

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 100**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2015 PCT/EP2015/066814**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16016070**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2015 E 15741188 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3174866**

54 Título: **Procedimiento para la epoxidación de una olefina**

30 Prioridad:

29.07.2014 EP 14178860

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

16.06.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (50.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE y
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**STOCHNIOL, GUIDO;
WÖLL, WOLFGANG y
SCHMIDT, FRANZ**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 767 100 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la epoxidación de una olefina

La presente invención está dirigida a un procedimiento para la epoxidación de una olefina utilizando un catalizador de silicalita de titanio conformado, dispuesto en un lecho de catalizador fijo.

- 5 La epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita de titanio se conoce por el documento EP 100 119 A1. La epoxidación se lleva a cabo en la fase líquida y el metanol ha resultado ser el disolvente preferido, proporcionando altas velocidades de reacción y selectividades de epóxido.

10 Para un uso técnico, el catalizador de silicalita de titanio se emplea preferiblemente como un catalizador conformado dispuesto en un lecho fijo de catalizador. Los métodos para preparar un catalizador de silicalita de titanio conformado emplean, en general, un aglutinante y una etapa de calcinación y proporcionan catalizadores de silicalita de titanio, conformados y secos.

15 Los métodos de la técnica anterior para la epoxidación de una olefina con peróxido de hidrógeno y una silicalita de titanio conformada dispuestos en un lecho fijo de catalizador comienzan, por lo general, con un catalizador seco, extrudido y pasan por una mezcla que contiene olefina y peróxido de hidrógeno en un disolvente de metanol sobre el lecho del catalizador sin ningún acondicionamiento previo del catalizador, tal como se describe en los documentos WO 00/76989, EP 1 085 017 A1 o EP 1 247 805 A1. El documento WO 97/47614 describe el lavado del catalizador de lecho fijo con disolvente de metanol antes de comenzar la reacción de epoxidación.

20 El documento WO 98/55228 describe un método para regenerar un catalizador de zeolita por calcinación a 250 a 800 °C y el uso del catalizador de zeolita regenerado para una epoxidación de olefinas. El método de regeneración del documento WO 98/55228 comprende una etapa de enfriamiento del catalizador calcinado en una corriente de gas inerte y el documento enseña enfriar lentamente, porque el enfriamiento rápido puede afectar negativamente a la dureza mecánica del catalizador. El documento enseña, además, que el purgado rápido del catalizador regenerado, seco y conformado durante el reinicio del reactor para una reacción adicional puede afectar negativamente la mecánica del catalizador. El documento WO 98/55228 propone en este contexto añadir un vapor líquido a la corriente de gas inerte utilizado en la etapa de enfriamiento en una cantidad de hasta 20 % en volumen y enseña agua, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, ésteres, nitrilos e hidrocarburos como adecuados, prefiriéndose agua y alcohol.

30 Los autores de la presente invención han observado ahora que poner en contacto un catalizador seco extrudido con metanol o una alimentación de reacción de epoxidación rica en metanol puede conducir a la ruptura de los productos extrudidos, lo que conduce a una eficacia reducida del catalizador cuando se emplea en un lecho de catalizador fijo. Los autores de la invención han observado, además, que la ruptura del catalizador se reduce si el catalizador extrudido seco se pone en contacto primero con un medio acuoso que tiene un bajo contenido de metanol y el contenido de metanol se aumenta posteriormente al nivel presente en la alimentación de reacción de epoxidación.

35 Objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la epoxidación de una olefina, que comprende las etapas:

- a) proporcionar un catalizador de silicalita de titanio seco y conformado;
- b) poner en contacto dicho catalizador con un primer líquido acondicionador que comprende más de 60% en peso de agua y menos de 40% en peso de metanol para proporcionar un catalizador acondicionado;
- 40 c) opcionalmente, poner en contacto dicho catalizador después de la etapa b) con al menos un líquido acondicionador adicional que tiene un contenido de metanol mayor que el contenido de metanol de dicho primer líquido acondicionador; y
- d) hacer pasar una mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno, agua y metanol a través de un lecho fijo de catalizador que comprende dicho catalizador acondicionado, en donde la relación en peso de agua a metanol es inferior a 1;
- 45 en donde al menos uno de dichos líquidos acondicionadores comprende agua y de 25 a 45 % en peso de metanol, siendo la cantidad combinada de agua y metanol al menos 95% en peso.

En la etapa a) del procedimiento de la invención, se proporciona un catalizador de silicalita de titanio seco, conformado. Para el propósito de la invención, un catalizador seco es un catalizador que esencialmente no contiene

agua o disolvente orgánico polar que comprende un grupo hidroxilo. En particular, un catalizador seco contiene menos de 10% en peso de agua y disolventes orgánicos polares que comprenden un grupo hidroxilo, preferiblemente menos de 5% en peso. El catalizador seco puede obtenerse mediante una etapa de calcinación en la que el catalizador se calienta a una temperatura de más de 200 °C, preferiblemente a una temperatura de 400 a 1000 °C con el fin de separar componentes volátiles u orgánicos descomponibles. El catalizador seco puede obtenerse alternativamente mediante una regeneración térmica de un catalizador utilizado, preferiblemente un catalizador que se ha utilizado en una reacción de epoxidación. La regeneración térmica se puede llevar a cabo sometiendo un catalizador utilizado a una temperatura de 200 a 600 °C, preferiblemente de 250 a 500 °C. La regeneración térmica se lleva a cabo preferiblemente haciendo pasar una corriente de gas sobre el catalizador con el fin de separar los componentes volátiles. La corriente de gas puede ser un gas inerte, tal como nitrógeno o vapor de agua, o puede ser una corriente de gas que contiene oxígeno, tal como aire o aire agotado en oxígeno para separar los depósitos por oxidación. El catalizador de silicalita de titanio seco y conformado se proporciona preferiblemente en la etapa a) a una temperatura de 0 a 100 °C.

Para los fines de la invención, un catalizador de silicalita de titanio conformado es un catalizador obtenido por conformación de un polvo de silicalita de titanio para formar partículas u objetos más grandes, que tienen preferiblemente una geometría esencialmente uniforme.

La conformación puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido de la técnica anterior para conformar un polvo de silicalita de titanio. Preferiblemente, el catalizador de silicalita de titanio conformado se prepara mediante un proceso de extrusión en el que una masa amasable de un polvo de silicalita de titanio, un líquido, un aglutinante o un precursor de aglutinante y, opcionalmente, aditivos de procesamiento se prensan a través de una matriz, las hebras formadas se cortan, se secan para formar cuerpos verdes y se calcinan para formar productos extrudidos. Por lo tanto, el catalizador de silicalita de titanio conformado está preferiblemente en forma de productos extrudidos, preferiblemente tiene una forma cilíndrica, en donde los bordes en el extremo de los cilindros pueden redondearse opcionalmente. Los cilindros de un catalizador conformado de este tipo tienen preferiblemente un diámetro de 1 a 5 mm y una longitud de 2 a 7 mm. Los productos extrudidos comprenden preferiblemente un aglutinante de sílice. Precursores de aglutinante adecuados para un aglutinante de sílice que puede utilizarse en un proceso de extrusión son sílices de humo o precipitados, soles de sílice, resinas de sílica o aceites de sílica, tales como polidimetilsiloxanos y tetraalcoxilanos tal como tetraetoxisilano. La conformación se puede llevar a cabo con un polvo de silicalita de titanio calcinado o con un polvo de silicalita de titanio no calcinado que todavía contiene moléculas de plantilla dentro del marco de zeolita. Cuando la conformación se lleva a cabo con un polvo de silicalita de titanio no calcinado, el catalizador se calcina después de la conformación con el fin de separar la plantilla del almacén de zeolita.

La silicalita de titanio tiene preferiblemente una estructura cristalina MFI o MEL y una composición de $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ en donde x es de 0,001 a 0,05. Métodos para fabricar una silicalita de titanio de este tipo se conocen de la técnica anterior, por ejemplo, de los documentos US 4.410.501 y EP 814 058.

El catalizador de silicalita de titanio seco y conformado se proporciona preferiblemente en el lecho fijo de catalizador que se utiliza para hacer reaccionar olefina con peróxido de hidrógeno en la etapa d) del procedimiento de la invención. El catalizador de silicalita de titanio seco y conformado puede proporcionarse en el lecho fijo de catalizador rellenando el catalizador de silicalita de titanio seco y conformado en un reactor para formar un lecho fijo de catalizador o puede proporcionarse mediante regeneración térmica del lecho fijo de catalizador que se ha utilizado en la etapa d) del procedimiento de la invención.

En la etapa b) del procedimiento de la invención, el catalizador de silicalita de titanio seco y conformado se pone en contacto con un primer líquido acondicionador que comprende de más de 60 % en peso de agua y menos de 40 % en peso de metanol para proporcionar un catalizador acondicionado. El primer líquido acondicionador comprende preferiblemente más de 70 % en peso de agua y menos de 30 % en peso de metanol, más preferiblemente al menos 75 % en peso de agua y no más de 25 % en peso de metanol y lo más preferiblemente no comprende metanol. Preferiblemente, el primer líquido acondicionador no contiene disolvente adicional alguno además de agua y metanol. El uso de un primer líquido acondicionador que no contiene metanol o disolventes adicionales además del agua tiene la ventaja de que no se tiene que recuperar disolvente del primer líquido acondicionador y que las partículas finas, presentes en el catalizador de silicalita de titanio seco y conformado debido a la calcinación o la regeneración térmica se separarán en la etapa b) y no interferirán con la recuperación del disolvente del líquido acondicionador. El primer líquido acondicionador puede contener bases o sales con el fin de neutralizar los sitios de carácter ácido del catalizador y mejorar la selectividad para la formación de epóxido en la etapa d). Bases y sales adecuadas para dicha neutralización de sitios de carácter ácido se conocen de la técnica anterior, tales como los documentos EP 230 949, EP 712 852 y EP 757 043.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende, además, una etapa c) después de la etapa b), en la que el catalizador se pone en contacto con al menos un acondicionamiento ulterior de líquido que tiene un contenido de metanol mayor que el contenido de metanol de dicho primer líquido acondicionador. El líquido acondicionador adicional no contiene preferiblemente disolventes adicionales además de agua y metanol.

5 Al menos uno de los líquidos acondicionadores comprende agua y de 25 a 45 % en peso de metanol, siendo la cantidad combinada de agua y metanol de al menos 95 % en peso. Esto significa que el primer líquido acondicionador o al menos uno de los líquidos acondicionadores adicionales o tanto el primer como al menos uno de los líquidos acondicionadores adicionales cumplen estas condiciones. Preferiblemente, al menos uno de los líquidos acondicionadores comprende agua y de 25 a 40 % en peso de metanol. El uso de un líquido acondicionador que
10 contiene metanol en tal cantidad y una cantidad correspondiente de agua reduce la ruptura del catalizador conformado, que se cree que se debe a un aumento de temperatura provocado por la adsorción de metanol sobre la silicalita de titanio. Si se pone en contacto un catalizador seco y conformado con un primer líquido acondicionador que comprende más de 40 % en peso de metanol, el aumento de temperatura provocado por la adsorción de metanol conducirá a la ruptura del catalizador y el uso de un primer líquido acondicionador que comprende no más de 25 % en peso de metanol es particularmente efectivo para evitar la ruptura del catalizador. Si el catalizador se
15 pone primero en contacto con un líquido acondicionador que no contiene o contiene menos de 25 % en peso de metanol, el contenido de metanol de un líquido acondicionador adicional utilizado posteriormente puede ser mayor y de hasta 45 % en peso de metanol. Sin embargo, el catalizador debe tratarse al menos una vez con un líquido acondicionador que contenga al menos 25 % en peso de metanol antes de llevar a cabo la etapa d) con el fin de reducir la ruptura del catalizador por un aumento de la temperatura provocado por la adsorción de metanol de la mezcla de la etapa d).

Cuando el catalizador de silicalita de titanio seco y conformado se proporciona en el lecho de catalizador fijo, el primer líquido acondicionador se hace pasar preferiblemente a través del lecho fijo de catalizador en la etapa b). También en la etapa c) el líquido acondicionador adicional se hace pasar preferiblemente a través del lecho fijo de
25 catalizador. En una realización preferida, el líquido acondicionador adicional se hace pasar a través del lecho fijo de catalizador y el contenido de metanol del líquido acondicionador adicional se incrementa a más del 50 % en peso, comenzando por el contenido de metanol del primer líquido acondicionador. Preferiblemente, el contenido de metanol del líquido acondicionador adicional se incrementa hasta que se alcanza la misma relación en peso de agua a metanol tal como se utiliza en la etapa d) del procedimiento de la invención. El aumento del contenido de metanol del líquido acondicionador adicional se lleva a cabo de forma continua o por etapas, cambiando el contenido de metanol en no más del 25 % en peso de una vez. Preferiblemente, un cambio gradual cambia el contenido de metanol en no más del 10 % en peso de una vez. El contenido de metanol del líquido acondicionador adicional se incrementa preferiblemente a una tasa de cambio media en % en peso por hora que es de 1 a 50 veces la relación del caudal volumétrico del líquido acondicionador adicional hecho pasar a través de dicho lecho fijo de catalizador al volumen del lecho fijo de catalizador. Más preferiblemente, la tasa de cambio media en % en peso por hora es de 1 a 20 veces esta relación y lo más preferiblemente de 1 a 10 veces esta relación. Por ejemplo, cuando el volumen del lecho fijo del catalizador es de 1 m³ y el caudal volumétrico del líquido acondicionador adicional es de 2 m³/h, la tasa de cambio media para el contenido de metanol es lo más preferiblemente de 2 a 20 % en peso por hora. Para un cambio gradual en un 10 % en peso de una vez, esto se traduce en un cambio gradual cada 0.5 a 5 horas. Para los fines de la invención, el volumen del lecho fijo de catalizador significará el volumen geométrico ocupado por el lecho fijo de catalizador, que abarca tanto el volumen adoptado por las partículas u objetos del catalizador por sí mismos como el volumen vacío dentro y entre las partículas de catalizador u objetos. Limitar el tamaño de la etapa de un cambio gradual del contenido de metanol y limitar la tasa de cambio media en % en peso por hora limitará el aumento de temperatura efectuado por el calor de adsorción de metanol en la silicalita de titanio y reducirá el riesgo de formación de grietas y la ruptura del catalizador conformado.
45

El líquido acondicionador adicional se hace pasar preferiblemente a través del lecho fijo de catalizador con una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 0,1 a 500 h⁻¹, más preferiblemente de 0,2 a 50 h⁻¹ y lo más preferiblemente de 1 a 20 h⁻¹.

En las etapas b) y c) del procedimiento de la invención, la temperatura de dicho líquido acondicionador se mantiene preferiblemente en el intervalo de 0 a 100 °C, más preferiblemente de 20 a 100 °C. Cuando el líquido acondicionador se hace pasar a través del lecho fijo de catalizador, el lecho fijo de catalizador se enfría preferiblemente en las etapas b) y c). Un enfriamiento de este tipo permite llevar a cabo la etapa c) con una tasa de cambio media más alta del contenido de metanol. La presión en las etapas b) y c) está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 MPa, más preferiblemente de 1 a 5 MPa. La presión se selecciona preferiblemente para proporcionar un punto de ebullición de metanol que sea al menos 10 °C, más preferiblemente al menos 20 °C más alta que la temperatura máxima del líquido acondicionador en las etapas b) y c). Lo más preferiblemente, las etapas b) y c) se llevan a cabo aproximadamente a la misma presión que la etapa d).
50
55

En la etapa d) del procedimiento de la invención, una mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno, agua y metanol se hace pasar a través de un lecho fijo de catalizador que comprende el catalizador acondicionado. En esta mezcla, la relación ponderal de agua a metanol es menor que 1, preferiblemente menor que 0.25 y lo más preferiblemente de 0,01 a 0,2.

5 La olefina es preferiblemente una olefina no ramificada, más preferiblemente una olefina C2-C6 no ramificada. La olefina puede estar sustituida tal como, por ejemplo, en cloruro de alilo. Lo más preferiblemente, la olefina es propeno. El propeno puede utilizarse mezclado con propano, preferiblemente con un contenido de propano de 1 a 20 % en volumen con respecto a la suma de propeno y propano.

10 El peróxido de hidrógeno se utiliza preferiblemente en forma de una solución acuosa con un contenido de peróxido de hidrógeno de 1 a 90 % en peso, preferiblemente de 10 a 80 % en peso y más preferiblemente de 30 a 70 % en peso. El peróxido de hidrógeno se puede utilizar en forma de una solución estabilizada, comercialmente disponible. También son adecuadas soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno no estabilizadas obtenidas de un proceso de antraquinona para producir peróxido de hidrógeno. También se pueden utilizar soluciones de peróxido de hidrógeno en metanol obtenidas al hacer reaccionar hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble en un disolvente de metanol.

15 El metanol es preferiblemente un metanol de calidad técnica, una corriente de disolvente recuperada en el tratamiento de la mezcla de reacción de epoxidación o una mezcla de ambos.

20 La olefina, el peróxido de hidrógeno y el metanol pueden introducirse en el lecho fijo del catalizador como alimentaciones independientes o una o más de estas alimentaciones pueden mezclarse antes de la introducción en el lecho fijo del catalizador.

25 Preferiblemente, una base adicional, preferiblemente amoníaco, se alimenta al lecho de catalizador fijo para controlar la selectividad del catalizador. La base puede añadirse por separado o mezclarse a una de las alimentaciones anteriores al reactor. La adición de la base puede ser a una velocidad constante. Alternativamente, la base se puede añadir a una de las alimentaciones en una cantidad tal que mantenga un pH constante en la corriente de alimentación a la que se añade la base.

La olefina se emplea preferiblemente en exceso con relación al peróxido de hidrógeno con el fin de lograr un consumo significativo de peróxido de hidrógeno, eligiéndose la relación molar de olefina a peróxido de hidrógeno preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 30. El metanol se utiliza preferiblemente en una relación ponderal de 1 a 50 con respecto a la cantidad de peróxido de hidrógeno.

30 La epoxidación se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 30 a 80 °C, preferiblemente a 40 a 60 °C. La presión dentro del lecho fijo del catalizador se mantiene en 0,1 a 5 MPa. Si la olefina es propeno, la presión es preferiblemente de 1,5 a 3,5 MPa y más preferiblemente se mantiene en un valor de 1,0 a 1,5 veces la presión de vapor del propeno puro a la temperatura de reacción.

35 Las tasas y las relaciones de alimentación de reactivos, la temperatura de reacción y la longitud del lecho fijo de catalizador se seleccionan preferiblemente para proporcionar una conversión de peróxido de hidrógeno de más de 90 %, preferiblemente más de 95 %.

40 El lecho de catalizador fijo está equipado preferiblemente con medios de enfriamiento y se enfría con un medio de enfriamiento líquido. El perfil de temperaturas dentro del lecho fijo del catalizador se mantiene preferiblemente de modo que la temperatura del medio de enfriamiento del medio de enfriamiento sea al menos 40 °C y la temperatura máxima dentro del lecho fijo del catalizador no más de 60 °C, preferiblemente no más de 55 °C.

45 La mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno, agua y metanol se hace pasar preferiblemente a través del lecho fijo de catalizador en modo de flujo descendente, preferiblemente con una velocidad superficial de 1 a 100 m/h, más preferiblemente 5 a 50 m/h, lo más preferido de 5 a 30 m/h. La velocidad superficial se define como la relación del caudal volumétrico/sección transversal del lecho fijo del catalizador. Adicionalmente, se prefiere hacer pasar la mezcla a través del lecho fijo de catalizador con una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 1 a 20 h⁻¹, preferiblemente de 1,3 a 15 h⁻¹. Se prefiere particularmente mantener el lecho de catalizador en un estado de lecho de goteo durante la reacción de epoxidación. Condiciones adecuadas para mantener el estado del lecho de goteo durante la reacción de epoxidación se describen en el documento WO 02/085873 en la página 8, línea 23 a la página 9, línea 15.

50 La mezcla de reacción obtenida en la etapa d) del procedimiento de la invención se puede tratar mediante cualquier método conocido de la técnica anterior para el tratamiento de la mezcla de reacción de una epoxidación de una

olefina con peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, la mezcla se trata separando la olefina no convertida y el producto epóxido para proporcionar una corriente que comprende agua y metanol como el componente principal y el líquido acondicionador adicional utilizado en la etapa c) se combina con esta corriente antes de separar el metanol de esta corriente.

- 5 Durante la epoxidación, el catalizador de silicalita de titanio puede perder lentamente actividad catalítica. Por lo tanto, la reacción de epoxidación se interrumpe preferiblemente y el catalizador se regenera cuando la actividad del catalizador cae por debajo de un determinado nivel. Con el fin de poder hacer funcionar el proceso de epoxidación continuamente al cambiar o regenerar el catalizador, se pueden hacer funcionar dos o más lechos fijos de catalizador en paralelo o en serie.
- 10 En una realización preferida, el catalizador se regenera mediante lavado con un disolvente de metanol a una temperatura de al menos 100 °C. La regeneración se realiza preferiblemente a una temperatura de 100 a 200 °C durante un período de 0,5 a 48 horas, más preferiblemente de 2 a 24 horas y lo más preferiblemente de 4 a 10 horas. El catalizador se regenera preferiblemente dentro del lecho fijo de catalizador haciendo pasar un flujo de disolvente de metanol a través del lecho fijo de catalizador. Preferiblemente, la corriente de disolvente de metanol se hace pasar a través del lecho fijo de catalizador en modo de flujo descendente y lo más preferiblemente el caudal se ajusta para mantener un flujo lento en el lecho fijo de catalizador.
- 15

La regeneración mediante lavado con un disolvente de metanol puede realizarse a una temperatura constante o utilizando un programa de temperatura. Cuando el disolvente de metanol se hace pasar a través del lecho fijo, la regeneración se inicia preferiblemente a la temperatura utilizada para la reacción de epoxidación. La temperatura se eleva luego a al menos 100 °C y se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C durante el tiempo necesario para llevar a cabo la regeneración. Posteriormente, la temperatura se vuelve a bajar a la temperatura utilizada para la epoxidación. Finalmente, se detiene el flujo de metanol y se reinicia la epoxidación comenzando a alimentar la mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno, agua y metanol al lecho fijo de catalizador. En un programa de temperatura de este tipo, el aumento y la disminución de la temperatura se realizan preferiblemente a una tasa de 5 K/h a 30 K/h.

20

25

Quando el catalizador se regenera haciendo pasar una corriente de disolvente metanol a través del lecho fijo de catalizador, al menos una parte del disolvente que se hace pasar a través del lecho fijo de catalizador puede ser reutilizada para regenerar el catalizador sin purificación previa. Preferiblemente, el disolvente de metanol se hace pasar a través del lecho fijo del catalizador sin reutilizarlo durante un período del 2 % al 30 % del tiempo utilizado para la regeneración. Posteriormente, todo el disolvente de metanol que se hace pasar a través del lecho fijo del catalizador se devuelve a la regeneración, creando un circuito cerrado para lavar el catalizador con un disolvente de metanol durante el resto del tiempo de regeneración. Esto reduce considerablemente la cantidad de metanol necesaria para regenerar el catalizador.

30

El disolvente metanol utilizado para regenerar el catalizador comprende preferiblemente más de 90 % en peso de metanol y menos de 10 % en peso de agua y más preferiblemente más de 97 % en peso de metanol y menos de 3 % en peso de agua. El disolvente de metanol es preferiblemente un metanol de calidad técnica, una corriente de disolvente recuperada en el tratamiento de la mezcla de reacción de epoxidación o una mezcla de ambos.

35

Alternativamente, el catalizador puede ser regenerado térmicamente calentando el catalizador a una temperatura de 200 a 600 °C, preferentemente de 250 a 500 °C. El catalizador se regenera preferiblemente dentro del lecho fijo de catalizador calentando el lecho fijo de catalizador y haciendo pasar una corriente de gas que comprende de 0,1 a 20 % en volumen de oxígeno a través del lecho fijo de catalizador. La corriente de gas es preferiblemente una mezcla de oxígeno y nitrógeno que contiene hasta 10 % en volumen de gases inertes adicionales tales como argón. El lecho fijo de catalizador se calienta preferiblemente a la temperatura de regeneración a una tasa de 1 a 100 K/h, se mantiene a la temperatura de regeneración durante 1 a 500 h y se enfría a una tasa de 1 a 100 K/h mientras se hace pasar la corriente de gas a través del lecho fijo del catalizador. Después de dicha regeneración térmica, se llevan a cabo las etapas b) y opcionalmente c) del procedimiento de la invención para acondicionar el catalizador secado por la regeneración térmica antes de que se vuelva a comenzar con la epoxidación en la etapa d).

40

45

Los siguientes Ejemplos ilustran el beneficio de acondicionar un catalizador de silicalita de titanio seco y conformado antes de contactarlos con un líquido que tiene un alto contenido de metanol.

50 **Ejemplos:**

Ejemplo 1:

Puesta en contacto con metanol.

5 El experimento se llevó a cabo en un recipiente cilíndrico termostatzado con un diámetro interno de 3 cm, un termoelemento dispuesto en el centro del recipiente y 3 cm por encima del fondo del recipiente y una entrada de líquido en la parte inferior del recipiente. 15 g de compuestos extrudidos secos de silicalita de titanio con un diámetro de 2 a 4 mm y una longitud de 2 a 5 mm se colocaron en este recipiente para proporcionar un lecho fijo de catalizador. El recipiente se termostatzó a 28 °C y el lecho fijo de catalizador se purgó durante 15 min con nitrógeno. Luego se introdujeron 75 ml de metanol a través de la entrada de líquido a un caudal de 50 ml/min para proporcionar una inmersión completa del lecho fijo del catalizador en el líquido. Después de 30 min, el metanol se drenó y el lecho fijo del catalizador se secó purgando con una corriente de nitrógeno de 90 °C. Luego se retiró el catalizador del recipiente y se separaron y pesaron los compuestos extrudidos rotos. La Tabla 1 muestra el aumento máximo de temperatura registrado con el termoelemento y la fracción en peso de los compuestos extrudidos rotos.

Ejemplo 2

Puesta en contacto con agua seguido de metanol.

15 Se utilizó el mismo recipiente que en el Ejemplo 1 y el lecho fijo de catalizador se preparó como en el Ejemplo 1. A continuación se introdujeron 75 ml de agua a través de la entrada de líquido a un caudal de 50 ml/min. Después de 30 min, se drenó el agua y se introdujeron 75 ml de metanol a través de la entrada de líquido a un caudal de 50 ml/min. Después de otros 30 min, el metanol se drenó y el lecho fijo del catalizador se secó y se procesó adicionalmente como en el Ejemplo 1. La Tabla 1 proporciona el aumento de temperatura máximo registrado con el termoelemento y la fracción en peso de los compuestos extrudidos rotos.

Ejemplo 3

20 Acondicionamiento con agua y un aumento escalonado en contenido de metanol en etapas de 50 %.

Se repitió el Ejemplo 2, pero entre el tratamiento con agua y el tratamiento con metanol el catalizador se trató de la misma manera con una mezcla que contenía 50 % en peso de agua y 50 % en peso de metanol.

Ejemplo 4

Acondicionamiento con agua y un aumento escalonado en contenido de metanol en etapas de 25 %.

25 Se repitió el Ejemplo 3, pero entre el tratamiento con agua y el tratamiento con metanol, el catalizador se trató sucesivamente con mezclas que contenían 25, 50 y 75 % en peso de metanol, siendo el resto agua.

Ejemplo 5:

Acondicionamiento con agua y un aumento escalonado en contenido de metanol en etapas de 10 %.

30 Se repitió el Ejemplo 4 con mezclas que contenían 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 % en peso de metanol, siendo el resto agua.

Ejemplo 6

Contacto con una mezcla de agua y metanol que contiene 50 % en peso de metanol.

Se repitió el Ejemplo 1, utilizando una mezcla de agua y metanol que contenía 50 % en peso de metanol en lugar de metanol puro.

Ejemplo 7

Contacto con una mezcla de agua y metanol que contiene 25 % en peso de metanol.

Se repitió el Ejemplo 6, utilizando una mezcla de agua y metanol que contenía 25 % en peso de metanol.

Ejemplo 8

Acondicionamiento con agua y una mezcla de agua y metanol que contiene 25 % en peso de metanol.

40 Se repitió el Ejemplo 3, pero se utilizó una mezcla que contenía 75 % en peso de agua y 25 % en peso de metanol en lugar de la mezcla que contenía 50 % en peso de agua y 50 % en peso de metanol.

Ejemplo 9

Acondicionamiento con una mezcla de agua y metanol que contiene 25 % en peso de metanol.

Se repitió el Ejemplo 2, pero se utilizó una mezcla que contenía 75 % en peso de agua y 25 % en peso de metanol en lugar de agua.

5 Tabla 1
Aumento máximo de temperatura y fracción de peso de compuestos extrudidos rotos

Ejemplo	Contenido de metanol en líquidos en % en peso	Aumento máximo de temperatura en K	Fracción en peso de compuestos extrudidos rotos en %
1*	100	18	75
2*	0/100	7	88
3*	0/50/100	2	82
4	0/25/50/75/100	1	19
5	0/10/20/30/40/50/60/70/80/90/100	2	1
6*	50	9	82
7	25	5	27
8	0/25/100		53
9	25/100		73

* No de acuerdo con la invención

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la epoxidación de una olefina, que comprende las etapas:
 - a) proporcionar un catalizador de silicalita de titanio seco y conformado;
 - 5 b) poner en contacto dicho catalizador con un primer líquido acondicionador que comprende más de 60 % en peso de agua y menos de 40% en peso de metanol para proporcionar un catalizador acondicionado;
 - c) opcionalmente, poner en contacto dicho catalizador después de la etapa b) con al menos un líquido acondicionador adicional que tiene un contenido de metanol mayor que el contenido de metanol de dicho primer líquido acondicionador; y
 - 10 d) hacer pasar una mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno, agua y metanol a través de un lecho fijo de catalizador que comprende dicho catalizador acondicionado, en donde la relación ponderal de agua a metanol es inferior a 1;

en donde al menos uno de dichos líquidos acondicionadores comprende agua y de 25 a 45 % en peso de metanol, siendo la cantidad combinada de agua y metanol al menos 95 % en peso.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en la etapa a) el catalizador de silicalita de titanio seco y conformado se proporciona en dicho lecho fijo.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que en la etapa b) dicho primer líquido acondicionador se hace pasar a través de dicho lecho fijo de catalizador.
4. El procedimiento de la reivindicación 2 o 3, en el que en la etapa c) dicho líquido acondicionador adicional se hace pasar a través de dicho lecho fijo de catalizador.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que se hace pasar líquido acondicionador adicional a través de dicho lecho fijo de catalizador y el contenido de metanol de dicho líquido acondicionador adicional se aumenta a más del 50 % en peso, comenzando por el contenido de metanol de dicho primer líquido acondicionador, y este aumento es continuo o paso a paso, cambiando el contenido de metanol en no más del 25 % en peso de una vez.
- 25 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el contenido de metanol de dicho líquido acondicionador adicional se incrementa a una tasa de cambio promedio en % en peso por hora que es de 1 a 50 veces la relación del caudal volumétrico del líquido acondicionador adicional hecho pasar a través de dicho lecho fijo de catalizador al volumen de dicho lecho fijo de catalizador.
- 30 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa b) dicho primer líquido acondicionador comprende al menos 75 % en peso de agua y no más de 25 % en peso de metanol.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en las etapas b) y c) la temperatura de dicho líquido acondicionador se mantiene en el intervalo de 0 a 100 °C.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que dicho lecho fijo de catalizador se enfría en las etapas b) y c).
- 35 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en las etapas b) y c) la presión está en el intervalo de 0,1 a 5 MPa.
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho catalizador de silicalita de titanio conformado está en forma de compuestos extrudidos.
- 40 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dichos compuestos extrudidos tienen una forma cilíndrica con un diámetro de 2 a 5 mm y una longitud de 2 a 7 mm.

13. El procedimiento de la reivindicación 11 o 12, en el que dichos compuestos extrudidos comprenden un aglutinante de sílice.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que en la etapa d) la relación en peso de agua a metanol es inferior a 0,25.
- 5 15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que en la etapa d) dicha olefina es propeno.