

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 369**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2011 E 11794466 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2649058**

54 Título: **Proceso para la producción de óxido de propileno**

30 Prioridad:

07.12.2010 EP 10193960

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

22.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
GUMLICH, KAI;
BASSLER, PETER;
BARTOSCH, CHRISTIAN;
KAMPE, PHILIP;
GÖBBEL, HANS-GEORG;
MÜLLER, ULRICH y
JACUBINAS, RICHARD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 534 369 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de óxido de propileno

5 La presente invención se relaciona con un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno. De acuerdo con el proceso de la invención, se hace reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia de un catalizador de 1-silicalita de titanio para obtener óxido de propileno. La alimentación de la reacción que es introducida en el por lo menos un reactor en el cual se realiza el proceso continuo de la invención para producción de epóxido, incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno. Además, esta alimentación de reacción incluye una cantidad específica de cationes de potasio y adicionalmente fósforo en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo.

10 La conversión y selectividad de las reacciones de producción de epóxido pueden ser influenciadas, por ejemplo, a través de la temperatura de la reacción de producción de epóxido, el pH de la mezcla de reacción de producción de epóxido, y/o la adición de uno o más compuestos a la mezcla de reacción, diferentes a los reactivos propeno y peróxido de hidrógeno.

15 Clerici et al. (J. Catal. 140 (1993) pp. 71-83) describen el efecto de la adición de ciertos compuestos sobre la producción de epóxido de propeno y las olefinas con peróxido de hidrógeno, en metanol como solvente y en presencia de 1-silicalita de titanio como catalizador. En este documento científico se examinaron los efectos de varios aditivos básicos, neutros o ácidos. Sin embargo, no se encontró clara e inequívoca conexión entre la naturaleza química del aditivo y el efecto observado sobre la conversión y selectividad. Se dijo que pequeñas cantidades de hidróxidos de metales alcalinos y acetatos de metales alcalinos tienen influencia positiva en la selectividad, aunque la adición de acetato de litio inhibe completamente la oxidación de 1-buteno.

20 EP 0 230 949 A2 describe un proceso para la preparación de óxido de propileno mediante la formación de epóxido de propeno, con peróxido de hidrógeno en presencia de 1-silicalita de titanio como catalizador, donde antes a o durante la reacción, mediante un agente neutralizante se neutraliza de manera adecuada la acidez del catalizador empleado. La neutralización antes de la reacción es lograda empleando agentes adecuados de adición de sililo. Sin embargo, este proceso tiene como desventaja que después de cada ciclo de regeneración, el catalizador tiene que ser sometido a una reacción de adición de sililo. De acuerdo con EP 0 230 949 A2, puede lograrse la neutralización durante la reacción, mediante adición de compuestos químicos básicos débiles o fuertes. Por ejemplo, como bases fuertes se mencionan hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Como bases débiles se mencionan hidróxido de amonio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenofosfato de sodio y las respectivas sales de potasio y litio, así como sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos orgánicos con uno a diez átomos de carbono y/o alcoholatos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinotérreos con uno a diez átomos de carbono. De acuerdo con este documento, estos aditivos pueden ser empleados en un rango de concentración muy amplio. Por ejemplo, la solución de peróxido de hidrógeno empleada para la reacción de producción de epóxido puede ser mezclada con una base en la cantidad de 0.0001 y 0.1 % en peso. De acuerdo con este documento, no se muestran efectos especiales para aditivos específicos. El principal aspecto de este documento es la neutralización del catalizador, la cual puede ser lograda con todo aditivo básico adecuado.

35 EP 0 712 852 A1 también describe un proceso para la producción de epóxido de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de 1-silicalita de titanio como catalizador. De acuerdo a este documento, la adición de sales no básicas puede conducir a unas selectividades mejoradas donde estas sales no básicas son añadidas a la solución de peróxido de hidrógeno. De acuerdo a este documento, son sales no básicas aquellas que, a una concentración de 0.1 mol/l en agua a 25 °C, tienen un pH inferior a 8 pero mayor a 4. Se mencionan explícitamente sales de amonio, de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos donde los aniones son por ejemplo, haluros, nitratos, sulfatos, formiatos, acetatos, carbonatos de hidrógeno, o aniones de oxiácidos que contienen fósforo, arsénico, antimonio o estaño. También en este contexto, los aditivos pueden ser añadidos en un rango de concentración muy amplio, donde se sugieren rangos entre 0.00001 y 0.02 mol/l. Además, este documento guarda silencio sobre cualquier efecto especial que pueda ser alcanzado usando sales específicas.

40 EP 0 757 043 A1 también describe tal proceso de producción de epóxido para la preparación de óxido de propileno usando peróxido de hidrógeno en presencia de 1-silicalita de titanio como catalizador. De acuerdo este documento, antes de o durante la reacción, se emplean sales neutras o ácidas. Las sales explícitamente mencionadas contienen cationes del grupo consistente en litio, sodio, potasio, amonio, RNH_3^+ o R_2NH_2^+ con aniones del grupo consistente en sulfato, nitrato, clorato, cloruro, o dihidrogenofosfato. La concentración de tal sal puede estar en el rango de entre 0.0001 y 1 mol/l. Contrario al documento citado arriba, se divulga que el uso de sales básicas puede conducir a actividades catalíticas mayores. Sin embargo, el uso de estas sales básicas puede conducir al mismo tiempo a un descenso en la selectividad.

55 WO 99/48882 A1 también describe un proceso para la producción de epóxido de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de 1-silicalita de titanio como catalizador donde el pH de la mezcla de reacción es mantenido entre 4.8

y 6.5. Con objeto de ajustar el pH a este rango, se divulga que tienen que añadirse compuestos básicos. Como base especialmente preferida se menciona acetato de sodio. De acuerdo con este documento, no es importante qué aditivos básicos específicos son usados. Muy por el contrario, se describe que independientemente de la naturaleza de la base añadida, se alcanzan resultados superiores si el pH de la mezcla de reacción es mantenido en rango específico.

WO 2004/029032 A1 está relacionada con un proceso continuo para la producción de epóxidos de olefinas empleando un catalizador heterogéneo para promover la reacción de producción de epóxido, en particular 1-silicalita de titanio. Con objeto de prevenir la desactivación del catalizador, se enseña que la mezcla acuosa de reacción debería incluir una olefina, peróxido de hidrógeno, menos de 100 ppmp (ppm en peso) de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, ambos independientemente de si están en forma iónica o compleja, bases o cationes de bases que tienen un pK_B inferior a 4.5, o combinaciones de los mismos; y por lo menos 100 ppmp de bases o cationes de bases que tienen un pK_B de por lo menos 4.5 o combinaciones de los mismos, donde las ppmp están basadas en el peso total de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción. De acuerdo con una realización preferida, la mezcla de reacción debería además incluir por lo menos 100 ppmp de aniones o compuestos que puedan disociarse para formar aniones, en total basado en el peso de peróxido de hidrógeno donde tales aniones, preferiblemente presentes en las cantidades que usualmente dan estabilidad, son preferiblemente cualquier tipo de aniones oxofosforosos como ortofosfato, hidrogenofosfato, hidrogenofosfato, pirofosfato, nitrato. Respecto a estos aniones que dan estabilidad, o compuestos que pueden disociarse en la solución de peróxido de hidrógeno para producir estos aniones que dan estabilidad, WO 2004/029032 A1 divulga que ellos deberían estar presentes en una cantidad de como máximo 1000 ppmp, preferiblemente 100-1000 ppmp, más preferiblemente 200-800 ppmp, al máximo preferiblemente 200-600 ppmp, basado en el peso de peróxido de hidrógeno. Los cationes presentes en compuestos empleados de acuerdo con WO 2004/029032 A1 son sodio y litio, divulgados en los ejemplos de la invención.

EP 1 085 017 A1 describe también un proceso para la producción de epóxido de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de 1-silicalita de titanio como catalizador. De acuerdo con este documento, es importante mantener el pH de la solución empleada de peróxido de hidrógeno en el rango de 4 a 6.5, o el pH del medio de reacción en el rango de 5 a 9.5. Con objeto de alcanzar el pH deseado, se mencionan varias bases. Por ejemplo, se manifiestan hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, y amoníaco. De este documento, la persona diestra aprende que no es la naturaleza química específica de las bases usadas, sino solamente el pH el que conduce al efecto deseado.

Fue un objeto de la presente invención proveer un proceso mejorado para la producción de epóxido de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de 1-silicalita de titanio como catalizador, suministrando una baja selectividad respecto a los productos secundarios y subproductos de la reacción de producción de epóxido mientras que, al mismo tiempo, se permiten muy elevadas tasas de conversión respecto al material de partida peróxido de hidrógeno.

De modo sorprendente se encontró que este problema puede ser resuelto si en la producción continua de epóxido de propeno en solución de metanol en presencia de 1-silicalita de titanio como catalizador, en la mezcla de reacción está presente un catión de metal alcalino específico, en un rango de concentración específico y estrecho respecto al peróxido de hidrógeno, donde la mezcla de reacción contiene además fósforo en forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo.

Por ello, la presente invención se relaciona con un proceso continuo para la producción de óxido de propileno, que incluye la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia de un catalizador de 1-silicalita de titanio para obtener óxido de propileno, donde al interior de un reactor se introduce una alimentación de reacción que incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno, donde dicha alimentación de reacción contiene cationes de potasio (K^+) en una cantidad de 110 a 190 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno contenido en la alimentación de reacción, y que contiene además fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo.

Como es empleado en el contexto de la presente invención, el término "aniones de un oxiácido de fósforo" se relaciona con un anión, o una mezcla de dos o más aniones que pueden estar presentes simultáneamente en equilibrio, de todo oxiácido de fósforo concebible. A modo de ejemplo, pueden mencionarse ácido peroxofosfórico (H_3PO_5), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido fosfónico (H_3PO_3), ácido fosfínico (H_3PO_2), ácido hipodifosfónico ($H_4P_2O_4$), ácido difosfónico ($H_4P_2O_5$), ácido hipodifosfórico ($H_4P_2O_6$), ácido difosfórico ($H_4P_2O_7$) ácido peroxodifosfórico ($H_4P_2O_8$), ácido trifosfórico ($H_5P_3O_{10}$). Los aniones preferidos son aniones derivados de ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido difosfórico ($H_4P_2O_7$). Además, el término "oxiácido de fósforo" incluye ácidos fosfónicos orgánicos de fórmula $(R-P(=O)(OH)_2)$ tales como ácido etidrónico $CH_3C(OH)(P(=O)(OH)_2)$.

Alimentación de la reacción

De acuerdo con la presente invención, en una alimentación de la reacción están presentes dichos cationes de potasio y dichos aniones de potasio de por lo menos un oxiácido de fósforo. Como es empleado en este contexto de la presente invención, el término "alimentación de reacción" se relaciona con una alimentación que contiene la cantidad completa de propeno, la cantidad completa de peróxido de hidrógeno, y la cantidad completa de metanol introducidos en el reactor como materiales de partida. Esta alimentación de reacción puede ser introducida dentro del reactor como una sola corriente de alimentación o como corrientes individuales de alimentación tales como por ejemplo, una corriente de alimentación que contiene metanol y peróxido de hidrógeno y una corriente de alimentación que contiene propeno, o una corriente de alimentación que contiene metanol y propeno y una corriente de alimentación que contiene peróxido de hidrógeno, o una corriente de alimentación que contienen metanol y una corriente de alimentación que contiene propeno y una corriente de alimentación que contiene peróxido de hidrógeno. Si se emplea más de una corriente de alimentación, las corrientes individuales de alimentación son bien sea mezcladas antes de que ellas sean introducidas en el reactor o son mezcladas de manera adecuada después de que han sido introducidas dentro del mismo.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se usan por lo menos tres corrientes individuales de alimentación, por lo menos una de las cuales es la alimentación con la cual se introduce metanol dentro del reactor, por lo menos una de las cuales es la alimentación con la cual se introduce el propeno dentro del reactor, y por lo menos una de las cuales es la alimentación con la cual se introduce el peróxido de hidrógeno dentro del reactor. Por ello, la alimentación total de metanol puede estar compuesta de una o más corrientes individuales de alimentación de metanol, la alimentación total de propeno puede estar compuesta de una o más corrientes individuales de propeno, y la alimentación total de peróxido de hidrógeno puede estar compuesta de una o más corrientes individuales de alimentación de peróxido de hidrógeno. Estas corrientes son mezcladas de manera adecuada, como se describió arriba.

Por esto, la presente invención está dirigida al proceso descrito arriba, donde la alimentación de reacción es obtenida de una alimentación de peróxido de hidrógeno, una alimentación de metanol, y una alimentación de propeno.

En lo que se refiere a la alimentación de metanol, puede estar compuesta de una corriente de alimentación de metanol fresco y por lo menos una corriente de metanol obtenida en por lo menos una etapa corriente abajo del proceso total para la producción de óxido de propileno. Tal última corriente de metanol es denominada en lo sucesivo como "corriente de metanol reciclado" o "corriente de alimentación de metanol reciclado". Además, la alimentación de metanol puede estar compuesta sólo de una corriente de metanol fresco, o estar compuesta sólo de una corriente de metanol reciclado. Preferiblemente, está compuesta de una mezcla de una corriente de metanol fresco y una corriente de metanol reciclado.

En lo que se refiere a la alimentación de propeno, puede estar compuesta de una corriente de alimentación de propeno fresco y por lo menos una corriente de propeno obtenida en por lo menos una etapa corriente abajo del proceso total para la producción de óxido de propileno. Tal última corriente de propeno es denominada en lo sucesivo como "corriente de propeno reciclado" o "corriente de alimentación de propeno reciclado". Además, la alimentación de propeno puede estar compuesta sólo de una corriente de propeno fresco. Preferiblemente, está compuesta de una mezcla de una corriente de propeno fresco y una corriente de propeno reciclado.

Preferiblemente, se mezclan de manera adecuada las corrientes individuales, antes de que ellas sean introducidas dentro del reactor. No se requiere un orden específico de mezcla. Preferiblemente, las corrientes individuales, más preferiblemente la corriente de metanol fresco, la corriente de metanol reciclado, la corriente de propeno fresco, la corriente de propeno reciclado, y la corriente de peróxido de hidrógeno, son mezcladas de una manera que no se forman sólidos. Como es empleado en este contexto específico de la presente invención, el término "sin sólidos" se relaciona con un contenido de sólidos de como máximo, preferiblemente menos de 0.2 ppm en peso basado en el peso de la totalidad de la alimentación de reacción. De acuerdo con la presente invención, además se prefiere mezclar de manera adecuada las corrientes individuales para obtener una alimentación de reacción que incluye una fase líquida. Preferiblemente, las corrientes individuales son mezcladas de manera adecuada para obtener una alimentación de reacción que consiste en por lo menos una fase líquida. Incluso más preferiblemente, las corrientes individuales son mezcladas de manera adecuada para obtener una alimentación de reacción que consiste en una fase líquida. Por eso, la presente invención está dirigida al proceso descrito arriba donde, cuando es introducida dentro del reactor, la alimentación de reacción consiste en una fase líquida.

Alimentación de propeno

Generalmente, el propeno puede ser usado en el proceso de la presente invención, en particular como corriente de propeno fresco, como corriente de propeno puro que contiene sólo cantidades menores de impurezas tales como propano o similares. Preferiblemente, la alimentación de propeno como se describió arriba contiene por lo menos 90 % en volumen, más preferiblemente por lo menos 95 % en el volumen de propeno. Así, pueden emplearse calidades de propeno denominadas comúnmente "propeno grado químico" o "propeno grado polímero". Generalmente, aparte

de propeno, el propano es el principal componente incluido en el propeno de tal calidad. La relación de volumen de propeno a propano de la corriente de alimentación de propeno usado preferiblemente de acuerdo con la presente invención, está en el rango de 99.99:0.01 a 95:5. Por esto, la presente invención está dirigida al proceso descrito arriba, donde la alimentación de propeno, en particular la corriente de alimentación de propeno fresco, contiene
5 adicionalmente propano donde la relación de volumen de propeno a propano está preferiblemente en el rango de 99.99:0.01 a 95:5. Más preferiblemente, la alimentación de propeno, en particular la corriente de alimentación de propeno fresco, contiene adicionalmente propano donde la relación de volumen de propeno a propano está en el rango de 99:1 a 95:5, más preferiblemente de 97:3 a 95:5.

10 Como se describió arriba, de acuerdo a una realización preferida de la presente invención, es posible separar en por lo menos una etapa adecuada corriente abajo, propeno que no ha reaccionado durante la reacción de producción de epóxido de la presente invención, y reciclar de manera adecuada tal propeno separado como parte de la alimentación de propeno, es decir como corriente de propeno reciclado, a la reacción de producción de epóxido de la invención. Tal etapa adecuada y preferida corriente abajo y las composiciones preferidas de tal corriente de propeno reciclado son descritas en detalle a continuación.

15 De acuerdo con una realización preferida, la alimentación de propeno usado en el proceso de la presente invención, compuesta preferiblemente de la corriente de alimentación de propeno fresco y la corriente de alimentación de propeno reciclado, están libres de cationes de potasio (K^+) y libres de fósforo (P) en forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo. Como es usado en este contexto de la presente invención, el término "libre de cationes de potasio (K^+)" se refiere a una alimentación de propeno que contiene cationes de potasio (K^+) en una
20 cantidad inferior a 1 ppm en peso, preferiblemente menor a 0.1 ppm en peso. Como es usado en este contexto de la presente invención, el término "libre de fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo" se refiere a una alimentación de propeno que contiene fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo en una cantidad inferior a 1 ppm en peso, preferiblemente inferior a 0.1 ppm en peso, basada en el peso total de la corriente de alimentación de propeno.

25 En cuanto se refiere a la relación de volumen de la alimentación de propeno fresco respecto a la corriente de propeno reciclado, no existen restricciones específicas. Las relaciones adecuadas de volumen están en el rango de 0.5 a 20, preferiblemente de 1 a 10, más preferiblemente de 2 a 5.

Alimentación de metanol

30 Generalmente, la corriente de metanol fresco puede ser usada como corriente de metanol puro, que contiene sólo cantidades menores de impurezas. Preferiblemente, la alimentación de metanol como se describió arriba es metanol grado industrial el cual, aparte de metanol, contiene usualmente sólo trazas de agua como una impureza en cantidades de 0.5 % en peso como máximo, preferiblemente 0.2 % en peso como máximo. La corriente de metanol reciclado, como se describió arriba, contiene usualmente por lo menos 95 % en peso de metanol, siendo la mayor
35 impureza agua. Esta corriente de metanol reciclado puede contener también pequeñas cantidades de impurezas orgánicas, como acetaldehído, propionaldehído, dimetoximetano, 1,1-dimetoxietano, 1,1-dimetoxipropano, acetona, 4-metil-1,3-dioxolano, 2,4-dimetil-1,3-dioxolano y metilformiato. La cantidad total de estos componentes en la corriente de metanol reciclado es usualmente como máximo 1 % en peso, preferiblemente como máximo 0.5 % en peso.

40 De acuerdo con una realización preferida, la alimentación de metanol usada en el proceso de la presente invención, compuesta preferiblemente por la corriente de alimentación de metanol fresco y la corriente de alimentación de metanol reciclado, está libre de cationes de potasio (K^+) y libre de fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo. Como es usado en este contexto de la presente invención, el término "libre de cationes de potasio (K^+)" se refiere a una alimentación de metanol que contiene cationes de potasio (K^+) en una cantidad inferior a 1 ppm, preferiblemente inferior a 0.1 ppm en peso. El término "libre de fósforo (P) en la forma de aniones de por lo
45 menos un oxiácido de fósforo", como es usado en este contexto de la presente invención, se refiere a una alimentación de metanol que contiene fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo en una cantidad inferior a 1 ppm en peso, preferiblemente inferior a 0.1 ppm en peso, basada en el peso total de la corriente de alimentación de metanol.

50 En cuanto se refiere a la relación de volumen de la corriente de metanol reciclado a la corriente de metanol fresco, no existen restricciones específicas. Las relaciones adecuadas de volumen están en el rango de 10 a 2000, preferiblemente de 50 a 1000, más preferiblemente de 100 a 500.

Alimentación de peróxido de hidrógeno

En cuanto se refiere a la alimentación de peróxido de hidrógeno, no existen restricciones específicas, con la condición de que la alimentación de la reacción que incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno, la cual es

introducida dentro del reactor, contenga cationes de potasio (K^+) en la cantidad de acuerdo con la presente invención, y además contenga fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo.

5 En particular, la alimentación de peróxido de hidrógeno puede ser preparada de acuerdo a cualquier método concebible. Es concebible obtener peróxido de hidrógeno mediante la conversión de ácido sulfúrico en ácido peroxodisulfúrico por oxidación anódica con generación simultánea de hidrógeno en el cátodo. La hidrólisis del ácido peroxodisulfúrico conduce entonces vía ácido peroxomonosulfúrico a peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico el cual es así recuperado. También es concebible la preparación de peróxido de hidrógeno a partir de los elementos. Dependiendo del método específico de preparación, la alimentación de peróxido de hidrógeno puede ser, por ejemplo, una alimentación acuosa o acuosa/metanólica de peróxido de hidrógeno. En caso de emplearse una alimentación acuosa de peróxido de hidrógeno, el contenido de la alimentación respecto a peróxido de hidrógeno está usualmente en el rango de 3 a 85 % en peso, preferiblemente de 25 a 75 % en peso, más preferiblemente de 30 a 50 % en peso, tanto como 30 a 40 % en peso o de 35 a 45 % en peso o de 40 a 50 % en peso. En caso de emplearse una alimentación acuosa/metanólica de peróxido de hidrógeno, el contenido de la alimentación respecto a peróxido de hidrógeno está usualmente en el rango de 3 a 85 % en peso, preferiblemente de 4 a 25 % en peso, más preferiblemente de 5 a 15 % en peso, y la relación de masa de peróxido de hidrógeno a agua está usualmente en por lo menos 0.4, preferiblemente en el rango de 0.4 a 17, más preferiblemente en el rango de 0.6 a 6. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se usa una alimentación acuosa de peróxido de hidrógeno.

20 Por esto, la presente invención se relaciona con el proceso descrito arriba, donde la alimentación de peróxido de hidrógeno es una alimentación acuosa o metanólica o acuosa/metanólica, preferiblemente una alimentación acuosa de peróxido de hidrógeno, que contiene peróxido de hidrógeno preferiblemente en una cantidad de 25 a 75 % en peso, más preferiblemente de 30 a 50 % en peso.

25 De acuerdo con la presente invención, se prefiere el empleo de una alimentación de peróxido de hidrógeno que es obtenida como solución cruda de peróxido de hidrógeno, mediante extracción de una mezcla que resulta de un proceso conocido como proceso de antraquinona, por medio del cual se fabrica virtualmente la totalidad de la producción mundial de peróxido de hidrógeno (ver por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 13 (1989) páginas 443-466) donde se emplea una solución de una antraquinona que contiene un grupo alquilo que tiene preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente por lo menos 5 átomos de carbono tal como 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono y donde el solvente empleado consiste usualmente en una mezcla de dos solventes diferentes. Usualmente, ésta solución de la antraquinona es denominada como la solución de trabajo. En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado en el curso del proceso de antraquinona es separado generalmente mediante extracción de la respectiva solución de trabajo después de un ciclo de hidrogenación/nueva oxidación. Dicha extracción puede ser ejecutada preferiblemente con agua esencialmente pura, y se obtiene la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno. Mientras generalmente es posible purificar adicionalmente mediante destilación la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno así obtenida, de acuerdo con la presente invención se prefiere emplear tal solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno, la cual no ha sido sometida a purificación por destilación. Además, generalmente es posible someter la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno a una etapa adicional de extracción, donde se usa un agente adecuado de extracción, preferiblemente un solvente orgánico. Más preferiblemente, el solvente orgánico usado para esta etapa de extracción adicional es el mismo solvente que es empleado en el proceso de antraquinona. Preferiblemente la extracción es realizada empleando sólo uno de los solventes en la solución de trabajo y más preferiblemente usando sólo el solvente más apolar de la solución de trabajo. En caso de que la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno sea sometida a tal etapa de extracción adicional, se obtiene una así denominada solución cruda lavada de peróxido de hidrógeno. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la solución cruda lavada de peróxido de hidrógeno es usada como alimentación de peróxido de hidrógeno. La producción de una solución cruda es descrita, por ejemplo, en la inscripción europea de patente EP 1 122 249 A1. Se remite al término "agua esencialmente pura" del parágrafo 10, página 3 de EP 1 122 249 A1, la cual es incluida como referencia.

50 Por ello, la presente invención se relaciona también con el proceso descrito arriba, donde como alimentación de peróxido de hidrógeno se emplea una solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno, obtenida mediante extracción con agua de la mezcla de reacción de un proceso de antraquinona, preferiblemente agua esencialmente pura, donde dicha solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno contiene peróxido de hidrógeno preferiblemente en una cantidad de 25 a 75 % en peso, más preferiblemente de 30 a 50 % en peso.

55 Además, la presente invención se relaciona también con un proceso descrito arriba, donde como alimentación de peróxido de hidrógeno se emplea una solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno, obtenida mediante extracción con agua de la mezcla de reacción de un proceso de antraquinona, preferiblemente agua esencialmente pura, donde dicha solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno contiene peróxido de hidrógeno preferiblemente en una cantidad de 25 a 75 % en peso, más preferiblemente de 30 a 50 % en peso, y donde, después de extracción

con agua, preferiblemente agua esencialmente pura, la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno no es sometida a una etapa de destilación y, es sometida a una etapa de extracción adicional.

5 Con objeto de suministrar una suficiente estabilidad del peróxido de hidrógeno durante la extracción con agua, preferiblemente agua esencialmente pura, usualmente se añaden agentes estabilizantes adecuados al agua utilizada, preferiblemente agua esencialmente pura. En particular, deben mencionarse ácidos inorgánicos fuertes y/o
 10 agentes que forman quelatos. De acuerdo con un proceso preferido de extracción, como agentes estabilizantes se añaden pequeñas cantidades de nitratos y/o fosfatos y pirofosfatos, respectivamente, bien sea como ácidos o sales de sodio. Estos agentes estabilizantes son añadidos usualmente en cantidades de modo que la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno contiene de 50 a 400 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 700 ppm en peso
 15 de fósforo calculado como fosfato (PO_4^{3-}), y de 50 a 400 ppm en peso de aniones nitrato, calculados en cada caso respecto al peróxido de hidrógeno presente en la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno. Los rangos preferidos son por ejemplo de 50 a 200 ppm en peso o de 50 a 100 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 500 ppm en peso o de 100 a 300 ppm en peso de fósforo, y 50 a 200 ppm en peso o 50 a 100 ppm en peso de nitrato. Generalmente, las relaciones molares de sodio respecto a fósforo calculado como fosfato es de 0.75 a 1.25 y la relación molar de fósforo calculado como fosfato respecto a nitrato es de 0.5 a 2.5. Además, es concebible que se usen otros agentes estabilizantes tales como estannitos como por ejemplo estannito de sodio (Na_2SnO_2) y/o ácidos fosfónicos orgánicos, en particular ácidos difosfónicos orgánicos como ácido etidróico.

20 Como se describió arriba, se encontró sorprendentemente que aquellas alimentaciones de reacción que contienen cationes de potasio (K^+) en una cantidad de 110 a 190 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción, y que además contienen fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiacido de fósforo, muestran efectos inesperados y ventajosos. De manera aún más preferida están las alimentaciones de reacción que contienen K^+ en una cantidad de 120 a 175 micromol, preferiblemente de 130 a 160 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción.

25 En tanto se refiere a la relación molar de K^+ respecto a P en la alimentación de reacción, no existen restricciones específicas. Sin embargo, se encontró adicionalmente que se prefiere que ésta relación molar esté en un cierto rango. Preferiblemente, en la alimentación de reacción la relación molar de K^+ respecto a P está en el rango de 0.75 a 1.0, preferiblemente de 0.8 a 0.95.

30 En particular, debido al hecho de que de acuerdo a una realización preferida, se usa una solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno, más preferiblemente una solución acuosa cruda lavada de peróxido de hidrógeno, como alimentación de peróxido de hidrógeno la cual es/fue mezclada con la alimentación de metanol y la alimentación de propeno para dar una alimentación de reacción, la presente invención se relaciona también con un proceso descrito arriba donde adicionalmente la alimentación de reacción contiene iones sodio (Na^+).

35 Preferiblemente, en la alimentación de reacción la relación molar de K^+ respecto a Na^+ es mayor que o igual a 0.1, más preferiblemente mayor que o igual a 0.2, más preferiblemente mayor que o igual a 0.5, más preferiblemente mayor que o igual a 1.0. Preferiblemente, la relación molar de K^+ respecto a Na^+ es menor que o igual a 3.0, más preferiblemente menor que o igual a 2.5, más preferiblemente mayor que o igual a 2.2, más preferiblemente mayor que o igual a 2.0.

40 De acuerdo con unas realizaciones aún más preferidas de la presente invención, en la alimentación de reacción la relación molar de K^+ respecto a Na^+ está en el rango de 1.0 a 3.0, preferiblemente de 1.2 a 1.75, más preferiblemente de 1.3 a 1.6.

De acuerdo con ello, se prefiere especialmente que en la alimentación de reacción, la relación molar de K^+ más Na^+ respecto a P esté en el rango de 1.43 a 1.53, preferiblemente de 1.44 a 1.52, más preferiblemente de 1.45 a 1.51.

45 Como se discutió arriba, es una realización preferida de la presente invención que la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno descrita arriba, más preferiblemente una solución acuosa cruda lavada de peróxido de hidrógeno sea empleada como alimentación de peróxido de hidrógeno. Tales soluciones acuosas crudas de peróxido de hidrógeno, más preferiblemente soluciones acuosas crudas lavadas de peróxido de hidrógeno tienen generalmente un contenido de K^+ inferior a 110 micromol, más preferiblemente inferior a 70 micromol, más preferiblemente menor a 30 micromol, en particular menor a 5 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de peróxido de hidrógeno.

50 Por ello, la presente invención se relaciona con un proceso descrito arriba, donde la alimentación de peróxido de hidrógeno contiene K^+ en una cantidad inferior a 110 micromol, preferiblemente inferior a 70 micromol, más preferiblemente inferior a 30 micromol, en particular inferior a 5 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de peróxido de hidrógeno.

Por ello, la presente invención se relaciona con un proceso descrito arriba, donde la alimentación de peróxido de hidrógeno contiene K^+ en una cantidad inferior a 110 micromol, preferiblemente inferior a 70 micromol, más preferiblemente inferior a 30 micromol, en particular inferior a 5 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en el peróxido de hidrógeno, y contiene además de 50 a 400 ppm en peso de cationes de sodio, de 100 a 700 ppm en peso de fósforo calculado como fosfato (PO_4^{3-}), y de 50 a 400 ppm en peso de aniones nitrato, calculados en cada caso respecto al peróxido de hidrógeno presente en la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno.

En vista de esta realización preferida de la presente invención de acuerdo a la cual como alimentación de peróxido de hidrógeno se usa una solución cruda de peróxido de hidrógeno descrita arriba, preferiblemente solución acuosa cruda lavada de peróxido de hidrógeno descrita arriba, obtenida en el proceso de antraquinona con subsiguiente extracción con agua, preferiblemente agua esencialmente pura, se encontró que en particular en vista del contenido que debe ser alcanzado de K^+ en la alimentación de reacción, es necesario incrementar de manera adecuada el contenido de K^+ , debido al hecho de que tales soluciones crudas de peróxido de hidrógeno, preferiblemente tales soluciones acuosas crudas lavadas de peróxido de hidrógeno, tienen generalmente un contenido demasiado bajo de K^+ , es decir un contenido que es generalmente inferior a 110 micromol, más preferiblemente inferior a 70 micromol, más preferiblemente inferior a 30 micromol, en particular inferior a 5 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de peróxido de hidrógeno. El incremento del contenido de K^+ es concebible a través del incremento del contenido de K^+ de la alimentación de peróxido de hidrógeno o a través del incremento del contenido de K^+ de la alimentación de metanol o a través del incremento del contenido de K^+ de la alimentación de propeno o a través del incremento del contenido de K^+ de la alimentación de peróxido de hidrógeno y la alimentación de metanol o a través del incremento del contenido de K^+ de la alimentación de metanol y la alimentación de propeno o a través del incremento del contenido de K^+ de la alimentación de peróxido de hidrógeno y la alimentación de propeno o a través del incremento del contenido de K^+ de la alimentación de peróxido de hidrógeno y la alimentación de metanol y la alimentación de propeno. De acuerdo a una realización preferida, se incrementa por lo menos el contenido de K^+ de la alimentación de metanol. De acuerdo a una realización especialmente preferida, se incrementa sólo el contenido de K^+ de la alimentación de metanol. Incluso más preferiblemente, se incrementa sólo el contenido de K^+ de la alimentación de metanol incrementando el contenido de K^+ de la corriente de metanol reciclado, como se describió arriba.

Corriente que contiene K^+

El incremento del contenido de K^+ puede ser ejecutado de acuerdo a todo método concebible. Generalmente, se prefiere añadir por lo menos una solución que contiene por lo menos una sal de potasio disuelta por lo menos parcialmente a por lo menos una de dichas alimentaciones, preferiblemente a por lo menos la alimentación de metanol, en particular sólo a la corriente de alimentación de metanol reciclado. Independientemente de la alimentación cuyo contenido de K^+ se ha incrementado, se prefiere el empleo de por lo menos una solución acuosa que contiene K^+ y además contiene por lo menos un anión adecuado. Como aniones adecuados se prefieren aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo.

Por esto, la presente invención se relaciona con un proceso descrito arriba, donde se añade por lo menos una solución que contiene K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo, a la alimentación de peróxido de hidrógeno o a la alimentación de propeno o a la alimentación de metanol o a la alimentación mezclada de dos o tres de ellos, en tal cantidad que la alimentación de reacción contiene K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo, en particular K^+ , Na^+ , y P en una forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo, en cantidades como se describió aquí arriba.

De acuerdo con la presente invención, es especialmente preferido emplear tales soluciones que contienen K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo en las cuales una relación molar de K^+ respecto a P está en el rango de 1.8 a 2.2, preferiblemente en el rango de 1.9 a 2.1. Del modo más preferible, la por lo menos una solución es una solución de hidrogenofosfato de dipotasio (K_2HPO_4), más preferiblemente una solución acuosa de hidrogenofosfato de dipotasio o una solución en metanol de hidrogenofosfato de dipotasio o una solución acuosa/metanólica de hidrogenofosfato de dipotasio, más preferiblemente una solución acuosa de hidrogenofosfato de dipotasio.

En tanto se refiere las concentraciones de la solución que contiene K^+ , preferiblemente de las soluciones que contienen K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo, más preferiblemente las soluciones que contienen hidrogenofosfato de dipotasio, más preferiblemente las soluciones acuosas de hidrogenofosfato de dipotasio, no existen restricciones específicas. Por ejemplo, la concentración puede ser elegida de acuerdo con la escala de producción del proceso de producción de epóxido donde, por ejemplo, en un proceso a escala industrial, la concentración puede ser comparativamente elevada o donde, en un proceso a escala de laboratorio la concentración puede ser comparativamente baja. El uso de concentraciones elevadas puede ser una ventaja en caso de que, por ejemplo, tengan que introducirse adicionalmente cantidades comparativamente bajas de solvente en el proceso de producción de epóxido. Tales concentraciones elevadas de, por ejemplo, hidrogenofosfato de

5 dipotasio están en el rango de por lo menos 40 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 45 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 50 % en peso, calculadas sobre la base del peso total de la solución. Sin embargo, igualmente son también adecuadas soluciones diluidas con concentraciones tan bajas como 1 % en peso, y especialmente en el caso de que la solución sea añadida a la alimentación de metanol se prefieren concentraciones en el rango de 1 a 15 % en peso, siendo más preferido en el rango de 1 a 10 % en peso y siendo incluso más preferido el rango de 1 a 5 % en peso.

10 Mientras se prefiere la adición de estas soluciones que contienen K^+ , preferiblemente K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo a la alimentación de peróxido de hidrógeno, para incrementar el contenido de K^+ de ellas, también es concebible añadir una solución adecuada en el curso del proceso que conduce a la alimentación de peróxido de hidrógeno, por ejemplo en el proceso de antraquinona y/o en la subsiguiente etapa de extracción. Si, por ejemplo, la solución acuosa cruda de peróxido de hidrógeno es sometida a una etapa de extracción adicional de la cual se obtiene una solución acuosa cruda lavada de peróxido de hidrógeno, también es concebible añadir en el curso de esta etapa de extracción adicional una solución adecuada que contiene K^+ , preferiblemente K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo.

15 Por esto, la presente invención se relaciona con un proceso continuo para la producción de óxido de propileno, que incluye la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia de un catalizador de 1-silicalita de titanio para obtener óxido de propileno, donde se introduce dentro del reactor una alimentación de reacción que incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno, donde dicha alimentación de reacción contiene cationes de potasio (K^+) en una cantidad de 110 a 190 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno
20 presente en la alimentación de reacción, y adicionalmente contiene fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo,

- donde la alimentación de reacción es obtenida de una alimentación de peróxido de hidrógeno, una alimentación de metanol, y una alimentación de propeno;

25 - donde la alimentación de peróxido de hidrógeno contiene K^+ en una cantidad inferior a 110 micromol, preferiblemente inferior a 70 micromol, más preferiblemente inferior a 30 micromol, en particular inferior a 5 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de peróxido de hidrógeno, donde dicha alimentación de peróxido de hidrógeno es preferiblemente una solución cruda de peróxido de hidrógeno obtenida en el proceso de antraquinona con subsiguiente extracción con agua, preferiblemente agua esencialmente pura o una solución cruda lavada de peróxido de hidrógeno obtenida sometiendo una solución cruda de peróxido de hidrógeno a una etapa de extracción adicional;
30

35 - donde se añade por lo menos una solución que contiene K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo, a la alimentación de peróxido de hidrógeno o a la alimentación de propeno o a la alimentación de metanol o a una alimentación mixta de dos o tres de ellos, preferiblemente a la alimentación de metanol, en una cantidad tal que la alimentación de reacción contiene K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo en cantidades como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde dicha por lo menos una solución que contiene K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo es preferiblemente una solución acuosa de hidrogenofosfato de dipotasio.

Además, se describen las siguientes realizaciones, incluyendo las combinaciones de realizaciones resultantes de las respectivas referencias anteriores:

40 1. Un proceso para la preparación de peróxido de hidrógeno, que incluye

- preparación de una mezcla de reacción a través de un proceso de antraquinona, donde el compuesto de antraquinona contiene preferiblemente un residuo alquilo que tiene de 2 a 10, más preferiblemente por lo menos 5 átomos de carbono, más preferiblemente 5 o 6 átomos de carbono;

45 - preparación de una solución cruda de peróxido de hidrógeno sometiendo la mezcla de reacción a una etapa de extracción usando como agente de extracción agua, preferiblemente agua esencialmente pura, donde dicha solución cruda de peróxido de hidrógeno tiene un contenido de K^+ inferior a 110 micromol, preferiblemente inferior a 70 micromol, más preferiblemente inferior a 30 micromol, más preferiblemente inferior a 5 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la solución de peróxido de hidrógeno;

50 - sometiendo opcionalmente la solución cruda de peróxido de hidrógeno a una etapa de extracción adicional para obtener una solución cruda lavada de peróxido de hidrógeno;

- adición de una solución que contiene K^+ , que contiene preferiblemente K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo en el cual la relación molar de K^+ respecto a P está preferiblemente en el rango de 1.8

a 2.2, más preferiblemente en el rango de 1.9 a 2.1, a la solución cruda de peróxido de hidrógeno o a la solución cruda lavada de peróxido de hidrógeno.

2. El proceso de la realización 1, donde se añade la solución que contiene K^+ , que contiene preferiblemente K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo, en una cantidad tal que el contenido de K^+ de la solución resultante de peróxido de hidrógeno está en el rango de 110 a 190 micromol, preferiblemente de 120 a 175 micromol, más preferiblemente de 130 a 160 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la solución de peróxido de hidrógeno.

3. El proceso de la realización 1 o 2, donde la solución que contiene K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo es una solución acuosa de hidrogenofosfato de dipotasio (K_2HPO_4).

10 En cuanto se refiere al contenido de la alimentación de reacción respecto a otros iones metálicos, iones de metales alcalinos diferentes a sodio y potasio, y/o iones de metales alcalinotérreos, en el contexto de la presente invención se prefiere que la cantidad total de (a) iones de metales alcalinos diferentes a K^+ y Na^+ , (b) iones de metales alcalinotérreos, y (c) otros iones metálicos presentes en la alimentación de reacción, sea de 5 micromol como máximo, preferiblemente de 3 micromol como máximo, más preferiblemente de 1 micromol como máximo, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción.

Como iones metálicos alcalinos diferentes de K^+ y Na^+ , pueden mencionarse a modo de ejemplo Li^+ , Rb^+ , o Cs^+ . Como iones metálicos alcalinotérreos, pueden mencionarse a modo de ejemplo Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Como otros iones metálicos, pueden mencionarse modo de ejemplo hierro, aluminio, estaño, paladio, cromo, níquel, manganeso, molibdeno, vanadio y cobalto.

20 Como se describió arriba, se prefiere añadir soluciones discutidas antes que contienen K^+ , preferiblemente K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo, para obtener una alimentación de reacción que contiene K^+ en una concentración de 110 a 190 micromol. La cantidad de K^+ puede ser ajustada fácilmente por una persona diestra mediante la determinación adecuada de la cantidad de potasio. En el contexto de la presente invención, se entiende que el contenido de metales es determinado mediante ICP-OES, espectroscopía de emisión óptica después de excitación en plasma de argón acoplado de modo inductivo. Se entiende que la cantidad de P es determinada mediante ICP-OES.

Reacción de producción de epóxido

30 Como se describió aquí arriba, se prefiere mezclar de manera adecuada las corrientes individuales, es decir la corriente de alimentación de metanol, la corriente de alimentación de peróxido de hidrógeno, y la corriente de alimentación de propeno, para obtener la alimentación de reacción que incluye una fase líquida. Preferiblemente, se mezclan de manera adecuada las corrientes individuales para obtener la alimentación de reacción que consiste en fases líquidas. Incluso más preferiblemente, las corrientes individuales son mezcladas de modo adecuado para obtener la alimentación de reacción que consiste en una fase líquida. Por ello, la presente invención está dirigida a un proceso descrito arriba donde la alimentación de reacción, cuando es introducida en el reactor, consiste en una fase líquida.

En la alimentación de reacción, la relación molar de propeno respecto a peróxido de hidrógeno está usualmente en el rango de 0.9 a 2.5, preferiblemente de 1.0 a 2.0, más preferiblemente de 1.05 a 1.5.

40 De acuerdo con la presente invención, ésta alimentación de reacción es introducida preferiblemente en un reactor donde se lleva a cabo la reacción de producción de epóxido en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio. Mientras es concebible generalmente el empleo de catalizador como una suspensión del mismo, se prefiere el uso de catalizador como catalizador de lecho fijo. Más preferiblemente, el catalizador de 1-silicalita de titanio contiene 1-silicalita de titanio como material catalíticamente activo incorporado dentro de una matriz porosa, preferiblemente en una matriz mesoporosa, más preferiblemente en una matriz mesoporosa de sílice. A continuación se describe en detalle un catalizador usado preferiblemente de acuerdo con la presente invención. Respecto a condiciones de reacción adicionales bajo las cuales se lleva a cabo la reacción de producción de epóxido, no existen restricciones específicas.

50 Preferiblemente, la presión bajo la cual se lleva a cabo la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio en el reactor, es elegida de manera adecuada de modo que en el reactor no está presente fase gaseosa. Más preferiblemente, la presión bajo la cual es realizada la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio en el reactor, es por lo menos 10 bar, preferiblemente por lo menos 15 bar, más preferiblemente por lo menos 20 bar y en particular en el rango de 20 a 40 bar. Generalmente, se enfría de manera adecuada la mezcla de reacción en el reactor. Preferiblemente, la mezcla de reacción en el reactor es enfriada externamente y/o

internamente de modo que la temperatura máxima de la mezcla de reacción en el reactor está en el rango de 30 a 70 °C.

5 Generalmente, de acuerdo con la presente invención la reacción de producción de epóxido puede ser llevada a cabo en por lo menos un reactor. Si se usa más de un reactor, pueden operarse dos o más reactores en serie y/o pueden operarse dos o más reactores en paralelo. Si se operan dos o más reactores en serie, la mezcla de reacción tomada de un reactor dado puede ser sometida a por lo menos un tratamiento intermedio antes de que sea alimentada al siguiente reactor. En tal tratamiento intermedio, pueden cambiarse las propiedades físicas y/o químicas de la corriente. Por ejemplo, pueden cambiarse la temperatura y/o la presión de la corriente, y/o puede cambiarse la composición química de la corriente, por ejemplo por reacción, destilación y similares.

10 Preferiblemente, de acuerdo con la presente invención la reacción de producción de epóxido es llevada a cabo por un método que incluye

15 (i) reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio en por lo menos un reactor R1, donde se introduce dentro de R1 una alimentación de reacción que incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno R1, donde dicha alimentación de reacción contiene cationes de potasio (K⁺) en una cantidad de 110 a 190 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción, y contiene además fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo;

(ii) separación de una corriente que contiene el peróxido de hidrógeno que no reaccionó, de la mezcla de reacción obtenida de (i) y removida de R1;

20 (iii) mezcla de la corriente que contiene peróxido de hidrógeno que no reaccionó con una corriente de propeno, paso de la corriente mezclada dentro de por lo menos 1 reactor R2 que contiene el catalizador de 1-silicalita de titanio y reacción del propeno con peróxido de hidrógeno en R2.

25 De acuerdo con una realización preferida, el proceso de producción de epóxido de la presente invención consiste de estas tres etapas. De acuerdo con una realización aún más preferida, ambas etapas de reacción (i) y (iii) son llevadas a cabo en el modo continuo. Las reacciones de producción de epóxido en las etapas (i) y (iii) son llevadas a cabo preferiblemente en modo de lecho fijo.

30 En el proceso de la invención, es posible usar el mismo o diferentes tipos de reactores en las etapas (i) y (iii). Así, es posible llevar a cabo una de las etapas de reacción en un reactor isotérmico o adiabático y la otra etapa de reacción, independientemente de ella, en un reactor isotérmico o adiabático. Como es usado a este respecto, el término "reactor" incluye, como se describió arriba, un reactor individual, una cascada de por lo menos dos reactores colocados de modo serial, por lo menos dos reactores que son operados en paralelo, o una multitud de reactores donde por lo menos dos reactores son acoplados de modo serial y donde por lo menos dos reactores son operados en paralelo. De acuerdo a una realización preferida, la etapa (i) de la presente invención es llevada a cabo en por lo menos dos reactores R1 que son operados en paralelo, y la etapa (iii) de la presente invención es llevada a cabo en un reactor individual R2.

35 Cada uno de los reactores descritos arriba, especialmente los reactores de acuerdo con la realización preferida, pueden ser operados en modo de operación de flujo descendente o de flujo ascendente.

40 En el caso de que los reactores sean operados en modo de flujo descendente, se prefiere usar reactores de lecho fijo que son reactores tubulares, multi-tubulares o multi-placa, equipados preferiblemente con por lo menos una chaqueta de enfriamiento. En este caso, la reacción de producción de epóxido es llevada a cabo a una temperatura de 30 a 80 °C, y el perfil de temperatura en los reactores es mantenido en un nivel de modo que la temperatura del medio de enfriamiento en las chaquetas de enfriamiento es de por lo menos 40 °C y la temperatura máxima en el lecho del catalizador es 60 °C. En el caso de operación de flujo descendente de los reactores, es posible elegir las condiciones de reacción tales como temperatura, presión, tasa de alimentación y cantidades relativas de materiales de partida, de modo que la reacción es llevada a cabo en una fase individual, más preferiblemente en una fase individual líquida, o en un sistema de varias fases que incluye, por ejemplo 2 o 3 fases. En cuanto al modo de operación de flujo descendente, se prefiere especialmente conducir la reacción de producción de epóxido en una mezcla de reacción de varias fases que incluye una fase líquida acuosa rica en peróxido de hidrógeno que contiene metanol y una fase líquida orgánica rica en olefina, preferiblemente una fase rica en propeno.

50 En el caso de que los reactores sean operados en modo de flujo ascendente, se prefiere usar por lo menos dos reactores de lecho fijo R1 en la etapa (i) y por lo menos un reactor R2, preferiblemente exactamente un reactor R2 en la etapa (iii). De acuerdo con una realización aún adicional, los por lo menos dos reactores R1 empleados en la etapa (i) son conectados de modo serial u operados en paralelo, más preferiblemente operados en paralelo. Generalmente, es necesario equipar por lo menos uno de los reactores empleados en la etapa (i) y/o etapa (iii) con un medio de enfriamiento tal como una chaqueta de enfriamiento. De modo especial preferiblemente, los por lo

menos dos reactores R1 que son empleados en la etapa (i) están conectados en paralelo y pueden ser operados de modo alternado. En el caso de que los reactores sean operados en modo de flujo ascendente, los dos o más reactores R1 conectados en paralelo en la etapa (i) son de modo particularmente preferido reactores de tubo, reactores de varios tubos o reactores de multi-placas, más preferiblemente reactores de varios tubos y de modo especial preferiblemente reactores de concha-y-tubo que incluyen una multitud de tubos tales como de 1 a 20 000, preferiblemente de 10 a 10 000, más preferiblemente de 100 a 8000, más preferiblemente de 1000 a 7000 y de modo particular preferiblemente de 3000 a 6000 tubos. Para regenerar el catalizador de 1-silicalita de titanio usado para la reacción de producción de epóxido, es posible retirar de operación por lo menos uno de los reactores conectados en paralelo en la etapa (i) para la respectiva etapa de reacción, y regenerar el catalizador presente en este reactor, donde por lo menos un reactor R1 está siempre disponible para la reacción del material de partida o materiales de partida en cualquier etapa durante el curso del proceso continuo.

Como medio de enfriamiento empleado para enfriar la mezcla de reacción en los reactores arriba mencionados equipados con chaquetas de enfriamiento, no hay restricciones específicas. Se prefieren especialmente los aceites, alcoholes, sales líquidas o agua, tal como agua de río, agua salobre y/o agua de mar, las cuales pueden ser tomadas en las cada caso, por ejemplo, preferiblemente de un río y/o lago y/o mar cercano a la planta química en la cual se usan el reactor de la invención y el proceso de la invención y, después de cualquier remoción necesaria adecuada de material suspendido mediante filtración y/o sedimentación, ser usadas directamente para enfriar los reactores sin tratamiento adicional. El agua de enfriamiento secundario que es conducida preferiblemente alrededor de un circuito cerrado es particularmente útil para propósitos de enfriamiento. Generalmente ésta agua de enfriamiento secundario es esencialmente agua desionizada o agua desmineralizada a la cual preferiblemente se ha añadido por lo menos un agente contra la incrustación. Más preferiblemente, ésta agua de enfriamiento secundario circula entre el reactor y, por ejemplo, una torre de enfriamiento. De modo similar se da preferencia a una agua de enfriamiento secundario que es, por ejemplo, enfriada en contracorriente en por lo menos un intercambiador de calor en contracorriente mediante, por ejemplo, agua de río, agua salobre y/o agua de mar.

En la etapa (iii), se da particular preferencia al empleo de un reactor de eje operado de modo continuo, y de modo particular preferiblemente un reactor de eje adiabático operado de modo continuo.

Por ello, la presente invención se relaciona también con un proceso como se describió arriba donde en la etapa (i), se emplean por lo menos dos reactores de concha-y-tubo R1 donde cada uno tiene de 1 a 20,000 tubos internos y es operado continuamente en modo de flujo ascendente, donde dicho reactores R1 son operados en paralelo, y donde en la etapa (iii) se emplea un reactor adiabático de eje R2 en modo de flujo ascendente. De modo aún más preferido, la reacción en por lo menos uno de estos reactores, más preferiblemente en los por lo menos dos reactores R1 de la etapa (i) y aún más preferiblemente en todos los reactores R1 y R2 usados en las etapas (i) y (iii) es conducida de modo que en el respectivo reactor no está presente fase gaseosa y preferiblemente está presente una fase líquida individual.

La presión utilizada en los reactores R1 y R2 es generalmente de por lo menos 10 bar, preferiblemente por lo menos 15 bar, más preferiblemente por lo menos 20 bar y en particular en el rango de 20 a 40 bar. La temperatura del medio de enfriamiento, preferiblemente el agua de enfriamiento usada para enfriar la mezcla de reacción en el reactor o reactores R1 está en el rango de preferiblemente de 20 a 70 °C, más preferiblemente de 25 a 65 °C y de modo particular preferiblemente de 30 a 60 °C. La máxima diferencia entre la temperatura del medio de enfriamiento, antes del enfriamiento y la máxima temperatura en el catalizador de lecho fijo es preferiblemente como máximo 25 K, más preferiblemente menos de 25 K, más preferiblemente como máximo 12 K, más preferiblemente menos de 12 K.

De acuerdo con la realización preferida de la invención según la cual el reactor o los reactores R1 en la etapa (i) son reactores de lecho fijo, la mezcla de producto obtenida de ellos consiste esencialmente en óxido de propileno, propileno que no reaccionó, metanol, agua, y peróxido de hidrógeno.

De acuerdo a una realización más preferida de la presente invención, la conversión de peróxido de hidrógeno en R1 está preferiblemente en el rango de 85 a 95 %, más preferiblemente en el rango de 87 a 93 % tal como en el rango de 87 a 90 % o de 88 a 91 % o de 89 a 92 % o de 90 a 93 %.

De acuerdo a una realización preferida, la mezcla de producto obtenida en la etapa (i) tiene un contenido de metanol en el rango de 55 a 75 % en peso, de modo especial preferiblemente de 60 a 70 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de producto, un contenido de agua en el rango de 5 a 25 % en peso, de modo especial preferiblemente de 10 a 20 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de producto, un contenido de óxido de propileno en el rango de 5 a 20 % en peso, de modo especial preferiblemente de 8 a 15 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de producto, y un contenido de propileno en el rango de 1 a 10 % en peso, de modo especial preferiblemente de 1 a 5 % en peso, basado en peso total de la mezcla de producto.

La temperatura de la mezcla de producto obtenida en la etapa (i) está preferiblemente en el rango de 30 a 70 °C. Antes de ser alimentada a la columna de destilación de (b), preferiblemente se ajusta la temperatura de la mezcla de

producto en por lo menos un intercambiador de calor hasta una temperatura en el rango de 50 a 80 °C, más preferiblemente de 60 a 70 °C.

5 De acuerdo con la etapa (ii), el peróxido de hidrógeno que no reaccionó presente en la mezcla de reacción obtenida de la etapa (i) y removida de R1, es separado de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (i). Esta separación es llevada a cabo preferiblemente por destilación empleando por lo menos una, preferiblemente exactamente una columna de destilación K1. La mezcla de reacción obtenida en el por lo menos un reactor, preferiblemente en los por lo menos dos reactores R1 usados en la etapa (i), que incluye óxido de propileno, metanol, agua y peróxido de hidrógeno que no reaccionó, y que incluye además propeno que no reaccionó, es introducida en la columna de destilación K1.

10 La columna de destilación K1 configurada como una columna de destilación convencional es operada preferiblemente a una presión de cabeza 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, tal como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar. De acuerdo con una realización especialmente preferida, la columna de destilación K1 tiene de 5 a 60, preferiblemente de 10 a 50 y de modo especial preferiblemente de 15 a 40 platos teóricos. En la cabeza de la columna de destilación K1 de la etapa (ii), se obtiene una corriente que consiste esencialmente en óxido de propileno, metanol y propeno, que tiene un contenido de agua no superior a 0.5 % en peso, preferiblemente no superior a 0.4 % en peso y aún más preferiblemente no superior a 0.3 % en peso, y que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno no superior a 100 ppm, preferiblemente no superior a 20 ppm y aún más preferiblemente no superior a 10 ppm, basado en cada caso en el peso total de la mezcla obtenida en la cabeza de la columna. En el fondo de la columna de destilación K1 de la etapa (ii), se obtiene preferiblemente una corriente que consiste esencialmente en metanol, agua y peróxido de hidrógeno, que tiene un contenido de propeno no superior a 50 ppm, preferiblemente no superior a 10 ppm y aún más preferiblemente no superior a 5 ppm, y que tiene un contenido de óxido de propileno no superior a 50 ppm, preferiblemente no superior a 20 ppm y aún más preferiblemente no superior a 10 ppm, basado en cada caso en el peso total de la mezcla obtenida en el fondo de la columna.

25 De acuerdo con una realización preferida, la columna de destilación K1 usada en la etapa (ii) es configurada como columna de pared divisoria que tiene por lo menos una salida lateral, preferiblemente una salida lateral. Preferiblemente, la columna de pared divisoria tiene preferiblemente de 20 a 60, más preferiblemente de 30 a 50 platos teóricos. El área combinada superior de la parte de ingreso y salida de la columna de pared divisoria tiene preferiblemente de 5 a 50 %, más preferiblemente de 15 a 30 %, del número total de platos teóricos de la columna, la sección de enriquecimiento en la parte de ingreso tiene preferiblemente de 5 a 50 %, más preferiblemente de 15 a 30 %, la sección de depuración con vapor de la parte de ingreso tiene preferiblemente de 15 a 70 %, más preferiblemente de 20 a 60 %, la sección de depuración con vapor 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 el área combinada inferior de la parte de ingreso y salida de la columna tiene preferiblemente de 5 a 50 %, más preferiblemente de 15 a 30 %, en cada caso del número total de platos teóricos de la columna. De la misma manera, es ventajoso que la entrada a través de la cual la mezcla de producto obtenida en (a) es alimentada dentro de la columna y la salida lateral a través de la cual es retirada como producto de ebullición intermedia una parte del metanol, preferiblemente de 0 a 50 %, más preferiblemente de 1 a 40 %, aún más preferiblemente de 5 a 30 % y especialmente preferiblemente de 10 a 25 % del metanol, aún más preferiblemente alimentado directamente de regreso a la etapa (i), estén dispuestas a diferentes alturas de la columna respecto a la posición de los platos teóricos. La entrada es localizada preferiblemente en una posición que está de 1 a 25, más preferiblemente de 5 a 15 platos teóricos por encima o por debajo de la salida lateral.

45 La columna de pared divisoria utilizada preferiblemente en el proceso de la presente invención está configurada preferiblemente bien sea como una columna empacada que contiene empaquetado aleatorio o empaquetado ordenado o como una columna de bandeja. Por ejemplo, es posible emplear metal en lámina o empaquetado de malla que tiene un área de superficie específica de 100 a 1000 m²/m³, preferiblemente de aproximadamente 250 a 750 m²/m³, como empaquetado ordenado. Tal empaquetado suministra una elevada eficiencia de separación combinada con una baja caída de presión por plato teórico. En la configuración de la columna mencionada arriba, el área de la columna dividida por la pared divisoria, que consiste en la sección de enriquecimiento de la parte de entrada, la sección de depuración con vapor de la parte de salida, la sección de depuración con vapor de la parte de entrada y la sección de enriquecimiento de la parte de salida, o partes de ellas es/son suministradas con empaquetado ordenado o empaquetado aleatorio. En estas áreas, la pared divisoria puede estar aislada térmicamente. El diferencial de presión sobre la columna de pared divisoria puede ser utilizado como parámetro regulador para el poder de calentamiento.

55 La destilación en la columna de pared divisoria K1 es llevada a cabo de manera ventajosa a una presión en la cabeza de 1 a 10 bar, preferiblemente de 1 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 3 bar y aún 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 es llevada a cabo preferiblemente a un rango de temperatura de 65 a 100 °C, más preferiblemente de 70 a 85 °C. La temperatura de destilación es medida en el fondo de la columna. En la cabeza de la columna de destilación K1 de la etapa (ii),

configurada como columna de pared divisoria, se obtiene una corriente que consiste esencialmente en óxido de propileno, metanol y propeno, que tiene un contenido de agua no superior a 500 ppm, preferiblemente no superior a 400 ppm, y aún más preferiblemente no superior a 300 ppm, y que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno no superior a 50 ppm, preferiblemente no superior a 20 ppm y aún más preferiblemente no superior a 10 ppm, basado en cada caso en el peso total de la mezcla obtenida en la cabeza de la columna. Además, la corriente obtenida en la cabeza tiene un contenido de propeno de 15 a 35 % en peso, preferiblemente de 20 a 30 % en peso y aún más preferiblemente de 20 a 25 % en peso, un contenido de óxido de propileno de 50 a 80 % en peso, preferiblemente de 55 a 75 % en peso y de modo especial preferiblemente de 60 a 70 % en peso, y un contenido de metanol de 5 a 20 % en peso, más preferiblemente de 7.5 a 17.5 % en peso y de modo especial preferiblemente de 10 a 15 % en peso, basado en cada caso en el peso total de la corriente de cabeza. En la salida lateral de la columna de destilación de pared divisoria K1, se obtiene una corriente que consiste esencialmente en metanol y agua, que tiene un contenido de metanol de por lo menos 95 % en peso, preferiblemente por lo menos 96 % en peso y aún más preferiblemente por lo menos 97 % en peso, y tiene un contenido de agua no superior a 5 % en peso, preferiblemente no superior a 3.5 % en peso y aún más preferiblemente no superior a 2 % en peso, basado en cada caso en el peso total de la mezcla obtenida en la salida lateral de la columna. En el fondo de la columna de destilación K1 de pared divisoria, se obtiene una corriente que consiste esencialmente en metanol, agua y peróxido de hidrógeno que no reaccionó, que tiene un contenido de propeno no superior a 50 ppm, preferiblemente no superior a 10 ppm y aún más preferiblemente no superior a 5 ppm, y que tiene un contenido de óxido de propileno no superior a 50 ppm, preferiblemente no superior a 20 ppm y aún más preferiblemente no superior a 10 ppm, basado en cada caso en el peso total de la mezcla obtenida en el fondo de la columna.

Por lo menos parte de la corriente tomada del lado de la columna de pared K1 puede ser reciclado como solvente hacia la etapa (i) del proceso de la invención. Preferiblemente, por lo menos 90 %, más preferiblemente por lo menos 95 % de la corriente tomada de la salida lateral es reciclado hacia la etapa (i). De acuerdo con la presente invención, el calentamiento de la corriente de producto obtenida en la etapa (i) es llevado a cabo empleando, por lo menos parcialmente, la corriente de fondos de la columna de destilación K1 de la etapa (ii). Preferiblemente, de 50 a 100 %, más preferiblemente de 80 a 100 % y de modo especial preferiblemente de 90 a 100 % de la corriente de fondos obtenida en la columna de destilación K1 usada en (ii) es usado para calentar la corriente de producto obtenida en (a) de una temperatura en el rango de 45 a 55 °C a una temperatura en el rango de 65 a 70 °C.

La corriente de fondos tomada de la columna de destilación K1, preferiblemente columna de destilación K1 de pared divisoria, que consiste esencialmente en metanol, agua y peróxido de hidrógeno que no reaccionaron, es entonces alimentada al reactor R2 de la etapa (iii). Preferiblemente, la corriente de fondos es enfriada antes de ser introducida en el reactor vía, por ejemplo, enfriamiento de una etapa o enfriamiento de dos etapas más preferiblemente a una temperatura de 20 a 40 °C, aún más preferiblemente a una temperatura de 30 a 40 °C. Aún más preferiblemente, se añade adicionalmente propeno fresco directamente al reactor R2 de la etapa (iii) o a la corriente de fondos obtenida de K1 de la etapa (ii), antes de introducirla al reactor R2 de la etapa (iii).

La selectividad del proceso total con las etapas (i) a (iii) respecto a peróxido de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 78 a 99 %, más preferiblemente en el rango de 88 a 97 % y de modo particular preferiblemente en el rango de 90 a 96 %. La conversión total de peróxido de hidrógeno es preferiblemente de por lo menos 99.5 %, más preferiblemente por lo menos 99.6 %, más preferiblemente por lo menos 99.7 % y de modo particular preferiblemente por lo menos 99.8 %.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa (iii) tiene preferiblemente un contenido de metanol de 50 a 90 % en peso, más preferiblemente de 60 a 85 % en peso y de modo especial preferiblemente de 70 a 80 % en peso, basado 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 de modo especial preferiblemente de 15 a 25 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de óxido de propileno está preferiblemente en el rango de 1 a 5 % en peso, más preferiblemente de 1 a 4 % en peso y de modo especial preferiblemente de 1 a 3 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción. El contenido de propileno está preferiblemente en el rango de 0 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0 a 3 % en peso y de modo especial preferiblemente de 0 a 1 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

Como ya se mencionó arriba, se encontró que las selectividades de sub-productos son extremadamente bajas en el caso de que la alimentación de reacción tenga la composición de acuerdo con la invención. En particular, la selectividad total respecto a la suma de 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol y oxígeno es preferiblemente como máximo de 8.5 %, más preferiblemente como máximo 8.0 %, basada en peróxido de hidrógeno.

Por ello, la presente invención se relaciona también con un proceso descrito arriba, donde la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio es llevada a cabo por un método que incluye

- (i) reacción del propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio en por lo menos un reactor R1 el cual es operado preferiblemente en modo isotérmico, donde se introduce dentro de R1 una alimentación de reacción que incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno, donde dicha alimentación de reacción contiene cationes de potasio (K^+) en una cantidad de 110 a 190 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción, y además contiene fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo;
- (ii) separación de una corriente que contiene peróxido de hidrógeno que no reaccionó, de la mezcla de reacción obtenida en (i) y removida de R1, donde dicha separación es llevada a cabo preferiblemente mediante destilación en por lo menos 1, preferiblemente 1 columna de destilación K1, más preferiblemente 1 columna de destilación K1 de pared divisoria;
- (iii) mezcla de la corriente que contiene peróxido de hidrógeno que no reaccionó con una corriente de propeno, paso de la corriente mixta dentro de por lo menos 1, preferiblemente 1 reactor R2, más preferiblemente 1 reactor de eje R2, que contiene el catalizador 1-silicalita de titanio y es operado preferiblemente en modo adiabático, y reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en R2,
- donde la conversión de peróxido de hidrógeno en R1 está preferiblemente en el rango de 85 a 95 %, más preferiblemente en el rango de 87 a 93 %, y
- donde la conversión total de peróxido de hidrógeno después de R2 esta preferiblemente en por lo menos 99.5 %, más preferiblemente por lo menos 99.6 %, más preferiblemente por lo menos 99.7 % y de modo particular preferiblemente por lo menos 99.8 %;
- y donde, de acuerdo con una realización aún más preferida, la selectividad total respecto a la suma de 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol y oxígeno es preferiblemente como máximo 8.5 %, más preferiblemente como máximo 8.0 %, basada en el peróxido de hidrógeno.

Catalizador de 1-silicalita de titanio

- De acuerdo con la presente invención, se emplea un catalizador de 1-silicalita de titanio, preferiblemente un catalizador de lecho fijo de 1-silicalita de titanio para la producción de epóxido de propeno con peróxido de hidrógeno en metanol como solvente. La 1-silicalita de titanio es una zeolita microporosa de estructura tipo MFI, la cual no contiene aluminio y en la cual el Si(IV) en la red de silicato es reemplazado parcialmente por titanio como Ti(IV). Como se usa en el contexto de la presente invención, el término "microporos" se relaciona con poros que tienen un tamaño menor a 2 nm, determinado de acuerdo con DIN 66134.
- La zeolita de 1-silicalita de titanio del catalizador usado en las etapas (i) y (iii) puede ser preparada en principio por cualquier método concebible. Típicamente, la síntesis de la por lo menos una zeolita de titanio, de acuerdo con la presente invención, es llevada a cabo en sistemas hidrotérmicos que involucra la combinación de una fuente activa de óxido de silicio y una fuente de titanio tal como óxido de titanio, con por lo menos un compuesto patrón capaz de formar la zeolita de titanio deseada en una suspensión acuosa, como por ejemplo en una suspensión básica. Típicamente, se emplean patrones orgánicos. Preferiblemente, la síntesis es llevada a cabo temperaturas elevadas, por ejemplo temperaturas en el rango de a 150 a 200 °C, preferiblemente de 160 a 180 °C.
- En principio, como fuente de óxido de silicio puede usarse cualquier compuesto adecuado. Las fuentes típicas de óxido de silicio (SiO_2) incluyen silicatos, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, sílice pirógena, tetraalcoxisilanos, hidróxidos de silicio, sílice precipitada y arcillas. Pueden emplearse tanto el denominado dióxido de silicio "de proceso húmedo" como el denominado dióxido de silicio "de proceso seco". En estos casos, el dióxido de silicio es de modo particular preferiblemente amorfo, donde el tamaño de las partículas de dióxido de silicio está, por ejemplo en el rango de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de dióxido de silicio está por ejemplo, en el rango de 50 a 500 m^2/g . El dióxido de silicio coloidal es, entre otras cosas, disponible comercialmente como Ludox®, Syton®, Nalco®, o Snowtex®. El dióxido de silicio de "proceso húmedo" está, entre otras cosas, comercialmente disponible como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. El dióxido de silicio de "proceso seco" es disponible comercialmente, entre otras cosas, como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Así mismo, está dentro del alcance de la presente invención, el uso de un compuesto precursor del dióxido de silicio, como fuente de óxido de silicio. Por ejemplo, pueden mencionarse como compuesto precursor tetraalcoxisilanos, tales como por ejemplo, tetraetoxisilano o tetrapropoxisilano.
- Como patrón, puede usarse cualquier patrón adecuado para suministrar la estructura zeolítica MFI adecuada. En particular, se emplea hidróxido de tetrapropilamonio, más preferiblemente hidróxido de tetra-n-propilamonio. En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, el por lo menos un agente formador de poros es removido mediante calcinación en una etapa posterior, como se describe abajo.

Típicamente, la síntesis de la 1-silicalita de titanio es llevada a cabo en modo de lote en un autoclave, de modo que la suspensión de reacción es sometida a una presión autógena por un número de horas o algunos días hasta que se obtiene la zeolita 1-silicalita de titanio. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, generalmente la síntesis ocurre a elevadas temperaturas donde las temperaturas durante el paso de cristalización hidrotérmica están típicamente en el rango de 150 a 200 °C, preferiblemente en el rango de 160 a 180 °C. Usualmente, la reacción es llevada a cabo por un tiempo en el rango de unas horas a varios días, preferiblemente por un tiempo en el rango de 12 h a 48 h, más preferiblemente de 20 a 30 h. Además, es concebible añadir cristales semilla a los lotes de síntesis.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la 1-silicalita de titanio cristalina obtenida es separada de la suspensión de reacción, es decir del licor madre, opcionalmente es lavada y secada.

Pueden emplearse todos los métodos conocidos para la separación de la 1-silicalita de titanio cristalina de la suspensión. Entre otras cosas, debería mencionarse métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación.

En el caso de que se obtenga 1-silicalita de titanio cristalina, se lava, donde dicho paso de lavado puede ser llevado a cabo empleando cualquier sustancia adecuada de lavado, tal como por ejemplo, agua, alcoholes, tales como por ejemplo metanol, etanol, o metanol y propanol, o etanol y propanol, o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y por lo menos un alcohol, tal como por ejemplo, agua y etanol o agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y metanol y etanol, o agua y metanol y propanol, o agua y etanol y propanol o agua y etanol y metanol y propanol. Como sustancias de lavado se usan agua o una mezcla de agua y por lo menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol.

El secado de la 1-silicalita de titanio cristalina es efectuado a temperaturas, en general, en el rango de 80 a 160 °C, preferiblemente de 90 a 145 °C, de modo particular preferiblemente de 100 a 130 °C.

El lugar de los métodos de separación mencionados arriba, tales como entre otras cosas, métodos de filtración, ultra- filtración, diafiltración y centrifugación, de acuerdo con una realización alterna, la suspensión puede ser sometida también a métodos de atomización, como por ejemplo granulación por atomización y secado por atomización.

Si la separación de la 1-silicalita de titanio cristalina es llevada a cabo por medio de un método de atomización, los pasos de separación y secado pueden ser combinados en uno solo. En tal caso, puede emplearse tanto la suspensión de reacción como tal o una suspensión concentrada de reacción. Adicionalmente, es posible agregar a la suspensión un aditivo adecuado como por ejemplo por lo menos un agente ligante adecuado y/o por lo menos un agente formador de poro - bien sea a la suspensión de reacción como tal o a la suspensión concentrada - previamente al secado por atomización o a la granulación por atomización. Abajo se describen en detalle agentes ligantes adecuados. Como agentes formadores de poros pueden usarse todos los agentes formadores de poros descritos arriba. En el caso de que la suspensión sea secada por atomización, el agente formador de poros -si es añadido - puede ser adicionado de dos formas. Primero el agente formador de poros puede ser adicionado a la mezcla de reacción antes de un secado por atomización. Sin embargo, también es posible añadir una porción del agente formador de poros a la mezcla de reacción antes de un secado por atomización, donde el agente formador de poros restante es añadido al material secado por atomización.

En el caso de que la suspensión sea concentrada primero para aumentar el contenido de la 1-silicalita de titanio en la suspensión, puede lograrse la concentración por ejemplo mediante evaporación, como por ejemplo evaporación bajo presión reducida, o mediante filtración de flujo cruzado. Similarmente, la suspensión puede ser concentrada mediante separación de la misma en dos fracciones, donde el sólido contenido en una de las dos fracciones es separado por métodos de filtración, diafiltración, ultrafiltración o centrifugación y es suspendido después de un paso de lavado opcional y/o paso de secado, en la otra fracción de la suspensión. La suspensión concentrada así obtenida puede entonces ser sometida a métodos de atomización, como por ejemplo granulación por atomización y secado por atomización.

De acuerdo con una realización alterna, la concentración es lograda mediante separación de la por lo menos una zeolita de titanio de la suspensión, y nueva suspensión de la zeolita de titanio, opcionalmente junto con por lo menos un aditivo adecuado como ya se describió arriba, donde la zeolita de titanio puede ser sometida a por lo menos un paso de lavado y/o por lo menos un paso de secado previo a la nueva suspensión. La zeolita de titanio suspendida nuevamente puede entonces ser empleada para métodos de atomización, preferiblemente para secado por atomización.

El secado por atomización es un método directo para secar pastas, suspensiones o soluciones mediante alimentación de una pasta de líquido-sólido, suspensión o solución bien dispersas, que con frecuencia contiene adicionalmente un agente ligante, a un atomizador y de modo subsiguiente secado instantáneo en una corriente de

aire caliente. El atomizador puede ser de varios diferentes tipos. El más común es atomización con rueda que usa la elevada velocidad de rotación de un volante o un disco para romper la pasta en gotas, que salen girando del volante hacia una cámara y son secadas instantáneamente antes de golpear las paredes de la cámara. La atomización puede ser también lograda mediante toberas individuales de líquido, que se basa en la presión hidrostática para forzar la pasta a través de una pequeña tobera. También se emplean toberas multi-fluido, donde se usa la presión del gas para forzar la pasta a través de la tobera. El material atomizado obtenido usando métodos de secado por atomización y granulación por atomización, como por ejemplo secado en lecho fluido, puede contener esferas sólidas y/o huecas y puede consistir sustancialmente en tales esferas, las cuales tienen por ejemplo, un diámetro en el rango de 5 a 500 μm o 5 a 300 μm . Pueden usarse tobera del componente individual o componente múltiple. También es concebible el uso de un atomizador rotativo. Las posibles temperaturas de entrada para el gas usado como vehículo están, por ejemplo, en el rango de 200 a 600 °C, preferiblemente en el rango de 300 a 500 °C. La temperatura de salida del gas vehículo está, por ejemplo, en el rango de 50 a 200 °C. Pueden mencionarse como gases vehículo el aire, aire pobre o mezclas oxígeno-nitrógeno con un contenido de oxígeno de hasta 10 % en volumen, preferiblemente de hasta 5 % en volumen, más preferiblemente menor a 5 % en volumen, como por ejemplo de hasta 2 % en volumen. Los métodos de atomización pueden ser llevados a cabo en flujo de contracorriente o en flujo de co-corriente.

Preferiblemente, la 1-silicalita de titanio es separada de la suspensión de reacción mediante filtración o centrifugación convencionales, es opcionalmente secada y/o calcinada, suspendida nuevamente preferiblemente en una mezcla, preferiblemente una mezcla acuosa de por lo menos un material ligante y/o un agente formador de poros. La suspensión resultante es entonces sometida preferiblemente a un secado por atomización o a una granulación por atomización. El material atomizado obtenido puede ser sometido a un paso adicional de lavado, donde dicho paso de lavado es llevado a cabo como se describió arriba. El material atomizado opcionalmente lavado es entonces secado y calcinado donde el secado y la calcinación son llevados a cabo preferiblemente como se describió arriba.

De acuerdo con una realización alterna, la cristalización de la 1-silicalita de titanio es realizada no antes de que la suspensión descrita arriba haya sido secada por atomización. Por eso, primero se forma una suspensión que incluye la fuente de óxido de silicio, preferiblemente dióxido de silicio, la fuente de óxido de titanio, y el compuesto patrón capaz de formar la 1-silicalita de titanio. Entonces se seca por atomización la suspensión, donde a continuación a la 1-silicalita de titanio secada por atomización se añade opcionalmente el agente formador de poros adicional.

La 1-silicalita de titanio secada por atomización obtenida de acuerdo con el proceso arriba mencionado puede ser, opcionalmente, sometida a por lo menos un proceso de lavado. Si se lleva a cabo por lo menos un proceso de lavado, preferiblemente sigue por lo menos un paso de secado y/o por lo menos un paso de calcinación.

La 1-silicalita de titanio, obtenida opcionalmente por métodos de atomización puede ser además sometida a por lo menos un paso de calcinación, el cual es llevado a cabo de acuerdo con una realización preferida de la invención a continuación del paso del secado, o en lugar del paso de secado. El por lo menos un paso de calcinación es llevado a cabo a temperaturas en general en el rango de 350-750 °C, preferiblemente de 400-700 °C, de modo particular preferiblemente de 450-650 °C.

La calcinación de la 1-silicalita de titanio puede ser efectuada bajo cualquier atmósfera de gas adecuado, donde se prefieren aire y/o aire pobre. Además, la calcinación es llevada a cabo preferiblemente en una mufla, cono rotativo y/o un horno de banda de calcinación, donde la calcinación es llevada a cabo generalmente por una hora o más, por ejemplo por un tiempo en el rango de 1 a 24 o de 4 a 12 horas. En el proceso de acuerdo con la presente invención, es posible por ejemplo calcinar la 1-silicalita de titanio una vez, dos veces o más frecuentemente por en cada caso por lo menos una hora, por ejemplo en cada caso de 4 h a 12 h, preferiblemente de 4 h a 8 h, donde es posible mantener constante la temperatura durante el paso de calcinación o cambiar continua o discontinuamente las temperaturas. Si la calcinación es efectuada dos o más veces, las temperaturas de calcinación en los casos individuales pueden ser diferentes o idénticas.

Así, una realización preferida de la presente invención se relaciona con un proceso como se describió arriba, donde la 1-silicalita de titanio separada de la suspensión, por ejemplo por filtración o secado por atomización, es lavada con una sustancia adecuada de lavado, y a continuación sometida a por lo menos un paso de secado. El secado es realizado a temperaturas, en general, en el rango de 80 a 160 °C, preferiblemente de 90 a 145 °C, de modo particular preferiblemente de 100 a 130 °C. Más preferiblemente, después del secado se ejecuta un paso de calcinación. El paso es llevado a cabo a temperaturas en general en el rango de 350-750 °C, preferiblemente de 400-700 °C, de modo particular preferiblemente de 450-650 °C.

La 1-silicalita de titanio, preparada como se describió arriba, puede ser generalmente empleada directamente como catalizador en las etapas (i) y (iii). Sin embargo, es especialmente preferido usar un catalizador de lecho fijo en ambas etapas (i) y (iii), es decir no emplear el material zeolítico cristalino per se como catalizador, sino el material cristalino procesado para dar un producto moldeado que incluye la 1-silicalita de titanio. Así, de acuerdo con una

realización preferida, como catalizador se emplea un material moldeado que incluye 1-silicalita de titanio, como se describió arriba.

En general, en caso de emplear como catalizador un material moldeado, dicho catalizador puede incluir todos los otros compuestos concebibles adicionalmente a la 1-silicalita de titanio de acuerdo con la invención, por ejemplo, entre otras cosas, por lo menos un agente ligante y/o por lo menos un agente formador de poros. Además, el catalizador puede incluir por lo menos un agente formador de pasta en lugar del por lo menos un agente ligante y/o el por lo menos un agente formador de poros o adicionalmente al por lo menos un agente ligante y/o el por lo menos un agente formador de poros.

Como agente ligante son adecuados todos los compuestos que suministran adhesión y/o cohesión entre la 1-silicalita de titanio que va a ser formada, lo cual va más allá de la fisiorción que puede estar presente sin un agente ligante. Son ejemplos de tales agentes ligantes los óxidos metálicos tales como, por ejemplo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos compuestos. Como agentes ligantes de Al_2O_3 se prefieren de modo particular minerales de arcilla y alúminas de ocurrencia natural o producidas por vía sintética, tales como por ejemplo alúmina alfa, beta, gamma, delta, eta, kappa, chi o theta y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos tales como por ejemplo, gibsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcóxialuminatos, tales como por ejemplo, triisopropilato de aluminio. Son agentes ligantes preferidos adicionalmente los compuestos anfífilicos que tienen una mitad polar y una no polar y grafito. Otros agentes ligantes son por ejemplo arcillas tales como por ejemplo, montmorillonitas, caolines, metacaolines, hectorita, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas.

Estos agentes ligantes pueden ser usados como tales. También está dentro del alcance de la presente invención usar compuestos de los cuales el agente ligante está formado, en por lo menos un paso adicional en la producción de los materiales moldeados. Son ejemplos de tales precursores de agentes ligantes los tetraalcóxisilanos, tetraalcóxititanatos, tetraalcóxizirconatos o una mezcla de dos o más diferentes tetraalcóxisilanos o una mezcla de dos o más diferentes tetraalcóxititanatos o una mezcla de dos o más diferentes tetraalcóxizirconatos o una mezcla de por lo menos un tetraalcóxisilano y por lo menos un tetraalcóxititanato o de por lo menos un tetraalcóxisilano y por lo menos un tetraalcóxizirconato o de por lo menos un tetraalcóxititanato y por lo menos un tetraalcóxizirconato o una mezcla de por lo menos un tetraalcóxisilano y por lo menos un tetraalcóxititanato y por lo menos un tetraalcóxizirconato.

En el contexto de la presente invención, se prefieren de modo muy particular los agentes ligantes que incluyen bien sea completa o parcialmente SiO_2 , o que son un precursor de SiO_2 , del cual se forma SiO_2 en por lo menos un paso posterior. En este contexto, pueden usarse tanto sílice coloidal y la denominada sílice de "proceso húmedo" como la denominada sílice "de proceso seco". De modo particular preferiblemente esta sílice es amorfa, donde el tamaño de las partículas de sílice está, por ejemplo, en el rango de 5 a 100 nm donde el área superficial de las partículas de sílice está en el rango de 50 a 500 m^2/g .

La sílice coloidal, preferiblemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferiblemente como una solución amoniacal, está disponible comercialmente, entre otras cosas, por ejemplo como Ludox®, Syton®, Nalco® o Snowtex®. La sílice de "proceso húmedo" está disponible comercialmente, entre otras cosas, por ejemplo como Hi-Sil®, Ultrasil®, Vulcasil®, Santocel®, Valron-Estersil®, Tokusil® o Nipsil®. La sílice de "proceso seco" está disponible comercialmente, entre otras cosas, por ejemplo como Aerosil®, Reolosil®, Cab-O-Sil®, Fransil® o ArcSilica®. Entre otras cosas, en la presente invención se prefiere una solución amoniacal de sílice coloidal. De acuerdo con ello, la presente invención describe también un catalizador que contiene un material moldeado, como se describió arriba, donde dicho material moldeado incluye la 1-silicalita de titanio como se describió arriba y adicionalmente SiO_2 como material ligante, donde el agente ligante usado de acuerdo con (I) es un agente ligante que incluye o forma SiO_2 . Generalmente, puede también darse forma a la zeolita de titanio sin usar un agente ligante. Así, la presente invención se relaciona también con un proceso donde en las etapas (i) y (iii), se obtiene el catalizador de 1-silicalita de titanio dándole forma a la 1-silicalita de titanio para dar un material moldeado que incluye la 1-silicalita de titanio y preferiblemente por lo menos un agente ligante, en particular agente ligante de sílice.

Si se desea, puede añadirse por lo menos un agente formador de poros a la mezcla de 1-silicalita de titanio y por lo menos un agente ligante o por lo menos precursor de agente ligante, para procesamiento adicional y para la formación del cuerpo conformado de catalizador que va ser empleado como catalizador de lecho fijo. Los agentes formadores de poros que pueden ser usados son todos los compuestos que, respecto al material moldeado producido, suministran un tamaño específico de poro y/o una distribución específica de tamaño de poro y/o ciertos volúmenes de poro. En particular, agentes formadores de poros que suministran, respecto al material moldeado producido, microporos y/o microporos, en particular mesoporos y microporos.

Así, la presente invención se relaciona también con un proceso, donde en las etapas (i) y (iii) se obtiene el catalizador de 1-silicalita de titanio dándole forma a la 1-silicalita de titanio para dar un cuerpo moldeado que incluye

la 1-silicalita de titanio y preferiblemente por lo menos un agente ligante, en particular un agente ligante de sílice, donde el cuerpo moldeado tiene en particular microporos y mesoporos.

En cuanto se refiere a ejemplos de agentes formadores de poros que pueden ser usados, se hace referencia a los agentes formadores de poros ya mencionados arriba. Preferiblemente, los agentes formadores de poros de la invención empleados en el proceso para dar forma, son polímeros que pueden dispersarse, que puede suspenderse o pueden emulsificarse en agua o en mezclas de solventes acuosos. Son polímeros especialmente preferidos los compuestos poliméricos de vinilo, tales como por ejemplo óxido de polialquileño, tales como óxido de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, carbohidratos, tales como por ejemplo celulosa o derivados de celulosa, tales como por ejemplo metilcelulosa, o azúcares o fibras naturales. Otros agentes formadores de poros adecuados son, por ejemplo pulpa o grafito.

Si se desea lograr la distribución de tamaño de poro, puede usarse una mezcla de dos o más agentes formadores de poros. En una realización preferida de modo particular del proceso de acuerdo con la invención, como se describe abajo, los agentes formadores de poros son removidos mediante calcinación para dar un cuerpo poroso conformado de catalizador. Preferiblemente, para dar forma a la 1-silicalita de titanio, a la mezcla de por lo menos un agente ligante y 1-silicalita de titanio se añaden agentes formadores de poros que suministran mesoporos y/o microporos, de modo particular preferiblemente mesoporos. Generalmente, la 1-silicalita de titanio puede también ser conformada para obtener un cuerpo de catalizador formado, sin emplear un agente formador de poros.

Además de agente ligante y opcionalmente agente formador de poros, también es posible añadir componentes adicionales como por ejemplo por lo menos un agente formador de pasta, a la mezcla que es conformada para obtener el cuerpo conformado de catalizador.

Si en el proceso de la invención se usa por lo menos un agente formador de pasta, dicho agente formador de pasta es usado bien sea en lugar de o en adición al por lo menos un agente formador de poros. En particular, como agentes formadores de pasta pueden emplearse compuestos que también actúan como agentes formadores de poros. Los agentes formadores de pasta que pueden ser usados son todos compuestos conocidos por ser adecuados para este propósito. Estos son preferiblemente polímeros orgánicos, en particular polímeros hidrófilos, tales como por ejemplo celulosa, derivados de celulosa tales como por ejemplo metilcelulosa, y almidones tales como por ejemplo, almidón de patata, revoque de papel tapiz, poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Pueden mencionarse como agentes formadores de pasta el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de ellos, tales como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, tales como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol. Preferiblemente, como agentes formadores de pasta se usan celulosa, derivados de celulosa, agua y mezclas de dos o más de estos compuestos, tales como agua y celulosa o agua y derivados de celulosa. En una realización preferida de modo particular del proceso de acuerdo con la invención, el por lo menos un agente formador de pasta es removido mediante calcinación, como se describe más abajo, para dar el cuerpo moldeado.

De acuerdo a otra realización de la presente invención, puede añadirse por lo menos un aditivo ácido a la mezcla a la cual se le está dando forma, para obtener el cuerpo moldeado. Si se usa un aditivo ácido, se prefieren compuestos orgánicos ácidos que pueden ser removidos por calcinación. En este contexto pueden mencionarse ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo ácido fórmico, ha sido oxálico y/o ácido cítrico. También es posible usar dos o más de estos compuestos ácidos.

El orden de adición de los componentes a la mezcla a la cual se está dando forma para dar el cuerpo moldeado, no es crítico. Si se emplea, por ejemplo una combinación de un agente ligante, un agente formador de poros, un agente formador de pasta y opcionalmente por lo menos un compuesto ácido, es posible añadir primero el por lo menos un agente ligante, entonces el por lo menos un agente formador de poros, el por lo menos un compuesto ácido y finalmente el por lo menos un agente formador de pasta e intercambiar la secuencia respecto al por lo menos un agente ligante, el por lo menos un agente formador de poros, el por lo menos un compuesto ácido y el por lo menos un agente formador de pasta.

Después de la adición del por lo menos un agente ligante y/o por lo menos un agente formador de pasta y/o por lo menos un agente formador de poros y/o por lo menos un aditivo ácido a la mezcla que incluye la 1-silicalita de titanio, típicamente se homogeneiza la mezcla por 10 a 180 minutos. Entre otras cosas, amasadores, molinos de sierra o extrusores son usados preferiblemente de modo particular para la homogenización. Preferiblemente la mezcla es amasada. En una escala industrial, para la homogenización se prefiere la molienda en un molino de bordes. Como una regla, la homogenización es llevada a cabo a temperaturas en el rango desde aproximadamente 10 °C hasta el punto de ebullición del agente formador de pasta y presión atmosférica o presión ligeramente superior a la atmosférica. Opcionalmente, puede añadirse por lo menos uno de los compuestos descritos arriba. La mezcla así obtenida es homogeneizada, preferiblemente amasada, hasta que se forma un material plástico que puede ser extrudido.

preferiblemente de 19.5 a 30 % en peso de por lo menos un agente ligante, preferiblemente un agente ligante de sílice, basado al peso total del cuerpo formado de catalizador.

Etapas corriente abajo

- 5 La mezcla de producto tomada del reactor R2 de la etapa (iii) puede ser alimentada a etapas adicionales corriente abajo donde el óxido de propileno de alta pureza es separado de manera adecuada, de dicha mezcla de producto. Adicionalmente, la corriente tomada de la cabeza de la columna de destilación K1 de la etapa (ii) puede ser combinada con la mezcla de producto tomada del reactor R2 de la etapa (iii), la cual es entonces alimentada a dichas etapas de purificación corriente abajo. De modo alternativo, es posible alimentar separadamente la mezcla de productos tomada del reactor R2 de la etapa (iii) y la corriente de cabeza de la columna de destilación K1 de la etapa (ii) a dichas etapas de purificación corriente abajo. Preferiblemente, la corriente combinada (M) que consiste en la mezcla de reacción obtenida en (iii) y removida de R2, y la corriente de cabeza obtenida de K1, son alimentadas a dichas etapas de purificación corriente abajo. En lo que sigue, dicha corriente (M) es denominada también como una mezcla (M).

Etapas (iv)

- 15 De acuerdo con una etapa (iv), el propeno que no reaccionó es separado preferiblemente de la mezcla (M) mediante destilación para obtener una mezcla (M-iv1) que incluye por lo menos 80 % en peso de propeno y una mezcla (M-iv2) que incluye metanol, agua y por lo menos 7 % en peso de óxido de propileno.

- 20 La separación de acuerdo con la etapa (iv) es llevada a cabo preferiblemente en por lo menos una columna de destilación K2, más preferiblemente en una columna de destilación K2. Preferiblemente, esta columna K2 tiene de 5 a 40, más preferiblemente de 10 a 35 y de modo especial preferiblemente de 15 a 30 platos teóricos. La columna de destilación K2 es operada preferiblemente a una presión de cabeza 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 tal como 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 o 2 bar.

- 25 Preferiblemente, la mezcla de (M-iv1) es obtenida en la cabeza de la columna de destilación K2, que incluye por lo menos 85 % en peso de propeno, aún más preferiblemente de 85 a 90 % en peso de propeno. Como se describió arriba, en el contexto de la presente invención es posible introducir propeno fresco como propeno grado químico, dentro de la reacción de producción de epóxido de la invención. En el caso de que se use tal propeno grado químico, la mezcla (M-iv1) puede incluir adicionalmente hasta 15 % en peso, preferiblemente de 5 a 10 % en peso de propano, basado en el peso total de la mezcla (M-iv1). La corriente de cabeza obtenida de la columna de destilación K2 tiene preferiblemente un contenido de óxido de propileno de 200 ppm en volumen como máximo, preferiblemente de 150 ppm en volumen como máximo, más preferiblemente de 100 ppm en volumen como máximo.

- 35 Como se discutió arriba, el propeno que no ha reaccionado en el curso de la reacción de producción de epóxido es separado preferiblemente en por lo menos una etapa corriente abajo y reciclado como corriente de propeno reciclado. Más preferiblemente, es la mezcla (M-iv1) que es reciclada como corriente de propeno reciclado, opcionalmente después de haber sido sometida a por lo menos una etapa adicional de purificación. Tal etapa adicional de purificación puede incluir, por ejemplo, un método que comprende

(aa) compresión y enfriamiento de la mezcla gaseosa (M-iv1);

(bb) separación de propeno de la mezcla resultante mediante absorción del propeno en un absorbente;

(cc) separación del propeno del absorbente mediante desorción;

- 40 donde la compresión o enfriamiento o compresión y enfriamiento en (aa) son llevadas a cabo por lo menos dos veces, la compresión y enfriamiento en (aa) son llevadas a cabo más preferiblemente tres veces.

Preferiblemente, este método incluye

- 45 (aa) compresión de la mezcla gaseosa (M-iv1) a una presión de 13 a 18 bar y enfriamiento de la mezcla comprimida a una temperatura de 30 a 45 °C y reiterados compresión y enfriamiento una o dos veces, donde de 50 a 90 por ciento en peso del propeno, de 60 a 99 por ciento en peso del metanol y/o de 70 a 99.5 por ciento en peso del agua, comprimidos en la mezcla (M-iv1), son condensados y recirculados preferiblemente dentro de la reacción de producción de epóxido;

(bb) separación del propeno de la mezcla comprimida y enfriada mediante absorción del propeno a una presión de 13 a 18 bar en un absorbente, donde dicho absorbente tiene un punto de ebullición de 200 a 300 °C a presión

estándar y donde es una mezcla de hidrocarburos C_nH_{2n+2} donde n es de 13 a 15, donde dicha mezcla incluye el hidrocarburo $C_{14}H_{30}$ en una cantidad de 30 por ciento en peso o más de la mezcla;

(cc) separación del propeno del absorbente mediante desorción en una columna de separación a una presión de 16 a 25 bar y una temperatura de 50 a 200 °C, y recirculación del propeno obtenido en (cc) dentro de dicha reacción de producción de epóxido y recirculación del absorbente hacia (bb).

Preferiblemente, después del paso de desorción (cc), la mezcla obtenida es alimentada preferiblemente a por lo menos una etapa adicional de purificación. En esta etapa adicional de purificación, la mezcla es fraccionada preferiblemente en los componentes propeno y propano. Dicha depuración es llevado a cabo preferiblemente en un equipo de partición C_3 como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A22, página 214. La separación puede ser llevada a cabo en una columna a una presión de aproximadamente 15 a 25 bar. La separación puede ser llevada a cabo también usando columnas acopladas térmicamente y éstas son, por ejemplo operadas a una presión de aproximadamente 15 o 25 bar. El propeno es retirado en la cabeza del equipo de partición C_3 configurado como una columna, y el propano es retirado en el fondo. Este propeno retirado en la cabeza es reciclado preferiblemente como corriente de propeno reciclado para la reacción de producción de epóxido.

Dicho método que incluye los pasos (aa) a (cc) es descrito en detalle en WO 2005/103024 A1, la cual es incorporada aquí como referencia. En particular, el ejemplo de WO 2005/103024 A1, en la página 27, línea 8 a página 28, línea 22 es incorporado aquí como referencia, así como las realizaciones 1 a 20 y sus combinaciones específicas, divulgadas en la página 24, línea 28 a página 26, línea 41.

De acuerdo con otra realización preferida, en lugar de los pasos (bb) y (cc), se llevan a cabo los pasos (bb') y (cc') incluyendo

(bb') adición de hidrógeno a la mezcla comprimida y enfriada y reducción del oxígeno comprimido en la mezcla (GII) por lo menos parcialmente mediante reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador que incluye cobre en forma elemental y/u oxídica sobre un soporte, donde el cobre está presente sobre el soporte en una cantidad de 30 a 80 % en peso, preferiblemente 40 a 50 % en peso, basada en el catalizador total y calculada como CuO;

(cc') separación del propeno de la mezcla resultante de (aa') y nueva introducción del propeno separado dentro de la reacción de producción de epóxido.

Dicho método que incluye los pasos (aa), (bb') y (cc') es descrito en detalle en WO 2010/130610 A1 el cual es incorporado aquí por referencia respecto a la divulgación general y específica de los pasos (bb') y (cc'), en WO 2010/130610 A1 relacionado como pasos (III) y (IV). En particular, los ejemplos de WO 2010/130610 A1, en la página 48, II. 19-22 (preparación de catalizador de cobre), en la página 48, línea 24 a página 49, línea 24 (primer ejemplo de hidrogenación), y en la página 49, línea 26 a página 50, línea 16 (segundo ejemplo de hidrogenación) son incorporados aquí como referencia.

Preferiblemente, la mezcla (M-iv2) obtenida como corriente de fondos incluye de 55 a 80 % en peso, más preferiblemente de 60 a 75 % en peso y de modo especial preferiblemente de 65 a 70 % en peso de metanol, de 13 a 25 % en peso, más preferiblemente de 15 a 20 % en peso de agua, y por lo menos 7 % en peso, más preferiblemente por lo menos 8 % en peso, más preferiblemente por lo menos 9 % en peso y de modo especial preferiblemente por lo menos 10 % en peso, por ejemplo de 10 a 15 % en peso tal como aproximadamente 10, aproximadamente 11, aproximadamente 12, aproximadamente 13, aproximadamente 14 o aproximadamente 15 % en peso de óxido de propileno. La corriente de fondos obtenida en la columna de destilación K2 tiene preferiblemente un contenido de propeno de 200 ppm en peso como máximo, preferiblemente de 150 ppm en peso como máximo, más preferiblemente de 100 ppm en peso como máximo.

De acuerdo a una realización preferida, la columna de destilación K2 tiene un reflujo externo donde a la columna se añade por lo menos un solvente adecuado. Del modo más preferido, se usa metanol como reflujo externo. Aún más preferiblemente, por lo menos una porción de la mezcla (M-v2) como se describe en detalle en la siguiente sección "etapa (v)", es usada como reflujo externo.

Etapa (v)

Preferiblemente, de acuerdo con una etapa (v), la mezcla (M-iv2) obtenida en la etapa (iv) como corriente de fondos es sometida a un proceso adicional de separación por destilación en el cual se obtiene una mezcla (M-v1) que incluye por lo menos 98 % en peso de óxido de propileno y una mezcla (M-v2) que incluye agua, por lo menos 55 % en peso de metanol y como máximo 100 ppm en peso de óxido de propileno.

La separación de acuerdo con la etapa (v) el llevada a cabo preferiblemente en por lo menos una columna de destilación K3, más preferiblemente en una columna de destilación K3. Preferiblemente, esta columna K3 tiene de 30 a 110, más preferiblemente de 40 a 100 y de modo especial preferiblemente de 50 a 90 platos teóricos.

5 La columna de destilación K3 es operada preferiblemente a una presión de cabeza de 1 bar o menor. De modo especial preferiblemente, la columna de destilación K3 es operada como una columna al vacío a una presión de cabeza 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 para la presión de cabeza son, por ejemplo, de 0.3 a 0.9 bar, más preferiblemente de 0.4 bar a 0.8 bar. Las presiones de cabeza 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.

15 De acuerdo con una realización preferida, la mezcla (M-v1) obtenida como una corriente de cabeza de K3 incluye por lo menos 99 % en peso, preferiblemente por lo menos 99.1 % en peso, más preferiblemente por lo menos 99.2 % en peso, más preferiblemente por lo menos 99.3 % en peso, más preferiblemente por lo menos 99.4 % en peso, y aún más preferiblemente por lo menos 99.5 % en peso de óxido de propileno. El contenido preferido de (Mv1) respecto a óxido de propileno está, 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 aún más preferiblemente de 99.5 a 99.9 % en peso, basado en el peso total de la mezcla (M-v1).

20 De acuerdo a una realización preferida, la mezcla (M-v2) obtenida como corriente de fondos de K3 incluye de 55 a 85 % en peso, más preferiblemente de 65 a 80 % en peso y de modo especial preferiblemente de 75 a 80 % en peso de metanol, y de 15 a 45 % en peso, más preferiblemente de 20 a 35 % en peso y de modo especial preferiblemente de 20 a 25 % en peso de agua, donde el contenido de la mezcla (M-v2) respecto a metanol así como a agua es superior al contenido respectivo de la mezcla (M-iv2). Además, la corriente de fondos obtenida de K3 tiene preferiblemente un contenido de óxido de propileno de 200 ppm en peso como máximo, más preferiblemente de 150 ppm en peso como máximo, más preferiblemente de 100 ppm en peso como máximo.

25 Preferiblemente, dicha corriente (M-v2) es alimentada como reflujo externo dentro de la columna de destilación K2 usada en la etapa (iv) como se describió arriba.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la separación de óxido de propileno en la etapa (v) es realizada en por lo menos dos, más preferiblemente en dos columnas de destilación K3, es decir K31 y K32.

30 Por ello, la presente invención se relaciona también con un proceso como se describió arriba, donde en (v), el óxido de propileno es separado en dos columnas de destilación K31 y K32, donde de la primera columna de destilación K31, se obtiene una mezcla que incluye por lo menos 98 % en peso de óxido de propileno, donde dicha mezcla es introducida en la segunda columna de destilación K32, de la cual se obtiene una corriente de óxido de propileno que incluye por lo menos 99.8 % en peso de óxido de propileno. Aún más preferiblemente, la corriente de óxido de propileno obtenida en la segunda columna de destilación K32 incluye por lo menos 99.9 % en peso de óxido de propileno, aún más preferiblemente por lo menos 99.99 % en peso de propileno.

40 Preferiblemente, la primera columna K31 tiene de 30 a 110, más preferiblemente de 40 a 100 y de modo especial preferiblemente de 50 a 90 platos teóricos. La primera columna K3 es operada preferiblemente a una presión de cabeza de 1 bar o menos. De modo especial preferiblemente, la columna de destilación K3 es operada como una columna al vacío a una presión de cabeza inferior a 1 bar, más preferiblemente 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 no más de 0.6 bar. Los rangos preferidos de la presión de cabeza son, por ejemplo, de 0.3 a 0.9 bar, más preferiblemente de 0.4 bar a 0.8 bar. Las presiones de cabeza 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 Preferiblemente, la segunda columna K32 tiene de 25 a 60, más preferiblemente de 30 a 55 y de modo especial preferiblemente de 35 a 50 platos teóricos. La segunda columna K32 es operada preferiblemente a una presión de cabeza de 1 a 7 bar, más preferiblemente de 2 a 6 bar y de modo especial preferiblemente de 3 a 5 bar. La mezcla obtenida en la cabeza de la primera columna K31 que es alimentada como corriente de alimentación a la segunda columna K32 puede contener además ciertos subproductos resultantes de una o más etapas del proceso total de producción de epóxido. Son ejemplos de tales subproductos los aldehídos tales como por ejemplo, acetaldehído y/o formaldehído. Estos subproductos pueden estar presentes en la corriente de cabeza de la primera columna K31 en una cantidad de hasta 0.3 % en peso, preferiblemente hasta 0.20 % en peso y de modo especial preferiblemente hasta 0.15 % en peso, basada en el peso total de (M-v2) y referida a la suma de los respectivos pesos de estos compuestos de bajo punto de ebullición.

Por ello, la presente invención se relaciona con un proceso descrito arriba, que incluye además

- 5 (iv) destilación de una corriente combinada que consiste en la mezcla de reacción obtenida en (iii) y removida de R2, y la corriente de cabeza obtenida de K1, en una columna de destilación K2 para obtener una corriente de cabeza que tiene un contenido de óxido de propileno de 100 ppm como máximo y una corriente de fondos que tiene un contenido de 100 ppm en peso como máximo, donde dicha destilación es llevada a cabo preferiblemente usando una corriente de metanol como reflujo externo;
- (v) destilación de la corriente de fondos obtenida en (iv) en una columna de destilación K3 para obtener una mezcla de corriente de cabeza que contiene por lo menos 98 % en peso de óxido de propileno y una corriente de fondos que tiene un contenido de óxido de propileno de 100 ppm en peso como máximo.
- 10 Además, se describe una mezcla que contiene por lo menos 98 % en peso de óxido de propileno, obtenible u obtenida mediante el proceso descrito arriba, que incluye además
- (iv) destilación de una corriente combinada que consiste en la mezcla de reacción obtenida en (iii) y removida en R2, y la corriente de cabeza obtenida en K1, en una columna de destilación K2 para obtener una corriente de cabeza que tiene un contenido de óxido de propileno de 100 ppm en volumen como máximo y una corriente de fondos que tiene un contenido de propeno de 100 ppm en peso como máximo, donde dicha destilación es llevada a cabo preferiblemente usando una corriente metanol como reflujo externo;
- 15 (v) destilación de la corriente de fondos obtenida en (iv) en una columna de destilación K3 para obtener una mezcla de corriente de cabeza que contiene por lo menos 98 % en peso de óxido de propileno y una corriente de fondos que tiene un contenido de óxido de propileno de 100 ppm en peso como máximo.
- 20 Preferiblemente, dicha mezcla que contiene por lo menos 98 % en peso de óxido de propileno que es obtenible u obtenida mediante el proceso de arriba en la etapa (v) como mezcla de corriente de cabeza, tiene un contenido muy bajo de subproductos tales como acetaldehído, metilformiato, y agua. Típicamente, dicha mezcla contiene como máximo 50 ppm, preferiblemente como máximo 30 ppm, más preferiblemente como máximo 25 ppm de acetaldehído, como máximo 100 ppm, preferiblemente como máximo 80 ppm, más preferiblemente como máximo 75 ppm de metilformiato, y como máximo 50 ppm, preferiblemente como máximo 40 ppm, más preferiblemente como máximo 30 ppm de agua.
- 25 Por consiguiente, también se describe una mezcla que contiene por lo menos 98 % en peso, preferiblemente por lo menos 99 % en peso, más preferiblemente por lo menos 99.9 % en peso, más preferiblemente por lo menos 99.99 % en peso de óxido de propileno, obtenible u obtenida mediante un proceso que incluye, consiste opcionalmente en
- 30 (i) reacción del propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio en por lo menos un reactor R1 el cual es operado preferiblemente en modo isotérmico, donde se introduce una alimentación de reacción que incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno dentro de R1, donde dicha alimentación de reacción contiene cationes potasio (K^+) en una cantidad de 110 a 190 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción, y que además contiene fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo;
- 35 (ii) separación de una corriente que contiene peróxido de hidrógeno que no reaccionó, de la mezcla de reacción obtenida en (i) y removida de R1, donde dicha separación es llevada a cabo preferiblemente por destilación en por lo menos 1, preferiblemente 1 columna de destilación K1, más preferiblemente 1 columna de destilación K1 de pared divisoria;
- 40 (iii) mezcla de la corriente que contiene peróxido de hidrógeno que no reaccionó con una corriente de propeno, paso de la corriente mixta dentro de por lo menos 1, preferiblemente 1 reactor R2, más preferiblemente 1 reactor de eje R2, que contiene el catalizador de 1-silicalita de titanio y que es operado preferiblemente en modo adiabático, y reacción del propeno con peróxido de hidrógeno en R2;
- (iv) destilación de una corriente combinada que consiste en la mezcla de reacción obtenida en (iii) y removida de R2, y la corriente de cabeza obtenida en K1, en una columna de destilación K2 para obtener una corriente de cabeza que tiene un contenido de 100 ppm en volumen como máximo y una corriente de fondos que tiene un contenido de propeno de 100 ppm en peso como máximo, donde dicha destilación es llevada a cabo preferiblemente usando una corriente de metanol como reflujo externo;
- 45 (v) destilación de la corriente de fondos obtenida de (iv) en una columna de destilación K3 para obtener una mezcla de corriente de cabeza que contiene por lo menos 98 % en peso de óxido de propileno y una corriente de fondos que tiene un contenido de óxido de propileno de 100 ppm en peso como máximo
- 50 donde dicha mezcla es obtenida como corriente de cabeza en (v).

5 Preferiblemente, esta mezcla de corriente de cabeza contiene como máximo 10 ppm en peso, preferiblemente como máximo 5 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 2 ppm en peso de formaldehído; como máximo 10 ppm en peso, preferiblemente como máximo 7 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 4 ppm en peso de metilformiato; como máximo 10 ppm en peso, preferiblemente como máximo 8 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 6 ppm en peso de metanol; como máximo 75 ppm en peso, preferiblemente como máximo 70 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 65 ppm en peso de agua.

10 Por ello, se describe también una mezcla que contiene por lo menos 99.99 % en peso óxido de propileno, preferiblemente obtenible u obtenida por el proceso descrito arriba que incluye las etapas (i) a (v), donde dicha mezcla incluye como máximo 2 ppm en peso de formaldehído, como máximo 4 ppm en peso de metilformiato, como máximo 6 ppm en peso de metanol, y como máximo 65 ppm en peso de agua.

Además, dicha mezcla contiene preferiblemente menos de 5 ppm en peso, preferiblemente menos de 4 ppm en peso, más preferiblemente menos de 3 ppm en peso de acetaldehído. En particular, el contenido de acetaldehído de las mezclas de la presente invención está por debajo del límite de detección y así, tiene que ser considerada como libre de acetaldehído.

15 Por consiguiente, se describe también una mezcla que contiene por lo menos 99.99 % en peso óxido de propileno, preferiblemente obtenible u obtenida por el proceso descrito arriba que incluye las etapas (i) a (v), donde dicha mezcla incluye menos de 3 ppm en peso de acetaldehído, siendo preferiblemente libre de acetaldehído, y más preferiblemente, incluyendo además como máximo 2 ppm en peso de formaldehído, como máximo 4 ppm en peso de metilformiato, como máximo 6 ppm en peso de metanol, y como máximo 65 ppm en peso de agua.

20 Además, preferiblemente dicha mezcla contiene menos de 5 ppm en peso, preferiblemente menos de 4 ppm en peso, más preferiblemente menos de 3 ppm en peso de propeno; menos de 5 ppm en peso, preferiblemente menos de 4 ppm en peso, más preferiblemente menos de 3 ppm en peso de propano; menos de 20 ppm en peso, preferiblemente menos de 15 ppm en peso, más preferiblemente menos de 10 ppm en peso de 1,1-dimetoxietano; menos de 10 ppm en peso, preferiblemente menos de 7 ppm en peso, más preferiblemente menos de 5 ppm en peso de dimetoximetano; menos de 20 ppm en peso, preferiblemente menos de 15 ppm en peso, más preferiblemente menos de 10 ppm en peso de 1,1 -dimetoxipropano; menos de 20 ppm en peso, preferiblemente menos de 15 ppm en peso, más preferiblemente menos de 10 ppm en peso de 4-metil-1,3-dioxolano; y menos de 10 ppm en peso, preferiblemente menos de 7 ppm en peso, más preferiblemente menos de 5 ppm en peso de propionaldehído. En particular, cada uno de estos compuestos está por debajo del límite de detección y así, la mezcla de la presente invención tiene que ser considerada como libre de cada uno de estos compuestos.

35 De acuerdo con una tapa adicional (vi), la mezcla (M-v2) obtenida de la etapa (v) como corriente de fondos, es sometida preferiblemente a un proceso adicional de separación por destilación. Opcionalmente, después de la etapa (v) y antes de la etapa (vi), puede disponerse una etapa de hidrogenación catalítica. En tal etapa de hidrogenación catalítica, la mezcla (M-v2) obtenida de la etapa (v) es sometida preferiblemente a una hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación que incluye un metal catalíticamente activo seleccionado de entre el grupo que consiste en Pd, Pt, Rh, Ir, Os y una mezcla de dos o más de ellos. Preferiblemente, la reacción de hidrogenación puede ser llevada a cabo a una temperatura de 65 a 85 °C y a una presión parcial de hidrógeno de 3 a 20 bar, preferiblemente de 3 a 13 bar. En WO 2007/074101 A1 pueden encontrarse detalles relacionados con condiciones preferidas de reacción y catalizadores preferidos y también con la preparación, activación y regeneración de los catalizadores preferidos, la cual es incorporada aquí como referencia respecto a la hidrogenación catalítica y los catalizadores usados para ello. Si tal etapa de hidrogenación es realizada, la mezcla obtenida de ella, denominada en lo que sigue como mezcla (M-v2'), es sometida a la etapa (vi) de la presente invención.

Etapas (vi)

45 De acuerdo con una etapa (vi), la mezcla (M-v2) obtenida de la etapa (v) como corriente de fondos, u opcionalmente (M-v2') obtenida de la etapa de hidrogenación, es sometida preferiblemente a un proceso adicional de separación por destilación en el cual se obtiene una mezcla (M-vi1) que incluye por lo menos 85 % en peso de metanol y hasta 10 % en peso de agua, y una mezcla (M-vi2) que incluye por lo menos 90 % en peso de agua.

La destilación en la etapa (vi) puede ser ejecutada en una, dos, tres o más columnas de destilación K4.

50 De acuerdo con una realización, la destilación en la etapa (vi) es llevada a cabo en una columna de destilación K4. Preferiblemente, esta columna de destilación K4 tiene de 10 a 100, más preferiblemente de 20 a 90 y de modo especial preferiblemente de 30 a 70 platos teóricos. La columna de destilación K4 es operada preferiblemente a una presión de 1 a 12 bar, más preferiblemente de 2 a 11 bar y de modo especial preferiblemente de 3 a 10 bar. La mezcla (M-vi1) obtenida en la cabeza de la columna K4 incluye por lo menos 85 % en peso de metanol y hasta 10 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 90 % en peso de metanol y hasta 10 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 95 % en peso de metanol y hasta 5 % en peso de agua, más preferiblemente por lo

- menos 96 % en peso de metanol y hasta 4 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 97 % en peso de metanol y hasta 3 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 98 % en peso de metanol y hasta 2 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 98.5 % en peso de metanol y hasta 1.5 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 98.5 % en peso de metanol y hasta 1 % en peso de agua. 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.
- 5
- De acuerdo con una realización preferida, la destilación en la (vi) es ejecutada en un proceso de destilación de dos presiones, donde en una primera columna de destilación K41, se lleva a cabo la destilación a una presión de cabeza que es diferente de la presión de cabeza de la segunda columna de destilación K42. De acuerdo con una realización aún preferida, las columnas K41 y k42 están acopladas térmicamente. De acuerdo con una realización, el condensador utilizado para condensar la corriente de cabeza de la primera o segunda columna de destilación es usado simultáneamente como el vaporizador de la segunda o primera columna de destilación. Preferiblemente, el condensador usado para condensar la corriente de cabeza obtenida de la segunda columna de destilación es usado simultáneamente como el vaporizador de la primera columna de destilación. De acuerdo con una realización aún adicional, la corriente de fondos obtenida de la columna K41 que es alimentada como corriente de entrada en la columna K42, es calentada antes de ser introducida en K42, con la corriente de fondos obtenida de la K42. De acuerdo con una realización preferida, se combinan estas posibilidades de acoplamiento térmico.
- 10
- 15
- La destilación en la primera columna K41 es ejecutada preferiblemente a una presión de cabeza en el rango de 2 a 8 bar, más preferiblemente de 2 a 6 bar y de modo especial preferiblemente en el rango de 2.5 a 6 bar. La destilación en la segunda columna (K2) es llevada a cabo preferiblemente a una presión de cabeza en el rango de 8 a 15 bar, más preferiblemente de 8.5 a 14 bar, y de modo especial preferiblemente en el rango de 9 a 13 bar. La columna de destilación K41 tiene preferiblemente de 5 a 30, más preferiblemente de 7 a 25 y de modo especial preferiblemente de 10 a 20 platos teóricos. Preferiblemente, la corriente de fondos obtenida de K41 es calentada a una temperatura de 110 a 180 °C, más preferiblemente de 120 a 180 °C, más preferiblemente de 130 a 175 °C y aún más preferiblemente de 140 a 170 °C.
- 20
- 25
- La relación de reflujo de la columna K42 está preferiblemente en el rango de 1 a 5, más preferiblemente de 2 a 4. La relación de reflujo está definida como el flujo de masa de la corriente de cabeza obtenida de la columna K42 dividido por el flujo de masa de la fracción de esa corriente alimentada de regreso a la cabeza de K42. La columna de destilación K42 tiene preferiblemente de 5 a 60, más preferiblemente de 10 a 55 y de modo especial preferiblemente de 15 a 50 platos teóricos.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- Preferiblemente, la columna de destilación K42 está configurada como columna de pared divisoria que tiene por lo menos una salida lateral, preferiblemente una salida lateral. Preferiblemente, la columna de pared divisoria K42 tiene de 10 a 60, más preferiblemente de 15 a 50 platos teóricos. La región combinada superior de la parte de entrada y de salida de la columna de pared divisoria tiene preferiblemente de 10 a 70 %, más preferiblemente de 15 a 55 %, la sección de enriquecimiento de la parte de entrada tiene preferiblemente de 5 a 50 %, más preferiblemente de 15 a 30 %, la sección de depuración con vapor de la parte de entrada tiene preferiblemente de 5 a 50 %, más preferiblemente de 15 a 30 %, la sección de depuración con vapor 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 5 a 50 %, más preferiblemente de 15 a 30 %, y la región combinada inferior de la parte de entrada y de salida de la columna tiene preferiblemente de 5 a 50 %, más preferiblemente de 15 a 30 %, en cada caso del número total de platos teóricos en la columna. La columna de pared divisoria está configurada preferiblemente bien sea como columna empacada que contiene empaque aleatorio o empaque ordenado, o como una columna de bandeja. Por ejemplo, es posible usar empaque de metal en láminas o en malla, que tiene un área de superficie específica de 100 a 1000 m²/m³, preferiblemente de aproximadamente 250 a 750 m²/m³, como empaque ordenado. Tal empaque suministra una elevada eficiencia de separación combinada con una baja caída de presión, por plato teórico. En la configuración mencionada arriba de la columna, la región de la columna dividida por la pared divisoria que consiste en la sección de enriquecimiento de la parte de entrada, la sección de depuración por vapor de la parte de salida, la sección de depuración por vapor de la parte de entrada y la sección de enriquecimiento de la parte de salida, o partes de ellas es/son suministrados con empaque ordenado o empaque aleatorio. La pared divisoria puede estar aislada térmicamente en estas regiones.
- Comparada con una columna de destilación convencional, la columna de pared divisoria usada en la etapa (d) tiene la ventaja de que ciertos subproductos resultantes de una o más etapas del proceso global de producción de epóxido pueden ser separados fácilmente del metanol, lo cual es una ventaja dado que la mezcla (M-vi) es alimentada de regreso más preferiblemente comparada con la corriente de alimentación de metanol dentro de la etapa (i) del proceso de producción de epóxido, como se describió arriba.
- En el caso en que la etapa (vi) sea ejecutada como destilación de dos presiones usando una columna de destilación K41 convencional y una columna K42 de pared divisoria, la corriente de cabeza obtenida en la cabeza de la columna K41 incluye por lo menos 85 % en peso de metanol y hasta 10 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 90 % en peso de metanol y hasta 10 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 95 % en peso de

5 metanol y hasta 5 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 96 % en peso de metanol y hasta 4 % en peso de agua y de modo especial preferiblemente por lo menos 97 % en peso de metanol y hasta 3 % en peso de agua. De acuerdo a una realización preferida de modo particular, la corriente de cabeza incluye menos de 3 % en peso de agua tal como por ejemplo, de 1 a 2 % en peso de agua. La temperatura de la corriente de cabeza está preferiblemente en el rango de 90 a 130 °C, más preferiblemente de 95 a 120 °C y de modo especial preferiblemente de 100 a 110 °C.

10 La corriente de fondos obtenida de K41 tiene una temperatura preferida de 100 a 140 °C, más preferiblemente en el rango de 110 a 130 °C. Esta corriente de fondos es alimentada preferiblemente hacia K42 y, antes de la alimentación, es calentada con la corriente de fondos de K42 a una temperatura de 110 a 180 °C, más preferiblemente de 120 a 180 °C, más preferiblemente de 130 a 175 °C y aún más preferiblemente de 140 a 170 °C. La corriente de fondos obtenida de K41 tiene un contenido preferido de metanol de 40 a 70 % en peso y un contenido preferido de agua de 30 a 60 % en peso.

15 La corriente de cabeza (M-vi1) obtenida de la columna K42 incluye por lo menos 85 % en peso de metanol y hasta 10 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 90 % en peso de metanol y hasta 10 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 95 % en peso de metanol y hasta 5 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 96 % en peso de metanol y hasta 4 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 97 % en peso de metanol y hasta 3 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 98 % en peso de metanol y hasta 2 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 98.5 % en peso de metanol y hasta 1.5 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 98.5 % en peso de metanol y hasta 1 % en peso de agua.

20 La mezcla (M-vi2) obtenida en el fondo de la columna K42 incluye por lo menos 90 % en peso de agua, más preferiblemente por lo menos 95 % en peso de agua y de modo especial preferiblemente por lo menos 97 % en peso de agua. Preferiblemente (M-dii) está esencialmente libre de metanol, es decir tiene un contenido de metanol inferior a 0.5 % en peso, preferiblemente inferior a 5 ppm, más preferiblemente inferior a 1 ppm. Aparte de agua, (M-vi2) puede incluir ciertos subproductos resultantes de una o más etapas del proceso total de producción de epóxido. Son
25 ejemplos de tales subproductos los compuestos de glicol tales como propilenglicoles. Estos subproductos pueden estar presentes en (M-vi2) en una cantidad de hasta 4 % en peso, preferiblemente hasta 3 % en peso.

30 De acuerdo con un proceso de la presente invención, es posible que la mezcla (M-v2) introducida en la etapa (vi) incluya subproductos producidos en por lo menos una etapa del proceso global de producción de epóxido, tal como glicol éteres como metoxipropanoles. En cuanto a estas mezclas, se encontró de manera sorprendente que la destilación de dos presiones descrita arriba, que incluye adicionalmente una columna de pared divisoria, permite la separación simultánea de estos subproductos, de la corriente de metanol la cual es alimentada de retorno como solvente hacia la etapa (a) y obteniendo una mezcla (M-vi2) como se describió arriba, que tiene un contenido muy bajo respecto a los subproductos, no mayor a 4 % en peso, preferiblemente no mayor a 3 % en peso.

35 Una mezcla (M-vi3) tomada de la salida lateral de la columna K42 de pared divisoria incluye por lo menos 10 % en peso de glicoléteres, más preferiblemente por lo menos 15 % en peso de glicoléteres y de modo especial preferiblemente por lo menos 20 % en peso de glicoléteres. Aún más preferiblemente, (M-diii) tiene un contenido de metanol no superior a 5 % en peso, más preferiblemente inferior a 2 % en peso, más preferiblemente no superior a 2 % en peso y de modo especial preferiblemente inferior a 2 % en peso.

40 Como se mencionó arriba, la corriente de cabeza obtenida bien sea en la columna de destilación K4 convencional o en la columna de pared divisoria K42, obtenida como corriente (M-vi2), es reciclada preferiblemente como corriente de alimentación de metanol a la etapa (i) del proceso de producción de epóxido. Aquí, arriba, se hace referencia a la sección respectiva "alimentación de metanol".

Además, es concebible alimentar dicha corriente (M-vi2) como reflujo externo de metanol hacia la columna de destilación K2 usada en la etapa (iv), como se describió arriba.

45 Por ello, la presente invención se relaciona también con un proceso descrito arriba, que incluye además

(vi) destilación de la corriente de fondos obtenida de (v) en por lo menos una columna de destilación K4 para obtener una corriente de fondos que tiene un contenido de metanol de 0.5 % en peso como máximo y una corriente de cabeza que tiene un contenido de metanol de por lo menos 98.5 % en peso y un contenido de agua de 1 % en peso como máximo;

50 (vii) reciclaje de la corriente de cabeza obtenida de (vi) como materiales de partida del proceso continuo de producción de epóxido.

La presente invención es ilustrada adicionalmente por la Figura 1 y los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes.

Breve descripción de la figura

- 5 Fig. 1 muestra las selectividades de subproductos (en %) obtenida de los ejemplos y los ejemplos comparativos, en una gráfica contra la temperatura promedio T(media) (en °C) del medio de enfriamiento pasado a través de la chaqueta de enfriamiento del reactor R1, como se describe en el Ejemplo de Referencia.

Ejemplos

Ejemplo de referencia: preparación del catalizador y ajuste del proceso

Se preparó óxido de propileno en un reactor principal R1 y un reactor aguas abajo R2, separados por una columna de destilación K1. Como catalizadores en los reactores R1 y R2, se empleó un catalizador de 1-silicalita de titanio.

10 Preparación del catalizador TS-1

Síntesis del polvo

Materiales de partida: 720 kg de tetraetoxisilano (TEOS) (Wacker, TES-28)

950 kg hidróxido de tetra-n-propilamonio (TPAOH) (40 % en peso en agua, Sachen, USA)

13.5 kg tetraetoxititanato (TEOT) (Du Pont, Tyzor ET)

- 15 Se cargó TEOS (300 kg) dentro de un tanque reactor agitado, a temperatura ambiente y se inició la agitación (100 r.p.m.). En un segundo recipiente se mezclaron primero 60 kg de TEOS y 13.5 kg de TEOT y se añadieron al TEOS en el primer recipiente. A continuación, se añadieron otros 360 kg de TEOS a la mezcla en el primer recipiente. Entonces, se agitó el contenido del primer recipiente por 10 min antes de añadir 950 g de TPAOH. Se continuó la agitación por 60 min. El etanol liberado por hidrólisis fue separado por destilación a una temperatura de fondo de 95 °C. Se añadieron entonces 300 kg de agua al contenido del primer recipiente, y se añadió adicionalmente agua en una cantidad equivalente a la cantidad de destilado. Se agitó por 1 h la mezcla obtenida. Se realizó cristalización a 175 °C dentro de 12 h a presión autógena. Los cristales obtenidos de 1-silicalita de titanio fueron separados, secados y calcinados a una temperatura de 500 °C en aire por 6 h.

Síntesis de sol de sílice

- 25 Materiales de partida: 1096 kg de agua destilada

760 kg de TEOS (Dynasil, Wacker)

2.5 litros de solución acuosa de amoníaco (25 % en peso)

- 30 Se suministraron a un recipiente 1096 g de agua y se añadieron 2.5 Litros de solución acuosa de amoníaco. Se agitó por 15 min la mezcla obtenida. A continuación se calentó el contenido del recipiente a una temperatura de 40 °C. Entonces se añadieron 360 kg de TEOS y se calentó el contenido del recipiente a una temperatura de 80 °C. Se mantuvo esta temperatura por 2 h (bajo reflujo). Finalmente, el alcohol obtenido por hidrólisis fue destilado mediante calentamiento del contenido del recipiente a una temperatura de 95 °C. Después de la destilación, se enfrió el contenido del recipiente a una temperatura de 40 °C.

Se repitió este procedimiento 4 veces.

- 35 Conformado

Materiales de partida 120 kg de polvo de TS-1 (obtenido como se describió arriba)

40 kg de Aerosil 200 (Degussa)

176 kg de sol de sílice obtenido como se describió arriba (22.5 % en peso de SiO₂)

8 kg de Walocel (Wolff, Walsrode, Alemania)

- 40 4.9 kg de óxido de poli(etileno) (PEO) (Union Carbide, PoliOX Coagulant)

80 litros de agua destilada

5 Se mezclaron el TS-1 en polvo, Aerosil y Walocel por 20 min en un molino. Luego se añadió el sol de sílice. 35 min después de la primera adición de TS-1, se añadieron 70 litros de agua destilada. Después de otros 35 min, se añadieron 2 kg de PEO. Después de otros 20 min, se añadieron 10 litros de agua. Después de otros 10 min, se añadieron 2.9 kg de PEO. La masa que podía ser formada fue extrudida a través de una matriz que tenía huecos circulares con un diámetro de 1.5 mm. Se calcinaron las cuerdas obtenidas en un calcinador de banda a una temperatura de 550 °C.

Este procedimiento fue repetido cuatro veces.

10 En total, se obtuvieron 1740 kg de cuerdas con una densidad aparente de 470 a 480 g/l. El contenido de titanio de las cuerdas fue de 0.71 % en peso, el contenido de Si fue de 44 % en peso. El volumen de poros de las cuerdas, determinado por porosimetría de Hg, fue 73 ml/g.

Reactor R1

15 El reactor principal era un reactor tubular con disposición vertical hecho de acero inoxidable con una longitud de 2000 mm y un diámetro interno del tubo de 28.5 mm. A través del tubo se pasó la alimentación de reacción desde el fondo hasta la cabeza, es decir el modo de corriente ascendente. Además, se dotó el reactor R1 con un termopozo centrado con un diámetro exterior de 8 mm, que se extendía desde el fondo del tubo de reacción hasta la cabeza del tubo de reacción. Se colocó en el termopozo una termocupla de 10 veces con termoelementos espaciados de modo igual, permitiendo la medición del perfil de temperatura a lo largo del eje del tubo reacción. Se mantuvo constante la presión en el reactor R1, a 20 bar.

20 El reactor R1 fue equipado adicionalmente con una chaqueta de enfriamiento. Como medio de enfriamiento, se pasó una mezcla de etilenglicol/agua a través de la chaqueta de enfriamiento en modo de corriente ascendente. Se ajustó la rata de flujo del medio de enfriamiento, de modo que la diferencia de temperatura entre la temperatura de entrada y la temperatura de salida del medio de enfriamiento fue como máximo 2 °C. Típicamente, esta diferencia de temperatura fue de sólo aproximadamente 0.5 °C.

25 El reactor R1 contenía además 620 g de cuerdas del catalizador heterogéneo de 1-silicalita de titanio preparado como se describió arriba. La longitud de las cuerdas estaba en el rango de 3 a 5 mm. El espacio vacío en la cabeza de R1 fue llenado con esferas de vidrio que tenía un diámetro de 4 mm.

La alimentación de reacción fue obtenida mezclando cinco corrientes individuales:

30 - Una primera corriente (F1) que contenía aproximadamente 99 % en peso de metanol y aproximadamente 1 % en peso de agua. Esta corriente fue suministrada con una rata de flujo de 1700 g/h. Esta corriente estaba libre de iones potasio, libre de iones sodio y libre de fósforo.

35 - Una segunda corriente (F2), una corriente de peróxido de hidrógeno acuoso. Esta corriente contenía 40 % en peso de peróxido de hidrógeno. Como agentes estabilizantes, esta corriente de peróxido de hidrógeno contenía 98.6 micromol de iones sodio por 1 mol de peróxido de hidrógeno, 91.8 micromol de fosfato (expresado como fósforo, P) por 1 mol de peróxido de hidrógeno, y 45 mg de nitrato por kg de peróxido de hidrógeno. Aparte de sodio, la corriente de peróxido de hidrógeno contenía sólo trazas (menos de 10 ppb en peso) de otros metales (hierro, aluminio, estaño, paladio). Tal solución acuosa de peróxido de hidrógeno está comercialmente disponible, es decir de Solvay como peróxido de hidrógeno grado crudo lavado, preparado de acuerdo a un proceso de antraquinona empleando un sistema de solvente que está esencialmente libre de nitrógeno orgánico y compuestos de fósforo.
40 Esta corriente fue suministrada con una rata de flujo de 278 g/h.

- Una tercera corriente (F3), una corriente de propileno (propileno grado polímero) que contenía 99.9 % en peso de propeno, donde el restante era esencialmente propileno. Esta corriente fue suministrada con una rata de flujo de 142 g/h.

45 - Una cuarta corriente (F4) era una corriente acuosa que contenía diferentes sales de hidrogenofosfato de acuerdo con los ejemplos de la invención y los ejemplos de comparación mostrados aquí abajo. Esta cuarta corriente fue añadida en una cantidad tal que se obtuvieron las relaciones molares individuales en la alimentación de reacción, de acuerdo con los procesos de la invención y los ejemplos de comparación mostrados aquí abajo.

50 - Se suministró una quinta corriente (F5, MeOH de reposición) la cual resulta del circuito de reciclado de metanol como se describe aquí abajo, con una rata de flujo tal que el inventario de metanol en la planta permanece constante.

Todas las corrientes fueron suministradas con ratas de flujo constante en forma líquida, mezcladas, y la corriente mixta, es decir la alimentación de reacción que consistía en una fase líquida individual, fue pasada a través del reactor R1 a temperatura ambiente. También la mezcla líquida de reacción en el reactor R1 consistía en una fase líquida individual.

- 5 Cada 20 minutos se determinó automáticamente el contenido de peróxido de hidrógeno en la fracción líquida del efluente del reactor, obtenida después de bajar la presión de la mezcla de reacción, por colorimetría usando un titulador Metrohm ADI 2015 combinado con un espectrómetro UV/vis Zeiss MCS521 de arreglo de díodos, de acuerdo con el método de sulfato de titanilo. Con base en este contenido de peróxido de hidrógeno y el flujo másico de las corrientes a través de R1, se calculó la conversión de peróxido de hidrógeno. Se ajustó la temperatura del medio de enfriamiento pasado a través de la chaqueta de enfriamiento de R1, como se discutió arriba, de modo que el valor así determinado de la conversión de peróxido de hidrógeno fue mantenido constante a un valor de aproximadamente 90 %, es decir en el rango de aproximadamente 87 a aproximadamente 93 %.

Columna de destilación K1

- 15 El efluente del reactor R1, la porción líquida y también la gaseosa de él, fueron pasados a una columna de destilación y destilados a presión ambiente. La columna de destilación (DN25x2600 mm de longitud, PN 10) estaba hecha de acero inoxidable y equipada con un empaquetado Sulzer CY. La destilación fue operada bajo presión ambiente y se ajustaron otras condiciones de operación (calentamiento del fondo, relación de reflujo) de modo que esencialmente todo el óxido de propileno estaba presente en la corriente de cabeza. La corriente de fondo contenía aproximadamente 85 % en peso de metanol y esencialmente todo el peróxido de hidrógeno que no reaccionó.
- 20 Se pasó esta corriente de fondo a través de un intercambiador de calor y se llevó a una temperatura de 35 °C. Antes de introducir esta corriente en el reactor R2, ella fue mezclada con una corriente de propileno (propileno grado polímero con un contenido de 99.9 % en peso de propeno, siendo el restante esencialmente propano; rata de flujo: de 22.5 g/h).

Reactor R2

- 25 El reactor R2 era idéntico a R1 pero operado como un reactor esencialmente adiabático. R2 contenía 292 g del mismo catalizador de 1-silicalita de titanio usado en R1. Para alcanzar condiciones adiabáticas, se retiró la chaqueta de R2, y se aisló adicionalmente R2. Contrario a la termocupla usada en R1, R2 contenía una termocupla de 5 veces. Así como R1,
- 30 se operó R2 en modo de corriente ascendente donde se ajustó la presión a un valor de 15 bar de modo que no se formó fase gaseosa en R2. La conversión de peróxido de hidrógeno en R2 fue determinada como se describió para R1. A la salida de R2, la conversión de peróxido de hidrógeno fue de por lo menos 99.8 %.

Procesado adicional de la corriente de salida de R2

- 35 Se combinaron la corriente de mezcla de reacción retirada de R2 y la corriente de cabeza obtenida de K1 y se pasaron como corriente de alimentación a una columna de destilación de corriente descendente K2. K2 estaba hecha de acero inoxidable (DN25x3600 mm de longitud, PN 10), equipada con un empaquetado Sulzer CY y operada a presión ambiente. Se ajustaron las condiciones de destilación (calentamiento de fondo, relación externa de reflujo) de modo que el contenido de propeno de la corriente de fondo estaba por debajo de 100 ppm en peso. Se usó metanol que tenía una temperatura de 2 °C como reflujo externo y se pasó a la cabeza de K2. El contenido de óxido de propileno de la corriente de cabeza obtenida de K2 estaba por debajo de 100 ppm en volumen. La corriente de fondo obtenida de K2 fue entonces pasada a una columna de destilación de corriente descendente K3.

- 45 K3 estaba hecha de vidrio (DN50,3300 mm de longitud), equipada con un empaquetado Sulzer EX y operada a presión ambiente. Se ajustaron las condiciones de destilación (calentamiento del fondo, relación de reflujo) de modo que el contenido de óxido de propileno en la corriente de fondo estaba por debajo de 100 ppm en peso. El contenido de óxido de propileno en la corriente de cabeza obtenida de K2 era de por lo menos 98 % en peso. Esta corriente de cabeza, una mezcla cruda de óxido de propileno, puede ser purificada adicionalmente o usada como tal, dependiendo de las especificaciones de pureza. La corriente de fondo obtenida de K3 fue pasada entonces a una columna de destilación de corriente descendente K4.

- 50 K4 estaba hecha de vidrio (DN50, 2200 mm de longitud), equipada con un empaquetado Sulzer CY y operada a presión ambiente. Se ajustaron las condiciones de destilación (calentamiento del fondo, relación de reflujo) de modo que la corriente de fondo tenía un contenido de metanol inferior a 0.5 % en peso y la corriente de cabeza un contenido de metanol de por lo menos 98.5 % en peso, y un contenido de agua de 1 % en peso como máximo. La mayor porción de esta corriente de cabeza es reciclada como material de partida hacia R1 (la primera corriente

presente en la alimentación de reacción, como se describió aquí arriba); una porción menor de esta corriente de cabeza es usada como reflujo externo para la columna de destilación K2.

Para determinar los rendimientos del producto deseado óxido de propileno, y de los subproductos 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno, se determinó la cantidad y la composición de todas las corrientes de alimentación y corrientes de salida. Para reducir al máximo los errores experimentales, se recolectaron todas las corrientes líquidas que entraban a y abandonaban la planta y se determinó su cantidad pesándolas. La cantidad de la corriente gaseosa que dejaba la cabeza de la columna de destilación K2 fue determinada usando un medidor de flujo de gas de precisión de prueba húmeda tipo tambor (Ritter, Series TG).

La composición de las corrientes líquidas fue determinada mediante cromatografía cuantitativa de gas con un método de estándar interno. El contenido de agua fue determinado mediante titulación Karl-Fischer. El contenido de peróxido de hidrógeno en la solución acuosa empleada como material de partida fue determinado por manganometría. El contenido de hidroperoxipropanoles fue determinado indirectamente a través del contenido de propilenglicol antes a y después de la reducción de dichos hidroperoxipropanoles con trifenilfosfina. Puesto que este subproducto está presente sólo en corrientes internas, su determinación no es relevante para el cálculo de rendimientos globales.

La composición de la corriente gaseosa fue determinada también por cromatografía de gases. Todos los rendimientos y selectividades están referidos a peróxido de hidrógeno. Puesto que la conversión de peróxido de hidrógeno es completa (el peróxido de hidrógeno no convertido en R2 se descompondrá durante el proceso), el rendimiento y la selectividad para un producto son iguales para cada uno de los otros. Puesto que los experimentos son realizados por un largo tiempo y los aparatos son usados en operación estable, la acumulación de reactivos o productos dentro del aparato puede ser despreciada. Los balances de masa sobre el período de los experimentos concuerdan dentro de menos de 2 %.

El rendimiento de un producto dado A basado en el peróxido de hidrógeno (Y_A) es determinado generalmente por la expresión general:

$$Y_A = n_A \times (\text{mol de producto A en corrientes de salida}) / (\text{mol de H}_2\text{O}_2 \text{ en corriente de alimentación F2})$$

Donde

- n_A es un factor estequiométrico definido como moles de H_2O_2 necesarias para producir un mol de producto A. Este factor es 1 para óxido de propileno, 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol y propilenglicol y 2 para oxígeno y acetaldehído que es formado por la descomposición catalizada con ácido de los hidroperoxipropanoles.

- "mol de producto A en corrientes de salida", como se usa en la ecuación de arriba, está definido como la cantidad total de producto A presente en todas las corrientes que salen de la planta durante el tiempo del experimento, expresada en moles.

- "mol de H_2O_2 en F2", como es usado en la ecuación arriba, está definido como la cantidad total de H_2O_2 alimentada a la planta con la corriente F2 durante el tiempo del experimento, expresada en moles.

Como se indica abajo, para llevar a cabo los siguientes experimentos, los reactores R1 y R2 fueron llenados con catalizadores. Entonces, se inició la alimentación de metanol (F1), y se operó la planta por tanto tiempo como fuera necesario para establecer un circuito estable de metanol a través del reactor R1 → fondo de la columna K2 → reactor R2 → fondo de la columna K2 → fondo de la columna K3 → cabeza de la columna K4 y retorno al R1. La temperatura del medio de enfriamiento pasado a través de la chaqueta de enfriamiento de R1 fue ajustada a 29 °C y la temperatura de la corriente de alimentación a R2 fue ajustada a 35°C y mantenida constante a través de los experimentos. Así, se inició la alimentación de la corriente de peróxido de hidrógeno (F2), la corriente de propeno (F3), la corriente de aditivo (F4), y la reposición de metanol (F5). Si durante un experimento se desactivara el catalizador, se incrementaba gradualmente la temperatura del medio de enfriamiento en R1 con objeto de compensar la desactivación. Si era o no necesario el incremento de la temperatura del medio de enfriamiento, fue decidido con base en la conversión de peróxido de hidrógeno, determinada como se describió arriba. El balance fue iniciado una vez que la conversión de peróxido de hidrógeno en R1 alcanzó el valor de aproximadamente 90 % y fue estable dentro del rango de 87 a 93 % y toda la planta se encontraba en estado estable. Después de haber conducido un primer experimento dado, usando un aditivo específico presente en la corriente de aditivo (F4), se condujo un experimento dado usando una corriente de aditivo diferente, en la mayoría de los casos sin cambiar el catalizador en R1 y R2. Con objeto de reducir al máximo la diferencia en la temperatura entre los experimentos, aquellos con una mayor cantidad de aditivo fueron realizados primero y a continuación los experimentos con menores cantidades de aditivos. Después de cambiar el aditivo o su cantidad, se ajustó la temperatura del medio de enfriamiento para alcanzar la conversión deseada de peróxido de hidrógeno en R1. Usualmente, se necesitaron menos de 48 horas para alcanzar un nuevo estado estable, después de cambiar la cantidad y/o naturaleza el aditivo.

Ejemplo 1: preparación de óxido de propileno con un contenido de potasio en la alimentación de reacción de 133 micromol por 1 mol de peróxido de hidrógeno

5 El experimento fue ejecutado con un catalizador fresco. Se añadió hidrogenofosfato de dipotasio (1.25 % en peso, solución acuosa) como corriente F4. La cantidad añadida de solución de hidrogenofosfato de dipotasio fue elegida de modo que en la alimentación de reacción a R1, la relación molar de potasio a peróxido de hidrógeno fue de 133 micromol de K por mol de peróxido de hidrógeno, la relación molar de (potasio + sodio) a fósforo fue de 1.46, la relación molar de potasio a sodio fue de 1.35, y la relación molar de potasio a fósforo fue de 0.84. Después de haber alcanzado una conversión constante de peróxido de hidrógeno de 90 % en R1 (después de 90 h, temperatura del medio de enfriamiento en R1 31.8 °C), se inició y continuó el balance por 250 h. Con objeto de mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en R1, el medio de enfriamiento en R1 tuvo que ser incrementado con una rata promedio de 0.35 °C por día. Durante las 250 h, la conversión de peróxido de hidrógeno después de R2, fue de 99.9 %. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

óxido de propileno	89.4 %
1-metoxi-2-propanol	2.1 %
2-metoxi-1-propanol	2.0 %
propilenglicol	0.8 %
acetaldehído	1.1 %
oxígeno	2.0 %

15 El rendimiento total en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno fue de 8.0 %. En este balance, varios subproductos que están presentes sólo en cantidades menores, no fueron mencionados de manera explícita. Esta es la razón por la cual los rendimientos arriba mencionados no suman 100 %. Estos subproductos son, por ejemplo, dipropilenglicol monometiléter, tripropilenglicol monometiléter, dipropilenglicol, tripropilenglicol, formaldehído, hidroxiacetona, propionaldehído, acetona, metilformiato, 1,1-dimetoximetano, 1,1-dimetoxietano, 1,1-dimetoxipropano, 4-metil-1,3-dioxolano, 2,4-dimetil-1,3-dioxolano, 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano, 2,2,4-trimetil-1,3-dioxolano. Si se toman en cuenta estos subproductos, el error en el balance es < 1 %.

Ejemplo de comparación 1: preparación de óxido de propileno con un contenido de potasio en la alimentación de reacción de 100 micromol por 1 mol de peróxido de hidrógeno

25 Se continuó el experimento de acuerdo al Ejemplo 1. Se añadió como corriente F4 hidrogenofosfato de dipotasio (1.25 % en peso, solución acuosa). La cantidad añadida de solución de hidrogenofosfato de dipotasio fue elegida de modo que en la alimentación de reacción a R1, la relación molar de potasio a peróxido de hidrógeno era de 100 micromol de K por mol de peróxido de hidrógeno. La relación molar de (potasio + sodio) a fósforo era entonces de 1.40, la relación molar de potasio a sodio fue de 1.01, y la relación molar de potasio a fósforo fue de 0.70. Después de 40 h, se alcanzó una conversión constante de peróxido de hidrógeno de 90 % en R1, a una temperatura del medio de enfriamiento de 33.9 °C. En este punto, se inició el balance y se continuó por 340 h. Con objeto de mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en R1, el medio de enfriamiento en R1 tuvo que ser incrementado con una rata promedio de 0.46 °C por día. Durante las 340 h, la conversión de peróxido de hidrógeno, después de R2, fue de 99.9 %. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

óxido de propileno	86.3 %
1-metoxi-2-propanol	2.5 %
2-metoxi-1-propanol	2.7 %
propilenglicol	1.1 %
acetaldehído	1.4 %
oxígeno	1.6 %

5 El rendimiento total en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno fue de 9.3 %. En este balance, varios subproductos que están presentes sólo en cantidades menores no fueron mencionados de manera explícita. Se hace referencia a la respectiva discusión del ejemplo 1. Si los subproductos son tenidos en cuenta, el error en el balance es < 1 %.

Ejemplo de comparación 2: preparación de óxido de propileno con un contenido de cesio en la alimentación de reacción de 129 micromol por 1 mol de peróxido de hidrógeno

10 Se continuó el experimento de acuerdo con el ejemplo de comparación 1. Se cambió el aditivo presente en la corriente F4. En lugar de hidrogenofosfato de dipotasio, se añadió hidrogenofosfato de dicesio (1.25 % en peso, solución acuosa) a la corriente F4. La cantidad de solución de hidrogenofosfato de dicesio añadida fue elegida de modo que en la alimentación de reacción a R1, la relación molar de cesio a peróxido de hidrógeno era de 129 micromol de Cs por mol de peróxido de hidrógeno. La relación molar de sodio a fósforo fue entonces de 0.63, la relación molar de potasio a sodio fue de 0, y la relación molar de potasio a fósforo fue de 0. Después de 38 h, se alcanzó una conversión constante de peróxido de hidrógeno de 90 % en R1, a una temperatura del medio de enfriamiento de 41.1 °C. En este punto, se inició el balance y se continuó por 140 h. Con objeto de mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en R1, tuvo que incrementarse el medio de enfriamiento en R1 con una rata promedio de 0.25 °C por día. Durante las 140 h, la conversión de peróxido de hidrógeno después de R2, fue de 99.9 %. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

óxido de propileno	86.5 %
1-metoxi-2-propanol	2.0 %
2-metoxi-1-propanol	1.8 %
propilenglicol	0,8 %
acetaldehído	1.1 %
oxígeno	4.4 %

20 El rendimiento total en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno fue de 10.1 %. En este balance, no se mencionan de manera explícita varios subproductos que están presentes sólo en cantidades menores. Se hace referencia a la respectiva discusión en el ejemplo 1. Si los subproductos son tenidos en cuenta, el error en el balance es < 1 %.

25 **Ejemplo de comparación 3:** preparación de óxido de propileno con un contenido de sodio en la alimentación de reacción de 270,6 micromol por 1 mol de peróxido de hidrógeno

30 El experimento fue ejecutado con catalizador fresco, como en el ejemplo 1. Se añadió hidrogenofosfato de disodio (1.25 % en peso, solución acuosa) como corriente F4. La cantidad añadida de solución de hidrogenofosfato de disodio fue elegida de modo que en la alimentación de reacción a R1, la relación molar de sodio a peróxido de hidrógeno era de 270,6 micromol de Na por mol de peróxido de hidrógeno (es decir en adición al sodio presente en la corriente F2, 98,6 micromol de Na por mol de peróxido de hidrógeno, se añadieron otros 172 micromol de sodio por 1 mol de peróxido de hidrógeno, a través de la corriente F4). La relación molar de sodio a fósforo fue entonces de 1.52, la relación molar de potasio a sodio fue de 0, y la relación molar de potasio a fósforo fue de 0. Después de haber alcanzado una conversión constante de peróxido de hidrógeno de 90 % en R1 (después de 120 h, temperatura del medio de enfriamiento de 31.0 °C), se inició el balance y se continuó por 260 h. Con objeto de mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en R1, tuvo que incrementarse el medio de enfriamiento en R1 con una rata promedio de 0.31 °C por día. Durante las 260 h, la conversión de peróxido de hidrógeno después de R2, era de 99.85 %. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

óxido de propileno	89.0 %
1-metoxi-2-propanol	2.0 %

(continuación)

2-metoxi-1-propanol	1.9 %
propilenglicol	0,8 %
acetaldehído	1.3 %
oxígeno	3.1 %

5 El rendimiento total en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno fue de 9.1 %. En este balance, algunos subproductos que están presentes sólo en cantidades menores, no son mencionados de manera explícita. Se hace referencia a la respectiva discusión en el Ejemplo 1. Si los subproductos son tenidos en cuenta, el error en el balance es < 1 %.

Ejemplo de comparación 4: Preparación de óxido de propileno con un contenido de potasio en la alimentación de reacción de 195 micromol por 1 mol de peróxido de hidrógeno

10 Se continuó el experimento de acuerdo al Ejemplo de comparación 3. Se añadió hidrogenofosfato de dipotasio (1.25 % en peso, solución acuosa) como corriente F4. La cantidad de solución añadida de hidrogenofosfato de dipotasio fue elegida de modo que en la alimentación de reacción a R1, la relación molar de potasio a peróxido de hidrógeno era de 195 micromol de K por mol de peróxido de hidrógeno. La relación molar de (potasio + sodio) a fósforo fue entonces de 1.55, la relación molar de potasio a sodio era de 1.98, y la relación molar de potasio a fósforo era de 1.03. Después de 10 h, se alcanzó una conversión constante de peróxido de hidrógeno de 90 % en R1, a una temperatura de medio de enfriamiento de 38.0 °C. En este punto, se inició el balance y se continuó por 180 h. Con objeto de mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en R1, tuvo que incrementarse el medio de enfriamiento en R1 con una rata promedio de 0.31 °C por día. Durante las 180 h, la conversión de peróxido de hidrógeno después de R2, fue de 99.85 %. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

óxido de propileno	88.0 %
1-metoxi-2-propanol	1.9 %
2-metoxi-1-propanol	1.4 %
propilenglicol	0,8 %
acetaldehído	1.4 %
oxígeno	3.3 %

20 El rendimiento total en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno fue de 8.8 %. En este balance, algunos subproductos que están presentes sólo en cantidades menores, no son mencionados de manera explícita. Se hace referencia a la respectiva discusión en el Ejemplo 1. Si los subproductos son tenidos en cuenta, el error en el balance es < 1 %.

25 **Ejemplo 2:** Preparación de óxido de propileno con un contenido de potasio en la alimentación de reacción de 155 micromol por 1 mol de peróxido de hidrógeno

30 Se continuó el experimento de acuerdo al Ejemplo de comparación 4. Se añadió hidrogenofosfato de dipotasio (1.25 % en peso, solución acuosa) como corriente F4. La cantidad de solución añadida de hidrogenofosfato de dipotasio fue elegida de modo que en la alimentación de reacción a R1, la relación molar de potasio a peróxido de hidrógeno era de 155 micromol de K por mol de peróxido de hidrógeno. La relación molar de (potasio + sodio) a fósforo fue entonces de 1.50, la relación molar de potasio a sodio fue de 1.57, y la relación molar de potasio a fósforo fue de 0.91. Después de 110 h, se alcanzó una conversión constante de peróxido de hidrógeno de 90 % en R1, a una

temperatura de medio de enfriamiento de 38.0 °C. En este punto, se inició el balance y se continuó por 170 h. Con objeto de mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en R1, tuvo que incrementarse el medio de enfriamiento en R1 con una rata promedio de 0.31 °C por día. Durante las 170 h, la conversión de peróxido de hidrógeno después de R2, fue de 99.85 %. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

óxido de propileno	88.5 %
1-metoxi-2-propanol	2.0 %
2-metoxi-1-propanol	1.5 %
propilenglicol	0,8 %
acetaldehído	1.1 %
oxígeno	2.6 %

5

El rendimiento total en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno fue de 8.0 %. En este balance, algunos subproductos que están presentes sólo en cantidades menores, no son mencionados de manera explícita. Se hace referencia a la respectiva discusión en el Ejemplo 1. Si los subproductos son tenidos en cuenta, el error en el balance es < 1 %.

10 **Ejemplo de comparación 5:** Preparación de óxido de propileno con un contenido de sodio en la alimentación de reacción de 198.6 micromol por 1 mol de peróxido de hidrógeno

15 El experimento fue ejecutado con un catalizador fresco, como en el Ejemplo 1. Se añadió hidrogenofosfato de disodio (1.25 % en peso, solución acuosa) como corriente F4. La cantidad de solución de hidrogenofosfato de disodio fue elegida de modo que en la alimentación de reacción a R1, la relación molar de sodio a peróxido de hidrógeno fue de 198.6 micromol de Na por mol de peróxido de hidrógeno (es decir adicionalmente al sodio contenido en la corriente F2, 98.6 micromol de Na por mol de peróxido de hidrógeno, se añadieron otros 100 micromol de sodio por 1 mol de peróxido de hidrógeno a través de la corriente F4). La relación molar de sodio a fósforo fue entonces de 1.40, la relación molar de potasio a sodio fue de 0, y la relación molar de potasio a fósforo fue de 0. Después de haber alcanzado una conversión constante de peróxido de hidrógeno de 90 % en R1 (después de 120 h, temperatura del medio de enfriamiento 29.5 °C), el balance fue iniciado y continuó por 230 h. Con objeto de mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en R1 tuvo que incrementarse el medio de enfriamiento en R1 con una rata promedio de 0.64 °C por día. Durante las 230 h, la conversión de peróxido de hidrógeno después de R2, fue de 99.8 %. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

20

óxido de propileno	86.6 %
1-metoxi-2-propanol	2.8 %
2-metoxi-1-propanol	3.2 %
propilenglicol	1.2 %
acetaldehído	1.2 %
oxígeno	1.5 %

25 El rendimiento total en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno fue de 9.9 %. En este balance, algunos subproductos que están presentes sólo en cantidades menores, no son mencionados de manera explícita. Se hace referencia a la respectiva discusión en el Ejemplo 1. Si los subproductos son tenidos en cuenta, el error en el balance es < 1 %.

30 **Ejemplo de comparación 6:** Preparación de óxido de propileno con un contenido de amonio en la alimentación de reacción de 171 micromol por 1 mol de peróxido de hidrógeno

5 El experimento fue ejecutado con un catalizador fresco, como en el Ejemplo 1. Se añadió hidrogenofosfato de diamonio (1.25 % en peso, solución acuosa) como corriente F4. La cantidad de solución añadida de hidrogenofosfato de diamonio fue elegida de modo que en la alimentación de reacción a R1, la relación molar de amonio a peróxido de hidrógeno fue de 171 micromol de amonio por mol de peróxido de hidrógeno (puesto que en la corriente F2 no había amonio presente, todo el amonio es añadido vía corriente F4). La relación molar de sodio a fósforo fue entonces de 0.56, la relación molar de potasio a sodio fue de 0, y la relación molar de potasio a fósforo fue de 0. Después de haber alcanzado una conversión constante de peróxido de hidrógeno de 90 % en R1 (después de 100 h, temperatura del medio de enfriamiento 29.3 °C), se inició el balance y se continuó por 216 h. Con objeto de mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en R1 tuvo que incrementarse el medio de enfriamiento en R1 con una rata promedio de 1.1 °C por día. Durante las 216 h, la conversión de peróxido de hidrógeno después de R2, fue de 99.9 %. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

óxido de propileno	86.9 %
1-metoxi-2-propanol	3.1 %
2-metoxi-1-propanol	3.9 %
propilenglicol	1.3 %
acetaldehído	0.7 %
oxígeno	0.7 %

15 El rendimiento total en 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno fue de 9.7 %. En este balance, algunos subproductos que están presentes sólo en cantidades menores, no son mencionados de manera explícita. Se hace referencia a la respectiva discusión en el Ejemplo 1. Si los subproductos son tenidos en cuenta, el error en el balance es < 1 %.

Resumen de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos

Ejemplo	Aditivo M	Cantidad añadida de M (micromol/mol de H ₂ O ₂)	Potasio en la alimentación de reacción (micromol/mol de H ₂ O ₂)	K/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	(Na + K)/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	K/Na en la alimentación de reacción (mol/mol)	T (promedio) (°C) ^{b)}	Rendimiento de subproducto (%) ^{a)}
E1	Potasio	133	133	0,84	1,46	1,35	33,6	8,0
CE1	Potasio	100	100	0,70	1,40	1,01	37,2	9,3
CE2	Cesio	129	0	0	0,63	0	41,8	10,1
CE3	Sodio	172	0	0	1,52	0	32,7	9,1
CE4	Potasio	195	195	1,03	1,55	1,98	39,2	8,8
E2	Potasio	155	155	0,91	1,50	1,57	39,1	8,0
CE5	Sodio	100	0	0	1,40	0	32,6	9,9
CE6	Amonio	171	0	0	0,56	0	31,9	9,7

20 a) Suma de los rendimientos de 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol, propilenglicol, acetaldehído, y oxígeno. El rendimiento está calculado respecto a peróxido de hidrógeno.

b) T (media) está definido como (temperatura del medio de enfriamiento en R1 al comienzo del balance + temperatura del medio de enfriamiento en R1 al final del balance)/2.

Comparación de los ejemplos donde se usa potasio

(arreglada de acuerdo a incremento de cantidad de potasio añadido)

Ejemplo	Aditivo M	Cantidad añadida de M (micromol/mol de H ₂ O ₂)	Potasio en la alimentación de reacción (micromol/mol de H ₂ O ₂)	K/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	(Na + K)/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	K/Na en la alimentación de reacción (mol/mol)	T (promedio) (°C)	Rendimiento de subproducto (%)
CE1	Potasio	100	100	0,70	1,40	1,01	37,2	9,3
E1	Potasio	133	133	0,84	1,46	1,35	33,6	8,0
E2	Potasio	155	155	0,91	1,50	1,57	39,1	8,0
CE4	Potasio	195	195	1,03	1,55	1,98	39,2	8,8

5

Esta comparación muestra que sólo por encima de 100 micromol y por debajo de 195 micromol de potasio añadido, se obtuvo una baja selectividad de subproductos preferida. Por eso se mostró que existe un rango preferido para el potasio presente en la alimentación de reacción, que conduce a una baja selectividad de subproducto.

Comparación de los ejemplos respecto al reemplazo de potasio por cesio

Ejemplo	Aditivo M	Cantidad añadida de M (micromol/mol de H ₂ O ₂)	Potasio en la alimentación de reacción (micromol/mol de H ₂ O ₂)	K/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	(Na + K)/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	K/Na en la alimentación de reacción (mol/mol)	T (promedio) (°C)	Rendimiento de subproducto (%)
E1	Potasio	133	133	0,84	1,46	1,35	33,6	8,0
CE2	Cesio	129	0	0	0,63	0	41,8	10,1

10

La comparación del Ejemplo 1 y el Ejemplo de comparación 2 muestra que mientras la cantidad de M añadido es esencialmente constante, el reemplazo de potasio por esencialmente la misma cantidad de cesio - que conduce a relaciones de K/H₂O₂, K/P, (Na+K)/P y K/Na en la alimentación de reacción que están fuera de los rangos preferidos de la invención - conduce a un claro incremento en la selectividad de subproducto.

15

Comparación de los ejemplos respecto al reemplazo de potasio por sodio

Ejemplo	Aditivo M	Cantidad añadida de M (micromol/mol de H ₂ O ₂)	Potasio en la alimentación de reacción (micromol/mol de H ₂ O ₂)	K/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	(Na + K)/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	K/Na en la alimentación de reacción (mol/mol)	T (promedio) (°C)	Rendimiento de subproducto (%)
CE3	Sodio	172	0	0	1,52	0	32,7	9,1

Ejemplo	Aditivo M	Cantidad añadida de M (micromol/mol de H ₂ O ₂)	Potasio en la alimentación de reacción (micromol/mol de H ₂ O ₂)	K/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	(Na + K)/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	K/Na en la alimentación de reacción (mol/mol)	T (promedio) (°C)	Rendimiento de subproducto (%)
E2	Potasio	155	155	0,91	1,50	1,57	39,1	8,0
CE1	Potasio	100	100	0,70	1,40	1,01	37,2	9,3
CE5	Sodio	100	0	0	1,40	0	32,6	9,9

- 5 La comparación del Ejemplo de comparación 3 con el Ejemplo 2, donde ambos tienen una cantidad similar de M añadido, muestra que el reemplazo de potasio por sodio conduce a un incremento en la selectividad de subproducto. Además, esta comparación muestra que no sólo es la relación de (Na+K)/P la que conduce a bajas selectividades de subproducto (ambos valores están en el rango preferido); necesariamente, el aditivo M tiene que ser potasio para lograr los resultados preferidos.

Aunque el Ejemplo de comparación 1 muestra una cantidad de potasio añadido que está por fuera del rango de la invención, la comparación de CE 1 con CE 5 muestra sin embargo que en tanto se refiere a potasio y sodio, el potasio es el aditivo preferido.

10 Comparación de los ejemplos respecto al reemplazo de potasio por amonio

Ejemplo	Aditivo M	Cantidad añadida de M (micromol/mol de H ₂ O ₂)	Potasio en la alimentación de reacción (micromol/mol de H ₂ O ₂)	K/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	(Na + K)/P en la alimentación de reacción (mol/mol)	K/Na en la alimentación de reacción (mol/mol)	T (promedio) (°C)	Rendimiento de subproducto (%)
CE3	Sodio	172	0	0	1,52	0	32,7	9,1
E2	Potasio	155	155	0,91	1,50	1,57	39,1	8,0
CE6	Amonio	171	0	0	0,56	0	31,9	9,7

- 15 La comparación de los Ejemplos de comparación 3 y 6 (y el Ejemplo 2) muestra que reemplazando el no preferido sodio por esencialmente la misma cantidad de amonio conduce a un incremento aún mayor de la selectividad de subproducto. También se hace referencia a la comparación de sodio con potasio arriba. Como se discutió arriba, todos los experimentos de balance fueron ejecutados a un valor constante de conversión de peróxido de hidrógeno de 90 % en el reactor R1. Con objeto de mostrar que las selectividades de subproducto obtenidas de los Ejemplos y los Ejemplos de comparación no tienen correlación con T (promedio) - las temperaturas promedio que están dentro de un rango comparativamente estrecho de aproximadamente 10 °C -se hace referencia a la Fig. 1. Allí, se muestra una gráfica de las selectividades de subproducto (en %) contra T (promedio) (en °C). Esto muestra que la elección de un valor constante de conversión de peróxido de hidrógeno como punto de referencia es la mejor elección, sobre todo porque es sabido que es esta conversión la que tiene una influencia significativa en las selectividades de subproducto, porque las reacciones que conducen a los subproductos son esencialmente reacciones consecutivas.

Referencias citadas

Clerici et al., J. Catal. 140 (1993) páginas 71-83

25 EP 0 230 949 A2

ES 2 534 369 T3

EP 0 712 852 A1

EP 0 757 043 A1

WO 99/48882 A1

WO 2004/029032 A1

5 EP 1 085 017 A1

EP 1 122 249 A1

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a edición, volumen A13 (1989) páginas 443-466

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a edición, volumen A22, páginas 214 WO 2005/103024 A1

WO 2010/130610 A1

10 WO 2007/074101 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso continuo para la producción de óxido de propileno que incluye la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución en metanol, en presencia de un catalizador de 1-silicalita de titanio para obtener óxido de propileno, donde dentro de un reactor se introduce una alimentación de reacción que incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno, donde dicha alimentación de reacción contiene cationes potasio (K^+) en una cantidad de 110 a 190 micromol respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción, y contiene además fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, donde la alimentación de reacción contiene K^+ en una cantidad de 120 a 175 micromol, preferiblemente de 130 a 160 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, donde en la alimentación de reacción, la relación molar de K^+ respecto a P está en el rango de 0.75 a 1.0, preferiblemente de 0.8 a 0.95.
- 15 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la alimentación de reacción contiene adicionalmente iones sodio (Na^+).
5. El proceso de la reivindicación 4, donde en la alimentación de reacción la relación molar de K^+ respecto a Na^+ es mayor o igual a 0.1.
6. El proceso de la reivindicación 4 o 5, donde en la alimentación de reacción, la relación molar de K^+ respecto a Na^+ está en el rango de 1.0 a 3.0, preferiblemente de 1.2 a 1.75, más preferiblemente de 1.3 a 1.6.
- 20 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, donde en la alimentación de reacción, la relación molar de K^+ más Na^+ respecto a P está en el rango de 1.43 a 1.53, preferiblemente de 1.44 a 1.52, más preferiblemente de 1.45 a 1.51.
- 25 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la cantidad total de (a) iones de metales alcalinos diferentes a K^+ y Na^+ , (b) iones de metales alcalinotérreos, y (c) otros iones metálicos presentes en la alimentación de reacción es de 5 micromol como máximo, preferiblemente de 3 micromol como máximo, más preferiblemente de 1 micromol como máximo, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la alimentación de reacción es obtenida de una alimentación de peróxido de hidrógeno, una alimentación de metanol, y una alimentación de propeno.
- 30 10. El proceso de la reivindicación 9, donde la alimentación de peróxido de hidrógeno contiene K^+ en una cantidad inferior a 110 micromol, preferiblemente inferior a 70 micromol, más preferiblemente inferior a 30 micromol, en particular inferior a 5 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de peróxido de hidrógeno.
- 35 11. El proceso de la reivindicación 10, donde se añade por lo menos una solución que contiene K^+ y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo, a la alimentación de peróxido de hidrógeno o a la alimentación de propeno o a la alimentación de metanol o a una alimentación mixta de dos o tres de ellos, en una cantidad tal que la alimentación de reacción contiene K^+ , Na^+ , y P en la forma de aniones de por lo menos un oxiácido de fósforo en cantidades como está definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
12. El proceso de la reivindicación 11, donde la por lo menos una solución es una solución acuosa de hidrogenofosfato de dipotasio.
- 40 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde la alimentación de peróxido de hidrógeno es una alimentación de peróxido de hidrógeno acuosa o una metanólica o una acuosa/metanólica, preferiblemente una acuosa, que contiene peróxido de hidrógeno preferiblemente en una cantidad de 25 a 75 % en peso, más preferiblemente de 30 a 50 % en peso.
- 45 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, donde la alimentación de propeno contiene adicionalmente propano, donde la relación de volumen de propeno a propano está preferiblemente en el rango de 99.99:0.01 a 95:5.
15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 donde, cuando es introducida en el reactor, la alimentación de reacción, consiste en una fase líquida.

16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la presión en el reactor bajo la cual es llevada a cabo la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol, en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio es de por lo menos 10 bar, preferiblemente por lo menos 15 bar, más preferiblemente por lo menos 20 bar y en particular en el rango de 20 a 40 bar.
- 5 17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde la mezcla de reacción en el reactor es enfriada externa y/o internamente de modo que la temperatura máxima de la mezcla de reacción en el reactor está en el rango de 30 a 70°C.
- 10 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde el catalizador de 1-silicalita de titanio contiene 1-silicalita de titanio como material catalíticamente activo incorporado en una matriz porosa, preferiblemente en una matriz mesoporosa, más preferiblemente en una matriz mesoporosa de sílice.
19. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio, es llevada a cabo por un método que incluye
- 15 (i) reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en solución de metanol en presencia del catalizador de 1-silicalita de titanio, en por lo menos un reactor R1 que es operado preferiblemente en modo isotérmico, donde dentro de R1 se introduce una alimentación de reacción que incluye propeno, metanol y peróxido de hidrógeno, donde dicha alimentación de reacción contiene cationes potasio (K^+) en una cantidad de 110 a 190 micromol, respecto a 1 mol de peróxido de hidrógeno presente en la alimentación de reacción, y contiene además fósforo (P) en la forma de aniones de por lo menos un oxiacido de fósforo;
- 20 (ii) separación de una corriente que contiene peróxido de hidrógeno que no reaccionó de la mezcla de reacción obtenida de (i) y retirada de R1, donde dicha separación es llevada a cabo preferiblemente mediante destilación en por lo menos 1, preferiblemente 1 columna de destilación K1;
- 25 (iii) mezcla de la corriente que contiene peróxido de hidrógeno que no reaccionó con una corriente de propeno, pasando la corriente mixta dentro de por lo menos 1, preferiblemente 1 reactor R2 que contiene el catalizador de 1-silicalita de titanio y que es operado preferiblemente en modo adiabático, y reacción del propeno con peróxido de hidrógeno en R2,
- donde la conversión de peróxido de hidrógeno en R1 está preferiblemente en el rango de 85 a 95 %, más preferiblemente en el rango de 87 a 93 %.
20. El proceso de la reivindicación 19, que incluye además
- 30 (iv) destilación de una corriente combinada que consiste en la mezcla de reacción obtenida de (iii) y retirada de R2, y la corriente de cabeza obtenida de K1, en una columna de destilación K2 para obtener una corriente de cabeza que tiene un contenido de óxido de propileno de 100 ppm en volumen como máximo y una corriente de fondo que tiene un contenido de propeno de 100 ppm en peso como máximo, donde dicha destilación es llevada a cabo preferiblemente usando una corriente de metanol como reflujo externo;
- 35 (v) destilación de la corriente de fondo obtenida de (iv) en una columna de destilación K3 para obtener una mezcla de corriente de cabeza que contiene por lo menos 98 % en peso de óxido de propileno y una corriente de fondo que tiene un contenido de óxido de propileno de 100 ppm en peso como máximo.
21. El proceso de la reivindicación 20, que incluye además
- 40 (vi) destilación de la corriente de fondo obtenida de (v) en por lo menos un columna de destilación K4 para obtener una corriente de fondo que tiene un contenido de metanol de 0.5 % en peso como máximo y una corriente de cabeza que tiene un contenido de metanol de por lo menos 98.5 % en peso y un contenido de agua de 1 % en peso como máximo;
- 45 (vii) reciclaje de la corriente de cabeza obtenida de (vi) como material de partida del proceso continuo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 y/o como reflujo externo dentro de (iv) de acuerdo con la reivindicación 20.

Fig. 1

Selectividad de subproducto (%)

