblemente una fase rica en peróxido de hidrógeno, que contiene solvente, preferiblemente metanol, y una fase rica en olefina orgánica líquida, preferiblemente una fase rica en propeno. De acuerdo con la presente invención, también es posible operar la reacción en flujo descendente y modo de lecho de goteo. En el caso de los reactores sean operados en modo de flujo ascendente, se prefiere utilizar reactores de lecho fijo, en particular reactores de eje.

En la etapa (iii), se da particular preferencia a la utilización de un reactor de eje, más preferiblemente un reactor de eje operado continuamente y particularmente de manera preferible un reactor de eje adiabático operado continuamente.

5 Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso como el descrito anteriormente en donde en la etapa (i), al menos 3 reactores de carcasa y tubo, teniendo cada uno de 1 a 20,000 tubos internos y siendo operados continuamente en modo de flujo ascendente, siendo operados dichos reactores en paralelo, se emplean, y en el que en la etapa (iii), se emplea un reactor de eje adiabático continuamente operado en modo de flujo ascendente. Aún más preferiblemente, la reacción en los al menos tres reactores de la etapa (i) y aún más preferiblemente en todos los 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. Incluso más preferiblemente, en cada uno de los reactores utilizados en las etapas (i) y (iii), el catalizador utilizado para la reacción de epoxidación se emplea como reactor de lecho fijo en donde el catalizador es un catalizador de zeolita de titanio, más preferiblemente un TS-1 o catalizador Ti-MWW y aún más preferiblemente un catalizador TS-1.

15 De acuerdo con la etapa (ii), se separa la olefina sin reaccionar del efluente global resultante de la etapa (i). Esta separación se lleva a cabo preferiblemente por destilación usando al menos una columna de destilación. La mezcla de reacción obtenida a partir del al menos un reactor, preferiblemente de los al menos tres reactores usados en la etapa (i), que comprende olefina sin reaccionar, óxido de olefina, solvente, preferiblemente metanol, agua e hidroperóxido sin reaccionar, preferiblemente peróxido de hidrógeno, se introduce en el columna de destilación. La columna de destilación se hace funcionar preferiblemente a una presión superior de 1 a 10 bar, más preferiblemente de 1 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 3 bar y aún más preferiblemente de 1 a 2 bar tales como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar. De acuerdo con una realización especialmente preferida, la columna de destilación tiene de 5 a 60, preferiblemente de 10 a 50 y especialmente preferible de 15 a 40 platos teóricos.

20 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 teóricas por debajo del tope de la columna.

25 En el tope de la columna de destilación de (ii), se obtiene una corriente que consiste esencialmente de óxido de olefina, preferiblemente óxido de propileno, solvente, preferiblemente metanol y olefina sin reaccionar, preferiblemente propeno. En el tope de la columna, se obtiene preferiblemente 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 aún más preferiblemente de no más de 0.3% en peso, y que tiene un hidroperóxido, preferiblemente contenido de peróxido de hidrógeno de no más de 100 ppm, preferiblemente de no más de 20 ppm y aún más preferiblemente de no más de 10 ppm, en cada caso basado en el peso total de la mezcla obtenida en el tope de la columna.

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

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

40 De acuerdo con una realización todavía adicional preferida, la columna de destilación utilizada en (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.

45 La región combinada superior de la parte de entrada de flujo y salida de la columna de pared divisora 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.

Igualmente es ventajoso 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 solvente, preferiblemente 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 solvente total, preferiblemente 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 empacada 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 específica de 100 a 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, preferiblemente de aproximadamente 250 a 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 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 olefina, preferiblemente óxido de propileno, solvente, preferiblemente metanol, y olefina 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 hidroperóxido, preferiblemente 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 una olefina, preferiblemente 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 óxido de olefina, preferiblemente 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 solvente, preferiblemente 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. La corriente superior se obtiene preferiblemente como una corriente de vapor.
- La corriente obtenida en el lado de la salida de la columna puede ser una corriente de vapor o de líquido, preferiblemente una corriente de líquido. En el lado de la salida de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de solvente, preferiblemente metanol y agua. En el lado de la salida de la columna, se obtiene una mezcla que tiene un solvente, preferiblemente un contenido de metanol de al menos 90% en peso, por ejemplo 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 aún más preferiblemente de no más de 2% en peso, en cada caso con base en el peso total de la mezcla obtenida en el lado de la salida de la columna.
- En el fondo de la columna de destilación, se obtiene una corriente que consiste esencialmente de solvente, preferiblemente metanol, agua e hidroperóxido sin reaccionar, preferiblemente peróxido de hidrógeno. En la parte inferior de la columna, se obtiene una mezcla que tiene una olefina, preferiblemente 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 óxido de olefina, preferiblemente 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.
- Al menos parte del sistema tomado del lado de la columna de pared divisora 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 son recicladas hacia la etapa (i).
- La corriente inferior tomada de la columna de destilación, preferiblemente en la columna de destilación de pared dividida, consiste esencialmente de solvente, preferiblemente metanol, agua e hidroperóxido sin reaccionar, preferiblemente peróxido de hidrógeno 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 olefina fresca, preferiblemente propeno, directamente en el reactor de la etapa (iii) o se agrega a la corriente inferior obtenida de (ii)
- 5 antes de introducir la misma en el reactor de la etapa (iii). Alternativa o adicionalmente, puede agregarse hidroperóxido fresco, preferiblemente peróxido de hidrógeno.
- La selectividad de esta reacción en la etapa (iii) con respecto al hidroperóxido, preferiblemente peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 64 a 99%, más preferiblemente en el rango de 72 a 90% y particularmente de manera preferible en el rango de 75 a 87%.
- 10 La selectividad del proceso global en las etapas (i) a (iii) con respecto de hidroperóxido, preferiblemente peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 78 a 99%, más preferiblemente en el rango de 88 hasta 97%, y particularmente de manera preferible en el rango de 90 a 96%.
- El hidroperóxido total, preferiblemente la conversión de peróxido de hidrógeno es preferiblemente al menos 99.5%, más preferiblemente al menos 99.6%, más preferiblemente al menos 99.7%, y particularmente de manera preferible
- 15 al menos 99.8%.
- La mezcla de reacción obtenida de la etapa (iii) tiene preferiblemente un contenido de solvente, 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 especialmente preferible de 15 a 25%
- 20 en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción. El óxido de olefina, preferiblemente el contenido de óxido de propileno, está preferiblemente en el rango de 1 a 5% en peso, más preferiblemente de 1 a 4% en peso y especialmente preferible de 1 a 3% en peso, con base en el peso total de la mezcla de reacción. La olefina, preferiblemente 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 total peso de la mezcla de reacción.
- 25 El proceso de acuerdo con la presente invención puede comprender etapas adicionales, por ejemplo etapas (b), (c) y (d). El proceso de acuerdo con la presente invención puede comprender la etapa (a) y la etapa (b) o la etapa (a), la etapa (b) y la etapa (c) o la etapa (a), la etapa (b), la etapa (c) y la etapa (d):
- (b) separar olefina sin reaccionar de la mezcla (Ma) por destilación para obtener una mezcla (M-bi) que comprende al menos 80% en peso de olefina y una mezcla (M-bii) que comprende solvente, preferiblemente metanol, agua y al
- 30 menos 7% en peso de óxido de olefina;
- (c) separar el óxido de olefina de la mezcla (M-bii) en al menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (M-ci) que comprende al menos 99% en peso de óxido de olefina y una mezcla de
- (M-cii) que comprende agua y al menos 55% en peso de solvente, preferiblemente metanol; (d) separar el solvente, preferiblemente metanol de la mezcla (M-cii) en al menos una etapa de destilación para obtener una mezcla (M-di)
- 35 que comprende al menos 85% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 10% en peso de agua, y una mezcla (M-dii) que comprende al menos 90% en peso de agua.
- Etapa (b)
- De acuerdo con la etapa (b), se separa olefina sin reaccionar de la mezcla (M-a) por destilación para obtener una mezcla (M-bi) que comprende al menos 80% en peso de olefina y una mezcla (M-bii) que comprende solvente, preferiblemente metanol, agua y al menos 7% en peso de óxido de olefina.
- 40 En el caso de propeno en grado químico se utiliza como material de partida de la etapa (a), la mezcla (M-bi) 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 (M-bi).
- La separación de acuerdo con la etapa (b) 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 especialmente preferible de 15 a 30 platos teóricas.
- 45 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 aún más preferiblemente de 1 a 2 bar tales como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar.
- 50 De acuerdo con todavía una realización preferida adicional, se obtiene una mezcla (M-bi) en la parte superior de la columna de destilación que comprende al menos 85% en peso de olefina, todavía más preferiblemente de 85 a 90% en peso de olefina, preferiblemente de propeno.

- Preferiblemente, la mezcla (M-bii) obtenida como corriente de fondo comprende de 55 a 80% en peso, más preferiblemente de 60 al 75% en peso y especialmente preferible de 65 a 70% en peso de solvente, preferiblemente metanol, de 13 a 25% en peso, más preferiblemente de 15 a 20% en peso de agua, y al menos 7% en peso, más preferiblemente al menos 8% en peso, más preferiblemente al menos 9% en peso y especialmente preferiblemente al menos 10% en peso, por ejemplo de 10 al 15% en peso tal como aproximadamente 10, aproximadamente 11, aproximadamente 12, aproximadamente 13, aproximadamente 14 o aproximadamente 15% en peso de óxido de olefina, preferiblemente óxido de propileno.
- 5
- Etapa (c)
- De acuerdo con la etapa (c), la mezcla (M-bii) obtenida de la etapa (b) como corriente de fondo es sometida a un proceso de separación por destilación adicional en la cual se obtienen una mezcla (M-ci) que comprende al menos 99% en peso de óxido de olefina y una mezcla (M-cii) que comprende agua y al menos 55% en peso del solvente, preferiblemente metanol.
- 10
- La separación de acuerdo con la etapa (c) se lleva a cabo preferiblemente en al menos una columna de destilación, más preferiblemente en una columna de destilación. Preferiblemente, esta columna tiene de 30 a 110, más preferiblemente de 40 a 100 y especialmente de manera preferible de 50 a 90 platos teóricos.
- 15
- La columna de destilación se opera preferiblemente a una presión de tope de 1 bar o menos. Especialmente de manera preferible, la columna de destilación se opera como una columna de vacío a una presión de tope de menos de 1 bar, más preferiblemente a no más de 0.9 bar, más preferiblemente a no más de 0.8 bar, más preferiblemente a no más de 0.7 bar, y aún más preferiblemente a no más de 0.6 bar. Los rangos preferidos de la presión de tope son, por ejemplo, 0.3 a 0.9 bar, más preferiblemente de 0.4 bar a 0.8 bar. Las presiones de tope preferidas son, por ejemplo, aproximadamente 0.4 bar o aproximadamente 0.5 bar o aproximadamente 0.6 bar o aproximadamente 0.7 bar o aproximadamente 0.8 bar.
- 20
- De acuerdo con una realización preferida del proceso de la invención, la mezcla (M-ci) obtenida como corriente superior comprende al menos 99.1% en peso, más preferiblemente al menos 99.2% en peso, más preferiblemente al menos 99.3% en peso, más preferiblemente al menos 99.4% en peso y todavía más preferiblemente al menos 99.5% en peso de óxido de olefina, preferiblemente óxido de propileno. Contenidos preferidos de (M-ci) con respecto al óxido de olefina están, por ejemplo, en el rango de 99.1 a 99.9, más preferiblemente de 99.2 a 99.9, más preferiblemente de 99.3 a 99.9, más preferiblemente de 99.4 a 99.9 y todavía más preferiblemente de 99.5 a 99.9% en peso con base en el peso total de la mezcla (M-ci).
- 25
- De acuerdo con una realización preferida del proceso de la invención, la mezcla (M-cii) obtenida como corriente de fondo comprende de 55 a 85% en peso, más preferiblemente de 65 a 80% en peso, y especialmente de manera preferible de 75 a 80% en peso de solvente, preferiblemente metanol, y de 15 a 45% en peso, más preferiblemente de 20 a 35% en peso y especialmente de manera preferible de 20 a 25% en peso de agua, en donde el contenido de la mezcla (M-cii) en relación con el solvente, preferiblemente metanol así como el agua es más alto que el contenido respectivo de la mezcla (M-bii).
- 30
- 35
- De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la separación de óxido de olefina, preferiblemente óxido de propileno, en la etapa (c) se lleva a cabo en al menos dos, más preferiblemente en dos columnas de destilación.
- Todavía más preferiblemente, la corriente de óxido de olefina obtenida de la segunda columna de destilación comprende por lo menos 99.9% en peso óxido de olefina, todavía más preferiblemente al menos 99.99% en peso de óxido de olefina.
- 40
- Preferiblemente, la primera columna tiene de 30 a 110, más preferiblemente de 40 a 100 y especialmente de manera preferible de 50 a 90 platos teóricos.
- La primera columna es operada preferiblemente a una presión superior de 1 bar o menos. Especialmente de manera preferible, la columna de destilación es operada como una columna de vacío a una presión superior de menos de 1 bar, más preferiblemente a no más de 0.9 bar, más preferiblemente a no más de 0.8 bar, más preferiblemente a no más de 0.7 bar, y todavía más preferiblemente a no más de 0.6 bar. Los rangos preferidos de la presión superior son, por ejemplo, de 0.3 hasta 0.9 bar, más preferiblemente de 0.4 bar hasta 0.8 bar. Presiones superiores preferidas son, por ejemplo, aproximadamente 0.4 bar o aproximadamente 0.5 bar o aproximadamente 0.6 bar o aproximadamente 0.7 bar o aproximadamente 0.8 bar.
- 45
- 50
- Preferiblemente, la segunda columna tiene de 25 a 60, más preferiblemente de 30 a 55 y especialmente preferible de desde 35 a 50 platos teóricos.
- La segunda columna es operada preferiblemente a una presión superior de 1 a 7 bar, más preferiblemente de 2 a 6 bar y especialmente de manera preferible de 3 a 5 bar.

La mezcla obtenida de la parte superior de la primera columna la cual es alimentada como corriente de alimentación a la segunda columna puede contener además ciertos subproductos resultantes de una o más etapas del proceso global de epoxidación, que tienen puntos de ebullición más bajos que el óxido de olefina, preferiblemente el óxido de propileno. Ejemplos de tales subproductos son aldehídos tales como, por ejemplo, acetaldehído y/o formaldehído.

5 Estos subproductos pueden ser contenidos en la corriente superior de la primera columna en una cantidad de hasta 0.3% en peso, preferiblemente hasta 0.20% en peso y especialmente de manera preferible hasta 0.15% en peso, con base en el peso total de (Mcii) y que se refiere a la suma de los pesos respectivos de estos compuestos de bajo punto de ebullición.

Etapa (d)

10 De acuerdo con la etapa (d), la mezcla (M-cii) obtenida de la etapa (c) como corriente de fondo es sometida a un proceso de separación por destilación adicional en la cual se obtiene una mezcla (M-di) que comprende al menos 85% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 10% en peso de agua, y una mezcla (M-dii) que comprende por lo menos 90% en peso de agua.

La destilación en la etapa (d) se puede llevar a cabo en uno, dos, tres o más columnas de destilación.

15 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, la destilación en la etapa (d) se lleva a cabo en una columna de destilación. Preferiblemente, esta columna de destilación tiene de 10 a 100, más preferiblemente de 20 a 90 y especialmente de manera preferible de 30 a 70 platos teóricas.

La columna de destilación es operada a una presión preferiblemente de 1 a 12 bar, más preferiblemente de 2 a 11 bar y especialmente de manera preferible de 3 a 10 bar.

20 La mezcla (M-di) obtenida de la parte superior de la columna comprende al menos 85% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 10% en peso de agua, más preferiblemente al menos 90% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 10% en peso de agua, más preferiblemente al menos 95% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 5% en peso de agua, más preferiblemente al menos 96% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 4% en peso de agua y especialmente de manera preferible al menos 97% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 3% en peso de agua.

25 La relación de reflujo de esta columna está preferiblemente en el rango de 1 a 10, más preferiblemente en el rango de 2 a 8.

30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la destilación en la etapa (d) se lleva a cabo en un proceso de destilación de dos presiones, donde en una primera columna de destilación (K1), la destilación se lleva a cabo a una presión superior, la cual es diferente de la presión superior de una segunda columna de destilación (K2).

35 El término "primera columna (K1)" tal como se utiliza en el contexto de la presente invención se relaciona con la columna en la cual es alimentada la mezcla (M-cii). El término "segunda columna (K2)" tal como se utiliza en el contexto de la presente invención se relaciona con la columna en la cual es alimentada la corriente de fondo obtenida desde (K1).

La destilación en la primera columna (K1) se lleva a cabo preferiblemente a una presión superior en el rango de 2 a 8 bar, más preferiblemente de 2 a 6 bar y especialmente de manera preferible en el rango de 2.5 a 6 bar. La destilación en la segunda columna (K2) se lleva a cabo preferiblemente a una presión superior en el rango de 8 a 15 bar, más preferiblemente de 8.5 a 14 bar, y especialmente de manera preferible en el rango del 9 al 13 bar.

40 La columna de destilación (K1) tiene preferiblemente de 5 a 30, más preferiblemente de 7 a 25 y especialmente de manera preferible de 10 a 20 platos teóricos.

La columna de destilación (K2) tiene preferiblemente de 5 a 60, más preferiblemente de 10 a 55 y especialmente de manera preferible de 15 a 50 platos teóricos.

45 La corriente superior (M-di) obtenida de la columna (K2) comprende al menos 85% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 10% en peso de agua, más preferiblemente al menos 90% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 10% en peso de agua, más preferiblemente al menos 95% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 5% en peso de agua, más preferiblemente al menos 96% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 4% en peso de agua y especialmente de manera preferible al menos 97% en peso de solvente, preferiblemente metanol y hasta 3% en peso de agua. De acuerdo con la realización particularmente preferida, la corriente superior obtenida de la columna (K2) comprende menos de 3% en peso de agua, tal como, por ejemplo, de 1 a 2% en peso de agua.

50

- La mezcla (M-dii) obtenida del fondo de la columna (K2) comprende al menos 90% en peso de agua, más preferiblemente al menos 95% en peso de agua y especialmente de manera preferible al menos 97% en peso de agua. Preferiblemente (M-dii) está esencialmente libre de solvente, preferiblemente metanol, es decir, tiene un solvente, preferiblemente contenido de metanol de menos de 5 ppm, más preferiblemente de menos de 1 ppm.
- 5 Además de agua, (M-dii) puede comprender ciertos subproductos resultantes de una o más etapas del proceso global de epoxidación. Ejemplos para tales subproductos son compuestos de glicol tales como glicoles de propileno. Estos subproductos pueden ser contenidos en (M-dii) en una cantidad de hasta 4% en peso, preferiblemente hasta 3% en peso.
- 10 Adicionalmente, el proceso de la presente invención puede comprender etapas adicionales, por ejemplo etapas de purificación en la medida en que se refiera a óxido de olefina o productos valiosos.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso continuo para la preparación de un óxido de olefina que comprende una etapa (a)
  - (a) hacer reaccionar una olefina con un hidroperóxido en presencia de un catalizador para obtener una mezcla (Ma) que comprende óxido de olefina,
- 5 en el que la etapa (a) comprende al menos una etapa de reacción (i) en donde en (i)
  - (1) la reacción se lleva a cabo en al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn conectados en paralelo, en donde cada reactor contiene el catalizador y en donde la carga de catalizador estándar LS de un reactor dado se desvía no más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA;
  - 10 (2) en cualquier punto dado en el tiempo durante la llevada a cabo de la reacción, al menos uno de los al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn está fuera de servicio para regenerar el catalizador presente en este al menos un reactor de tal manera que al menos 2 reactores permanecen en operación;
  - (3) en este punto en el tiempo, los al menos 2 reactores en operación son operados de tal manera que
    - (3.1) la carga promedio de catalizador LA está en el rango de (0.8-1.2) LSA;
    - 15 (3.2) la carga de catalizador L de un reactor dado está dentro del rango de (0.5-1.5) LS, siendo LS la carga de catalizador estándar de este reactor;
    - (3.3) la carga de catalizador L de al menos uno de estos reactores se desvía más de  $\pm 5\%$  de la carga de catalizador estándar promedio LSA y es diferente de la carga de catalizador de cada uno de los otros reactores; en donde la carga de catalizador L de un reactor dado es la cantidad molar de hidroperóxido alimentado por kilogramo de catalizador y por hora a este reactor;
  - 20 en donde la carga de catalizador estándar LS de un reactor dado es la carga de catalizador que, si se aplica constantemente durante un período de reacción T dado a este reactor que contiene el catalizador, da como resultado el máximo rendimiento de óxido de olefina con base en hidroperóxido;
 

en donde la carga de catalizador estándar promedio LSA es la suma de las cargas de catalizador estándar de todos los reactores R1, R2, ... Rn dividido por n;
  - 25 en donde la carga de catalizador promedio LA en un punto dado en el tiempo es la suma de las cargas de catalizador de los reactores en operación en este punto en el tiempo, dividido por el número de estos reactores, y
 

en donde en un reactor dado, la carga de catalizador L se cambia paso a paso durante la reacción en este reactor desde un valor inicial en el rango de (1.1-1.5) LS al comienzo de la reacción a un valor en el rango de (0.95-1.05) LS y luego a un valor en el rango de (0.5-0.9) LS antes de que el reactor sea puesto fuera de operación para regenerar el catalizador, siendo LS la carga de catalizador estándar del reactor.
  - 30
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el hidroperóxido es peróxido de hidrógeno.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador es un catalizador de zeolita de titanio
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la olefina es propeno.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en (i), la olefina se hace reaccionar en la presencia de un solvente.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 5, en donde el solvente es metanol.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn son reactores de carcasa y tubo y el catalizador presente en los mismos es un catalizador de lecho fijo.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde de acuerdo con (3.2), la carga de catalizador L de un reactor dado está dentro del rango de (0.7-1.3) LS, siendo LS la carga de catalizador estándar de este reactor.
- 40 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde de acuerdo con (3.1), la carga de catalizador promedio LA está en el rango de (0.9-1.1) LSA.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde n es menor que o igual a 10.

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde n es 4.
12. El proceso de la reivindicación 11, en donde en (i), en cualquier punto dado en el tiempo, 1 reactor está fuera de operación y 3 reactores están en operación.
- 5 13. El proceso de la reivindicación 12, en donde en este punto en el tiempo, la carga de catalizador de un primer reactor está en el rango de (1.1-1.5) LS1, siendo LS1 la carga de catalizador estándar del primer reactor, la carga de catalizador de un segundo reactor está en el rango de (0.95-1.05) LS2, siendo LS2 la carga de catalizador estándar del segundo reactor, y la carga de catalizador del tercer reactor está en el rango de (0.5-0.9) LS3, siendo LS3 la carga de catalizador estándar del tercer reactor.
- 10 14. El proceso de la reivindicación 12, en donde en este punto en el tiempo, la carga de catalizador de un primer reactor está en el rango de (1.1-1.3) LS1, siendo LS1 la carga de catalizador estándar del primer reactor, la carga de catalizador de un segundo reactor está en el rango de (0.95-1.05) LS2, siendo LS2 la carga de catalizador estándar del segundo reactor, y la carga de catalizador del tercer reactor está en el rango de (0.7-0.9) LS3, siendo LS3 la carga de catalizador estándar del tercer reactor.
- 15 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la carga de catalizador estándar LS de un reactor dado está en el rango de 7 a 13 mol/kg(catalizador)/h.
- 20 16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, siendo el hidroperóxido, peróxido de hidrógeno, siendo el solvente metanol, siendo el catalizador un catalizador de silicalita de titanio y siendo la olefina, propeno, en donde la carga de catalizador estándar LS del reactor está en el rango de 7 a 13 mol/kg(catalizador)/h y en donde una carga de catalizador L en el rango de (1.1-1.3) LS se mantiene durante un periodo en el rango de 250 a 350 horas, una carga de catalizador L en el rango de (0.95-1.05) LS se mantiene durante un período en el rango de 250 a 350 horas y una carga de catalizador L en el rango de (0.7-0.9) LS se mantiene durante un periodo en el rango de 250 a 350 horas.
17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el al menos 3 reactores R1, R2, ... Rn reactores se tienen en operación secuencialmente.
- 25 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde en (i), se obtiene una mezcla la cual comprende óxido de olefina, olefina sin reaccionar e hidroperóxido sin reaccionar, y en donde la etapa (a) comprende adicionalmente
- (ii) separación de la olefina sin reaccionar de la mezcla resultante de la etapa
- 30 (i) obtención de una mezcla que comprende hidroperóxido sin reaccionar; (iii) reacción del hidroperóxido del que se ha separado en la etapa (ii) con olefina.