

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 789 751**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2016 PCT/EP2016/081498**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17103151**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016 E 16813061 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3390375**

54 Título: **Proceso para la epoxidación de propeno a óxido de propileno**

30 Prioridad:

16.12.2015 US 201562267926 P

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

26.10.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MADENJIAN, EDWARD O. y
MARSHALL, KENRIC A.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 789 751 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 epoxidación de propeno a óxido de propileno

La presente invención se refiere a un nuevo proceso para la producción de óxido de propileno utilizando al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico como aditivo, así como al uso de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico como aditivo en un proceso para la preparación de óxido de propileno. Además, esta invención se refiere a un nuevo sistema catalítico que se empleará en dicho proceso y al uso de dicho sistema catalítico en un proceso para la epoxidación de propeno.

Es bien sabido que la epoxidación de compuestos olefínicos como el propeno con peróxido de hidrógeno puede catalizarse eficazmente empleando zeolitas sintéticas que contienen átomos de titanio como se describe, por ejemplo, en el documento US 4,833,260. Sin embargo, un problema bien conocido es la formación de subproductos orgánicos resultantes de las reacciones no selectivas de apertura del anillo que tienen lugar cuando la epoxidación se lleva a cabo en un medio prático como el agua o un alcohol, lo que resulta en selectividades más bajas para el proceso. Esto se describe, por ejemplo, en el documento US 4,824,976. También es bien sabido que la descomposición no selectiva de peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua tiende a aumentar gradualmente a medida que el catalizador envejece, lo que puede provocar incrustaciones en el catalizador y problemas de pérdida de reactivos debido a las altas cargas de oxígeno derivadas de la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Con respecto al primer problema, se ha encontrado que el uso de ciertos aditivos que pueden actuar como agentes neutralizantes de ácido conduce a procesos mejorados al reducir la cantidad de subproductos de anillo abierto formados (véase el documento US 4,824,976). El hidrogenofosfato de potasio, K_2HPO_4 , es un aditivo. Sin embargo, aunque el uso de este aditivo da como resultado que el catalizador dure más y con mayor selectividad, el aumento de la concentración de K_2HPO_4 reduce la formación de subproductos orgánicos pero al mismo tiempo aumenta la formación de oxígeno a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno. La solicitud europea EP 0 757 045 A se refiere a la adición de una sal y un agente quelante por separado o como parte del mismo compuesto en los procesos de epoxidación de olefinas para superar los problemas mencionados anteriormente. Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar aditivos adecuados que puedan emplearse en procesos industriales de epoxidación de olefinas en los que la formación de subproductos orgánicos y la descomposición del peróxido de hidrógeno puedan abordarse simultáneamente.

Se descubrió sorprendentemente que el uso de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico en el reactor en un proceso continuo para la epoxidación de propileno a óxido de propileno empleando un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, da como resultado la formación de cantidades reducidas de oxígeno de la descomposición del peróxido de hidrógeno, a la vez que se produce un nivel equivalente de subproductos orgánicos al producido en un sistema utilizando otros aditivos. Dado que el oxígeno está a un nivel tan reducido, la formación de subproductos orgánicos puede suprimirse aún más aumentando la concentración del aditivo. Por lo tanto, a diferencia de otros procesos en los que la formación de subproductos orgánicos se reduce a expensas de una mayor formación de oxígeno, el uso de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico aborda ventajosamente ambos problemas al mismo tiempo.

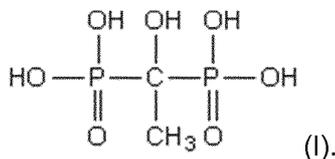
Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, que comprende

(i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta y opcionalmente propano;

(ii) pasar la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, y someter la corriente de alimentación líquida a las condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, metanol, agua y la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano;

(iii) eliminar una corriente efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente efluente óxido de propileno, metanol, agua, al menos una porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico y opcionalmente propano.

En el contexto de la presente invención, el término "ácido hidroxietilidendifosfónico" (HEDP) se refiere al compuesto de fórmula (I)



Por lo tanto, el término "sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico" abarca todas las sales de potasio posibles del ácido hidroxietilidendifosfónico, es decir, las sales de mono, di, tri y tetrapotasio de conjugados desprotonados del ácido hidroxietilidendifosfónico mono, di, tri y tetraaniónico.

Etapa (i)

- 5 Con respecto a la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, no existe limitación específica. Preferiblemente, la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 1:2 a 2:1, preferiblemente de 1:2 a 1.5:1. Más preferiblemente, la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 0.75:1 a 1.25:1, más preferiblemente en el rango de 0.9:1 a 1.1:1.

Por lo tanto, se prefiere que la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilideno-difosfónico comprenda la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico.

- 15 Según la presente invención, se prefiere que la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) comprenda la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico como al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta.

- 20 Con respecto a la relación molar del potasio comprendido en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico con respecto al peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), no existe limitación específica. Preferiblemente, la relación molar del potasio comprendido en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico con respecto al peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está en el rango de $5 \times 10^{-6}:1$ a $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $10 \times 10^{-6}:1$ a $700 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente de $10 \times 10^{-6}:1$ a $500 \times 10^{-6}:1$.

- 25 Con respecto a la relación molar del potasio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en relación con el potasio comprendido en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), no existe limitación específica. Preferiblemente, la relación molar del potasio en la corriente de alimentación líquida provista en (i) con respecto al potasio comprendido en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico en la corriente de alimentación líquida provista en (i) está en el rango de 1.2:1 a 1:1, preferiblemente de 1.1:1 a 1:1, más preferiblemente de 1.05:1 a 1:1.

- 30 Se prefiere que, en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), la cantidad de potasio no derivado de la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico sea como máximo de 100 ppm en peso, preferiblemente como máximo de 10 en peso ppm, más preferiblemente como máximo 1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida.

- 35 Con respecto a la relación molar del fósforo en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) en relación con el fósforo comprendido en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), no específico existe limitación. Preferiblemente, la relación molar del fósforo en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) con respecto al fósforo comprendido en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está en el rango de de 1.2:1 a 1:1, preferiblemente de 1.1:1 a 1:1, más preferiblemente de 1.05:1 a 1:1.

- 40 Se prefiere que, en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), la cantidad de fósforo no derivada de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico sea como máximo 100 ppm en peso, preferiblemente como máximo 10 ppm en peso, más preferiblemente a lo sumo 1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida.

- 45 Con respecto a la relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), no existe limitación específica. Preferiblemente, la relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está en el rango de $1 \times 10^{-6}:1$ a $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $5 \times 10^{-6}:1$ a $50 \times 10^{-6}:1$.

- Con respecto a la cantidad de amonio NH_4^+ comprendida en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), no existe limitación específica. Preferiblemente, el NH_4^+ de amonio en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) está comprendido en una cantidad de como máximo 2 ppm en peso, preferiblemente como máximo 1 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida.

- 50 Se prefiere que al menos el 95% en peso, preferiblemente del 95 al 100% en peso, más preferiblemente del 98 al 100% en peso, más preferiblemente del 99 al 100% en peso de la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) consiste en el propeno, el peróxido de hidrógeno, el metanol, el agua, la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta y, opcionalmente, propano.

- 55 Se prefiere que en (i), la corriente de alimentación líquida se proporcione combinando una corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, una corriente que comprende metanol y opcionalmente agua, y una

corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, y en donde antes de combinar estas corrientes, se mezcla una corriente acuosa que comprende al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, o con la corriente que comprende metanol y opcionalmente agua, o con la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, o con una corriente mixta de dos o tres de estas corrientes.

También se prefiere que en (i), la corriente de alimentación líquida se proporcione combinando una corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, una corriente que comprende metanol y opcionalmente agua, y una corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, y en donde antes de combinar estas corrientes, una corriente acuosa que comprende la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta se mezcla con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, o con la corriente que comprende metanol y opcionalmente agua, o con una corriente mixta de los mismos.

En cuanto a la concentración de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico en la corriente acuosa que comprende la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, no existe limitación específica. Preferiblemente, la concentración de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilideno-difosfónico en la corriente acuosa que comprende la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 0.1 a 50% en peso, preferiblemente de 0.2 a 45% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 40% en peso con base en el peso total de la corriente acuosa que comprende la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilideno-difosfónico.

Con respecto a la corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, no existe limitación específica. Preferiblemente, la corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua es una corriente acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno en el rango de 25 a 75% en peso, preferiblemente de 30 a 50% en peso, con base en el peso total de la corriente de solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

Según la presente invención, la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno puede comprender además sodio. Preferiblemente, la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno comprende además sodio con una relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el rango de $1 \times 10^{-6}:1$ a 250×10^{-6} , preferiblemente de $5 \times 10^{-6}:1$ a $50 \times 10^{-6}:1$.

Etapa (ii)

Con respecto a la temperatura de la corriente de alimentación líquida que pasa al reactor de epoxidación, no existe limitación específica. Preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor de epoxidación en (ii) tiene una temperatura en el rango de 0 a 60°C, preferiblemente de 25 a 50°C.

Con respecto a la presión de la corriente de alimentación líquida que pasa al reactor de epoxidación, no existe limitación específica. Preferiblemente, la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor de epoxidación en (ii) está a una presión en el rango de 14 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 32 bar, más preferiblemente de 15 a 25 bar.

Según la presente invención, la temperatura de la mezcla de reacción en (ii) se controla usando un medio de transferencia de calor, preferiblemente haciendo pasar el medio de transferencia de calor a través de una camisa del reactor de epoxidación.

Con respecto a la temperatura de las condiciones de epoxidación en (ii), no existe limitación específica. Preferiblemente, en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una temperatura de reacción de epoxidación en el rango de 10 a 100°C, preferiblemente de 30 a 80°C, más preferiblemente de 40 a 65°C, en donde la temperatura de reacción de epoxidación se define como la temperatura del medio de transferencia de calor antes de controlar la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente como la temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa del reactor de epoxidación.

Con respecto a la presión de las condiciones de epoxidación en (ii), no existe limitación específica. Preferiblemente, en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una presión de reacción de epoxidación en el rango de 14 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 32 bar, más preferiblemente de 15 a 25 bar, en donde la presión de reacción de epoxidación se define como la presión a la salida del reactor de epoxidación.

Con respecto a la cantidad de catalizador en (ii), no existe limitación específica. Preferiblemente, en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una carga de catalizador en el rango de 0.05 a 1.25 h^{-1} , preferiblemente de 0.1 a 1 h^{-1} , más preferiblemente de 0.2 a 0.7 h^{-1} , en donde la carga de catalizador es definida como la relación de la rata de flujo de masa en kg/h de peróxido de hidrógeno contenido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) dividida por la cantidad en kg de catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI comprendida en el reactor de epoxidación en (ii))

Etapa (iii)

Según la etapa (iii), se elimina una corriente efluente del reactor de epoxidación en donde la corriente efluente comprende óxido de propileno, metanol, agua, al menos una porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, y opcionalmente propano. Generalmente, es concebible que en la reacción de epoxidación según (ii), el peróxido de hidrógeno contenido en la corriente sometida a (ii) se convierta completamente. Preferiblemente, la conversión de peróxido de hidrógeno en (ii) es inferior al 100%, tal como en el rango del 90 al 99%, preferiblemente del 90 al 98%. Por lo tanto, se prefiere que la corriente de efluente eliminada en (iii) contenga peróxido de hidrógeno. Este peróxido de hidrógeno puede separarse de la corriente efluente de manera adecuada. Se prefiere que la corriente efluente que contiene peróxido de hidrógeno se someta al menos a una etapa de epoxidación adicional, más preferiblemente a una etapa de epoxidación adicional. Se prefiere además que la corriente efluente, antes de someterse a una etapa de epoxidación adicional, se someta a una etapa de separación intermedia en donde el óxido de propileno contenido en la corriente efluente se separe adecuadamente de la corriente efluente y la corriente restante, agotada de óxido de propileno y que comprende metanol, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, opcionalmente propeno y opcionalmente propano, se someta a una etapa de epoxidación adicional. Así, la etapa de separación intermedia se puede llevar a cabo mediante cualquier método de separación o combinación de métodos de separación adecuados; preferiblemente, la separación intermedia se lleva a cabo por rectificación, preferiblemente por destilación, preferiblemente en una torre de destilación.

Etapas adicionales (iv) a (vi)

Por lo tanto, la corriente de efluente eliminada en (iii) preferiblemente comprende adicionalmente peróxido de hidrógeno y opcionalmente propeno, y el proceso comprende además

(iv) separar el óxido de propileno de la corriente efluente, obteniendo una corriente que se agota en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, opcionalmente propeno y opcionalmente propano;

(v) pasar la corriente que se está agotando en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico opcionalmente propeno y opcionalmente propano obtenido en (iv) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, y que somete la corriente a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, metanol, agua, la porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano;

(vi) eliminar una corriente efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente efluente óxido de propileno, metanol, agua, al menos una porción de la porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, y opcionalmente propano.

Con respecto a la temperatura en las condiciones de epoxidación en (v), no existe limitación específica. Preferiblemente, en (v), las condiciones de epoxidación comprenden condiciones de reacción de epoxidación adiabática.

Con respecto a la carga de catalizador en las condiciones de epoxidación en (v), no existe limitación específica. Preferiblemente, en (v), las condiciones de epoxidación comprenden una carga de catalizador en el rango de 0.01 a 0.2 h⁻¹, preferiblemente de 0.015 a 0.15 h⁻¹, más preferiblemente de 0.03 a 0.1 h⁻¹, en donde la carga de catalizador se define como la relación de la rata de flujo de masa en kg/h de peróxido de hidrógeno contenido en la corriente de la corriente que se está agotando en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, opcionalmente propeno y opcionalmente propano obtenido en (iv) dividido por la cantidad en kg de catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI comprendida en el reactor de epoxidación en (v).

Preferiblemente, de acuerdo con la presente invención, las condiciones de epoxidación comprenden una conversión de peróxido de hidrógeno en el rango de 90 a 100%, preferiblemente de 95 a 100%, más preferiblemente de 99 a 100%, en donde la conversión de peróxido de hidrógeno se calcula con base en la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de efluente eliminada en (iii), preferiblemente en (vi), en relación con la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida provista en (i).

Catalizador empleado en (ii) o en (ii) y (v)

Las zeolitas de titanio que tienen estructura MFI pueden identificarse mediante un patrón de difracción de rayos X específico, así como mediante una banda de vibración reticular en la región infrarroja a aproximadamente 960 cm⁻¹. Las zeolitas de titanio, por lo tanto, difieren de los titanatos de metales alcalinos, así como de las fases cristalinas y amorfas de TiO₂.

La al menos una zeolita de titanio puede contener adicionalmente elementos seleccionados del grupo que consiste en los grupos IIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIIB, IB, IIB, IIIB, IVB y VB de la tabla periódica, tales como, por ejemplo, aluminio, boro, zirconio, cromo, estaño, zinc, galio, germanio, vanadio, hierro, niobio, cobalto, níquel o mezclas de

dos o más de estos elementos. Si el catalizador contiene dos o más zeolitas de titanio, por ejemplo cinco, cuatro, tres o dos zeolitas de titanio, estas zeolitas de titanio pueden contener el mismo elemento o diferentes elementos adicionales o diferentes mezclas de dos o más de estos elementos. Lo más preferiblemente, la zeolita de titanio de la presente invención consiste esencialmente en Si, O y Ti.

- 5 La zeolita de titanio contenida en el catalizador de acuerdo con (i) se puede preparar en principio por cualquier método concebible. Típicamente, la síntesis de la al menos una zeolita de titanio según la presente invención se lleva a cabo en sistemas hidrotérmicos que implican la combinación de una fuente activa de óxido de silicio y una fuente de titanio, tal como óxido de titanio, con al menos un compuesto plantilla capaz de formar la zeolita de titanio deseada en una suspensión acuosa, por ejemplo en una suspensión básica. Típicamente, se emplean plantillas orgánicas. Preferiblemente, la síntesis se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo temperaturas en el
10 rango de 150 a 200°C, preferiblemente de 160 a 180°C.

En principio, cualquier compuesto adecuado puede usarse como fuente de óxido de silicio. Las fuentes típicas de óxido de silicio (SiO₂) incluyen silicatos, hidrogel de sílice, ácido silícico, sílice coloidal, sílice pirógena, tetraalcoxisilanos, hidróxidos de silicio, sílice precipitada y arcillas. Se pueden emplear 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 en particular preferiblemente amorfo, en 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 m²/g. El dióxido de silicio coloidal está, entre otras cosas, disponible comercialmente como Ludox[®], Syton[®], Nalco[®] o Snowtex[®]. El dióxido de silicio de "proceso húmedo" está, entre otros, disponible
15 comercialmente como Hi-Sil[®], Ultrasil[®], Vulcasil[®], Santocel[®], Valron-Estersil[®], Tokusil[®] o Nipsil[®]. El dióxido de silicio de "proceso seco" está disponible comercialmente, entre otros, como Aerosil[®], Reolosil[®], Cab-O-Sil[®], Fransil[®] o ArcSilica[®]. También está dentro del alcance de la presente invención usar un compuesto precursor de dióxido de silicio como fuente de óxido de silicio. Por ejemplo, los tetraalcoxisilanos, como por ejemplo, tetraetoxisilano o tetrapropoxisilano, pueden mencionarse como compuestos precursores.

- 25 Como plantilla, se puede usar cualquier plantilla adecuada para proporcionar la estructura zeolítica deseada. Preferiblemente, se emplea hidróxido de tetrapropilamonio, más preferiblemente hidróxido de tetra-n-propilamonio, cuando se prepara una zeolita de titanio que tiene estructura MFI, también conocida como silicalita-1 de titanio (TS-1).

Preferiblemente, el al menos un agente formador de poros se elimina en una etapa posterior mediante calcinación, como se describe a continuación.
30

Normalmente, la síntesis de la zeolita de titanio se lleva a cabo de forma discontinua en un autoclave, de modo que la suspensión de reacción se somete a presión autógena durante varias horas o algunos días hasta que se obtiene la zeolita de titanio. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la síntesis generalmente se desarrolla a temperaturas elevadas en las que las temperaturas durante la etapa 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 se lleva a cabo durante un tiempo en el rango de unas pocas horas a varios días, preferiblemente durante un tiempo en el rango de 12 h a 48 h, más preferiblemente de 20 a 30 h.
35

Es factible añadir además cristales semilla a los lotes de síntesis. Tal adición de cristales semilla, que es bien conocida en la técnica, puede mejorar la cristalización de las zeolitas y aumentar la tasa de cristalización. Cuando se usan, los cristales semilla pueden ser cristales de la zeolita de titanio deseada, o cristales de una zeolita de titanio diferente.
40

Según una realización de la presente invención, la zeolita de titanio cristalina obtenida, se separa de la suspensión de reacción, opcionalmente se lava y se seca.

- 45 Se pueden emplear todos los métodos conocidos para la separación de la zeolita de titanio cristalino de la suspensión. Entre otros, deben mencionarse los métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación.

En caso de que se lave la zeolita de titanio cristalina obtenida, dicha etapa de lavado se puede llevar a cabo empleando cualquier sustancia de lavado adecuada, como, por ejemplo, agua, alcoholes, como por ejemplo, metanol, etanol o metanol y propanol, o etanol y propanol, o metanol y etanol y propanol, o mezclas de agua y al menos un alcohol, 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. Se usa agua o una mezcla de agua y al menos un alcohol, preferiblemente agua y etanol, como sustancia de lavado.
50

Además de o en lugar del al menos un proceso de lavado, la zeolita de titanio separada también se puede tratar con un ácido concentrado o diluido o una mezcla de dos o más ácidos.

- 55 Si la zeolita de titanio se somete a lavado y/o tratamiento con al menos un ácido, se realiza al menos una etapa de secado, como se describe a continuación, de acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención.

El secado de la zeolita de titanio cristalino se efectúa a temperaturas, en general, en el rango de 80 a 160°C, preferiblemente de 90 a 145°C, en particular preferiblemente de 100 a 130°C.

5 En lugar de los métodos de separación mencionados anteriormente, tales como, entre otros, los métodos de filtración, ultrafiltración, diafiltración y centrifugación, la suspensión puede, según una realización alternativa, someterse también a métodos de aspersión, como por ejemplo aspersión, granulación y secado por aspersión.

10 Si la separación de la zeolita de titanio cristalino se lleva a cabo mediante un método de aspersión, la etapa de separación y secado se puede combinar en una sola etapa. En tal caso, se puede emplear la suspensión de reacción como tal o una suspensión de reacción concentrada. Además, es posible agregar un aditivo adecuado como, por ejemplo, al menos un aglutinante adecuado y/o al menos un agente formador de poros a la suspensión, ya sea a la suspensión de reacción como tal o a la suspensión concentrada, antes del secado por aspersión o granulación por aspersión. Aglutinantes adecuados se describen en detalle a continuación. Como agente formador de poros se pueden usar todos los agentes formadores de poro descritos anteriormente. En caso de que la suspensión se seque por aspersión, el agente formador de poros, si se agrega, se puede agregar de dos maneras. 15 Primero, el agente formador de poros se puede agregar a la mezcla de reacción antes del secado por aspersión. Sin embargo, también es posible agregar una porción del agente formador de poros a la mezcla de reacción antes del secado por aspersión, y el resto del agente formador de poros se agrega al material secado por aspersión.

20 En caso de que la suspensión se concentre primero para mejorar el contenido de la zeolita de titanio en la suspensión, se puede lograr la concentración, por ejemplo, por evaporación, como por ejemplo evaporación a presión reducida, o por filtración de flujo cruzado. Del mismo modo, la suspensión se puede concentrar separando dicha suspensión en dos fracciones, en donde el sólido contenido en una de ambas fracciones se separa mediante métodos de filtración, diafiltración, ultrafiltración o centrifugación y se suspende después de una etapa de lavado opcional y/o etapa de secado en la otra fracción de la suspensión. La suspensión concentrada así obtenida se puede someter a métodos de aspersión, como por ejemplo granulación por aspersión y secado por aspersión.

25 Según una realización alternativa de la invención, la concentración se logra separando al menos una zeolita de titanio de la suspensión, y resuspendiendo la zeolita de titanio, opcionalmente junto con al menos un aditivo adecuado como ya se describió anteriormente, en donde la zeolita de titanio puede someterse a al menos una etapa de lavado y/o al menos una etapa de secado antes de la resuspensión. La zeolita de titanio resuspendida puede emplearse luego para métodos de aspersión, preferiblemente para secado por aspersión.

30 El secado por aspersión es un método directo de secado de pastas, suspensiones o soluciones alimentando una suspensión, solución o suspensión líquida-sólida bien dispersa, que a menudo contiene adicionalmente un aglutinante, a un atomizador y posteriormente secado instantáneo en una corriente de aire caliente. El atomizador puede ser de varios tipos diferentes. Lo más común es la atomización por rueda, que utiliza la rotación a alta velocidad de una rueda o un disco para romper la lechada en gotas que giran desde la rueda hacia una cámara y se secan rápidamente antes de golpear las paredes de la cámara. La atomización también se puede lograr mediante 35 boquillas de fluido individuales que dependen de la presión hidrostática para forzar la suspensión a través de una boquilla pequeña. También se usan boquillas de múltiples fluidos, donde se usa presión de gas para forzar la suspensión a través de la boquilla. El material pulverizado obtenido utilizando métodos de secado por aspersión y granulación por aspersión, como por ejemplo el secado en lecho fluidizado, puede contener esferas sólidas y/o huecas y puede consistir sustancialmente en dichas esferas, que tienen, por ejemplo, un diámetro en el rango de 5 a 40 500 micrómetros o 5 a 300 micrómetros. Se pueden usar boquillas de componente único o componente múltiple. El uso de un aspersor giratorio también es concebible. Las posibles temperaturas de entrada para el gas portador utilizado 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 portador está, por ejemplo, en el rango de 50 a 200°C. Pueden mencionarse mezclas de aire, aire empobrecido u oxígeno-nitrógeno con un contenido de oxígeno de hasta 10% en volumen, 45 preferiblemente de hasta 5% en volumen, más preferiblemente de menos de 5% en volumen, como, por ejemplo, hasta 2% en volumen, como gases portadores. Los métodos de aspersión pueden llevarse a cabo en flujo a contracorriente o en paralelo.

50 Preferiblemente, en el contexto de la presente invención, la zeolita de titanio se separa de la suspensión de reacción por filtración o centrifugación convencional, opcionalmente se seca y/o calcina, y se resuspende, preferiblemente en una mezcla, preferiblemente una mezcla acuosa de al menos un material aglutinante y/o un agente formador de poros. La suspensión resultante se somete preferiblemente a secado por aspersión o granulación por aspersión. El material pulverizado obtenido puede someterse a una etapa de lavado adicional, dicha etapa de lavado se lleva a cabo como se describe anteriormente. El material pulverizado opcionalmente lavado se seca y calcina, en donde el secado y la calcinación se llevan a cabo preferiblemente como se describió anteriormente.

55 Según una realización alternativa de la presente invención, la cristalización de la zeolita de titanio se efectúa no antes de que la suspensión descrita anteriormente se haya secado por aspersión. Por lo tanto, primero se forma una suspensión que comprende la fuente de óxido de silicio, preferiblemente dióxido de silicio, la fuente de óxido de titanio y el compuesto plantilla capaz de formar la zeolita de titanio. Luego, la suspensión se seca por aspersión, en donde posteriormente, opcionalmente, se agrega agente formador de poros adicional a la zeolita de titanio secada 60 por aspersión.

La zeolita de titanio secada por aspersión obtenida de acuerdo con los procesos mencionados anteriormente puede, opcionalmente, someterse a al menos un proceso de lavado y/o tratamiento con al menos un ácido. Si se lleva a cabo al menos un proceso de lavado y/o tratamiento con al menos un ácido, preferiblemente al menos una etapa de secado y/o al menos una etapa de calcinación.

5 La al menos una zeolita de titanio cristalina, opcionalmente obtenida por métodos de aspersión, puede someterse además a al menos una etapa de calcinación, que se lleva a cabo de acuerdo con una realización preferida de la invención posterior a la etapa de secado, o en lugar de la etapa de secado. La al menos una etapa de calcinación se lleva a cabo a temperaturas en general en el rango de 350-750°C, preferiblemente de 400-700°C, en particular preferiblemente de 450-650°C.

10 La calcinación de la zeolita de titanio cristalino se puede efectuar bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en donde se prefiere aire y/o aire empobrecido. Además, las calcinaciones se llevan a cabo preferiblemente en un horno de mufla, cono giratorio y/o un horno de calcinación de cinta, en donde la calcinación generalmente se lleva a cabo durante una hora o más, por ejemplo durante un tiempo en el rango de 1 a 24 o de 4 a 12 horas. Es posible en el proceso de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, calcinar el material de zeolita una vez, dos veces o con más frecuencia en cada caso durante al menos una hora, por ejemplo en cada caso de 4 h a 12 h, preferiblemente de 4 h a 8 h, en donde es posible mantener las temperaturas durante la etapa de calcinación constante o cambiar las temperaturas de forma continua o discontinua. Si la calcinación se realiza dos veces o más a menudo, las temperaturas de calcinación en las etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas.

20 La zeolita de titanio, preparada como se describe anteriormente, puede emplearse directamente como catalizador en la etapa (ii) o en (i) y (v). Sin embargo, a menudo se desea emplear no el material cristalino per se como catalizador, sino el material cristalino procesado para dar un molde que comprende al menos una zeolita de titanio. Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida, se emplea como catalizador un molde que comprende al menos una zeolita de titanio, como se describió anteriormente.

25 En general, en caso de que se use un molde como catalizador, dicho catalizador puede comprender todos los compuestos adicionales concebibles además de la zeolita de titanio de acuerdo con la invención, por ejemplo, entre otros, al menos un aglutinante y/o al menos un agente formador de poros. Además, el catalizador puede comprender al menos un agente de pegado en lugar del al menos un aglutinante y/o el al menos un agente formador de poros o además del al menos un aglutinante y/o el al menos un agente formador de poros.

30 Como aglutinante, todos los compuestos son adecuados, lo que proporciona adhesión y/o cohesión entre la al menos una zeolita de titanio que se va a conformar que va más allá de la fisiorción que puede presentarse sin un aglutinante. Ejemplos de tales aglutinantes son óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ o MgO o arcillas o mezclas de dos o más de estos compuestos. Minerales arcillosos y alúmina producida naturalmente o sintéticamente, como por ejemplo, alfa-, beta-, gamma-, delta-, eta-, kappa-, qui- o theta-alúmina y sus compuestos precursores inorgánicos u organometálicos, como, por ejemplo, gibbsita, bayerita, boehmita o pseudoboehmita o trialcoxialuminatos, tales como, por ejemplo, triisopropilato de aluminio, son particularmente preferidos como aglutinantes de Al₂O₃. Otros aglutinantes preferidos son compuestos anfílicos que tienen unidades estructurales polares y no polares y grafito. Otros aglutinantes son, por ejemplo, arcillas, tales como, por ejemplo, montmorillonitas, caolinas, metakaolina, hectorita, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas o anaxitas.

40 Estos aglutinantes pueden usarse como tales. También está dentro del alcance de la presente invención usar compuestos a partir de los cuales se forma el aglutinante en al menos una etapa adicional en la producción de los moldeados. Ejemplos de tales precursores de aglutinante son tetraalcoxisilanos, tetraalcoxititanatos, tetraalcoxizirconatos o una mezcla de dos o más tetraalcoxisilanos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxititanatos diferentes o una mezcla de dos o más tetraalcoxizirconatos diferentes o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato o de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxizirconato o de al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxizirconato o una mezcla de al menos un tetraalcoxisilano y al menos un tetraalcoxititanato y al menos un tetraalcoxizirconato.

50 En el contexto de la presente invención, los aglutinantes que comprenden completa o parcialmente SiO₂, o que son un precursor de SiO₂, a partir del cual se forma SiO₂ en al menos una etapa adicional, son muy particularmente preferidos. En este contexto, se pueden utilizar tanto la sílice coloidal como la denominada sílice de "proceso húmedo" y la sílice de "proceso seco". De manera particularmente preferible, esta sílice es sílice amorfa, estando el tamaño de las partículas de sílice, por ejemplo, en el rango de 5 a 100 nm y el área superficial de las partículas de sílice en el rango de 50 a 500 m²/g.

55 La sílice coloidal, preferiblemente como una solución alcalina y/o amoniacal, más preferiblemente como una solución amoniacal, está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo, como Ludox[®], Syton[®], Nalco[®] o Snowtex[®]. La sílice de "proceso húmedo" está disponible comercialmente, por ejemplo, como Hi-Sil[®], Ultrasil[®], Vulcasil[®], Santocel[®], Valron-Estersil[®], Tokusil[®] o Nipsil[®]. La sílice de "proceso seco" está disponible comercialmente, entre otros, por ejemplo, como Aerosil[®], Reolosil[®], Cab-O-Sil[®], Fransil[®] o ArcSilica[®]. Entre otras cosas, se prefiere una solución amoniacal de sílice coloidal en la presente invención. Por consiguiente, la presente invención también describe un catalizador que contiene un molde, como se describió anteriormente, comprendiendo dicho molde una

zeolita de titanio como se describe anteriormente y adicionalmente SiO_2 como material aglutinante en donde el aglutinante utilizado según (l) es un aglutinante que comprende o forma SiO_2 .

La zeolita de titanio también se puede conformar sin usar un aglutinante.

5 Si se desea, se puede agregar al menos un agente formador de poros a la mezcla de zeolita de titanio y al menos un aglutinante o al menos aglutinante-precursor, para su posterior procesamiento y para la formación del cuerpo en forma de catalizador. Los agentes formadores de poros que pueden usarse en el proceso de conformación de acuerdo con la invención son todos compuestos que, con respecto al moldeado producido, proporcionan un tamaño de poro específico y/o una distribución de tamaño de poro específico y/o ciertos volúmenes de poro. En particular
10 agentes formadores de poros que proporcionan, con respecto al moldeado producido, microporos y/o microporos, en particular mesoporos y microporos.

En lo que respecta a los ejemplos de agentes formadores de poros que pueden usarse, se hace referencia a los agentes formadores de poros ya mencionados anteriormente. Preferiblemente, los agentes formadores de poros utilizados en el proceso de conformación de la invención son polímeros que son dispersables, suspendibles o emulsionables en agua o en mezclas de disolventes acuosos. Los polímeros especialmente preferidos son
15 compuestos de vinilo poliméricos, tales como, por ejemplo, óxidos de polialquileño, tales como óxidos de polietileno, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas, poliamidas y poliésteres, carbohidratos, como, por ejemplo, celulosa o derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, metilcelulosa, azúcares o fibras naturales. Otros agentes formadores de poros adecuados son, por ejemplo, pulpa o grafito.

Si se desea que se logre la distribución del tamaño de poro, se puede usar una mezcla de dos o más agentes formadores de poros. En una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, como se describe a continuación, los agentes formadores de poros se eliminan por calcinación para dar al cuerpo una forma de catalizador poroso. Preferiblemente, se añaden agentes formadores de poros que proporcionan mesoporos y/o microporos, en particular preferiblemente mesoporos, a la mezcla de al menos un aglutinante y zeolita de titanio para dar forma a la zeolita de titanio.

25 La zeolita de titanio también se puede conformar para obtener un cuerpo de catalizador conformado sin usar un agente formador de poros.

Además del aglutinante y, opcionalmente, el agente formador de poros, también es posible agregar componentes adicionales, por ejemplo al menos un agente de pegado, a la mezcla que está conformada para obtener un cuerpo de catalizador conformado antes de la etapa (i).

30 Si se usa al menos un agente de pegado en el proceso de la invención, dicho agente de pegado se usa en lugar de o además del al menos un agente formador de poros. En particular, los compuestos que también actúan como agentes formadores de poros pueden usarse como agente de pegado. Los agentes de pegado que pueden usarse son todos compuestos que se sabe que son adecuados para este propósito. Estos son preferiblemente polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, tales como, por ejemplo, celulosa, derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, metilcelulosa y almidón, tales como, por ejemplo, almidón de patata, yeso empapelado, poliacrilatos,
35 polimetacrilatos, polivinil alcohol, polivinilpirrolidona, poliisobuteno o politetrahidrofurano. Pueden mencionarse el uso de agua, alcoholes o glicoles o mezclas de los mismos, como mezclas de agua y alcohol, o agua y glicol, como por ejemplo agua y metanol, o agua y etanol, o agua y propanol, o agua y propilenglicol, como agentes de pegado. Se usan como agentes de pegado preferiblemente, celulosa, derivados de celulosa, agua y mezclas de dos o más de
40 estos compuestos, tales como agua y celulosa o agua y derivados de celulosa. En una realización particularmente preferida del proceso de acuerdo con la invención, el al menos un agente de pegado se elimina por calcinación, como se describe adicionalmente a continuación, para dar el moldeado.

Además, se puede añadir al menos un aditivo ácido a la mezcla que se conforma para obtener el moldeado. Si se usa un aditivo ácido, se prefieren los compuestos ácidos orgánicos que se pueden eliminar por calcinación. En este contexto, pueden mencionarse los ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido 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 que se conforma para obtener el moldeado no es crítico. Si, por ejemplo, se emplea una combinación de un aglutinante, un agente formador de poros, un agente de pegado y opcionalmente al menos un compuesto ácido, es posible que ambos primero agreguen al menos un aglutinante y
50 luego al menos un agente formador de poros, el al menos un compuesto ácido y finalmente el al menos un agente de pegado y para intercambiar la secuencia con respecto a al menos un aglutinante, el al menos un agente formador de poros, el al menos un compuesto ácido y el al menos un agente de pegado.

Después de la adición de al menos un aglutinante y/o al menos un agente de pegado y/o al menos un agente formador de poros y/o al menos un aditivo ácido a la mezcla que comprende la zeolita de titanio, la mezcla se
55 homogeneiza típicamente para 10 a 180 minutos. Entre otros, se usan particularmente amasadoras, molino de borde o extrusoras preferiblemente para la homogeneización. Preferiblemente la mezcla se amasa. A escala industrial, se prefiere la molienda en un molino de borde para la homogeneización.

La homogeneización se lleva a cabo, por regla general, a temperaturas en el rango de aproximadamente 10°C hasta el punto de ebullición del agente de pegado y la presión atmosférica o presión ligeramente superatmosférica. Opcionalmente, se puede agregar al menos uno de los compuestos descritos anteriormente. La mezcla así obtenida se homogeneiza, preferiblemente se amasa, hasta que se forma un material plástico extrudible.

- 5 La mezcla homogeneizada se conforma luego para obtener un moldeado. Se pueden emplear todos los métodos de conformación adecuados conocidos, tales como extrusión, secado por aspersion, granulacion por aspersion, fabricacion de briquetas, es decir, compresion mecanica con o sin adiccion de aglutinante o granulacion adicional, es decir, compactacion por movimientos circulares y/o rotativos.

- 10 Los métodos de conformación preferidos son aquellos en los que se emplean extrusoras convencionales para dar forma a la mezcla que comprende al menos una zeolita de titanio. Así, por ejemplo, se obtienen extrudidos que tienen un diámetro de 1 a 10 mm y preferiblemente de 2 a 5 mm. Dichos aparatos de extrusión se describen, por ejemplo, en "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4th edition, vol. 2, page 295 et seq., 1972. Además del uso de una extrusora, también se puede usar una prensa de extrusión para la preparación de las molduras. La forma de las molduras producidas según la invención se puede elegir según se desee. En particular, entre otras cosas, son posibles esferas, formas ovales, cilindros o tabletas. Asimismo, pueden mencionarse estructuras huecas, como por ejemplo cilindros huecos o estructuras en forma de panal o también geometrías en forma de estrella.

- 15 La conformación puede tener lugar a presión ambiente o a una presión superior a la presión ambiente, por ejemplo en un rango de presión de 1 bar a varios cientos de bar. Además, la compactación puede tener lugar a temperatura ambiente o a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo en un rango de temperatura de 20 a 300°C. Si el secado y/o la calcinación son parte de la etapa de conformación, son concebibles temperaturas de hasta 600°C. Finalmente, la compactación puede tener lugar en una atmósfera ambiental o en una atmósfera controlada. Las atmósferas controladas son, por ejemplo, atmósferas de gases inertes, atmósferas reductoras y/o atmósferas oxidantes.

- 20 Cuando se lleva a cabo la conformación, la etapa de conformación es seguida preferiblemente por al menos una etapa de secado. Esta al menos una etapa de secado se lleva a cabo a temperaturas en el rango en general de 80 a 160°C, preferiblemente de 90 a 145°C y en particular preferiblemente de 100 a 130°C, generalmente durante 6 horas o más, por ejemplo en el rango de 6 a 24 h. Sin embargo, dependiendo del contenido de humedad del material a secar, también son posibles tiempos de secado más cortos, tales como, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4 o 5 h.

- 25 Antes y/o después de la etapa de secado, el extrudido obtenido preferiblemente puede, por ejemplo, triturarse. Preferiblemente, se obtienen gránulos o astillas que tienen un diámetro de partícula de 0.1 a 5 mm, en particular de 0.5 a 2 mm.

- 30 Según una realización preferida de la presente invención, el secado de las molduras, respectivamente, es seguido preferiblemente por al menos una etapa de calcinación. La calcinación se lleva a cabo a temperaturas en general en el rango de 350-750°C, preferiblemente de 400-700°C, en particular preferiblemente de 450-650°C. La calcinación puede realizarse bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, en donde se prefiere aire y/o aire empobrecido. Además, la calcinación se lleva a cabo preferiblemente en un horno de mufla, un horno rotativo y/o un horno de calcinación de cinta, en donde la duración de la calcinación es en general de 1 h o más, por ejemplo en el rango de 1 a 24 h o en el rango de 3 a 12 h. En el proceso de acuerdo con la invención, en consecuencia es posible, por ejemplo, calcinar el cuerpo en forma de catalizador una vez, dos veces o más a menudo en cada caso durante al menos 1 h, tal como, por ejemplo, en cada caso en el rango de desde 3 hasta 12 h, en donde es posible que las temperaturas durante una etapa de calcinación permanezcan constantes o cambien de manera continua o discontinua. Si la calcinación se realiza dos veces o más a menudo, las temperaturas de calcinación en los etapas individuales pueden ser diferentes o idénticas.

- 35 40 45 Preferiblemente, el catalizador se somete a un tratamiento hidrotérmico. El tratamiento hidrotérmico se puede llevar a cabo empleando cualquier método adecuado conocido por los expertos en la materia. De este modo, el catalizador o catalizador conformado en general se pone en contacto con agua o vapor de agua.

- 50 Normalmente, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo cargando el catalizador o de acuerdo con la invención junto con agua en un autoclave, calentando la suspensión a una temperatura en el rango de 100 a 200°C, preferiblemente en el rango de 120 a 150°C a una presión en el rango de 1.5 a 5 bar, preferiblemente en el rango de 2 a 3 bar, durante un período en el rango de 1 a 48 horas, preferiblemente en el rango de 24 a 48 horas. Típicamente, sigue al menos una etapa de lavado, preferiblemente con agua como sustancia de lavado.

Después del tratamiento con agua, el catalizador se seca y/o calcina preferiblemente, en donde el secado y la calcinación se llevan a cabo como ya se describió anteriormente.

- 55 Preferiblemente, el tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo agitando el cuerpo de catalizador conformado en un autoclave, en donde la tasa de agitación se ajusta a una tasa de agitación tal que se evite el desgaste en la medida de lo posible. Si el catalizador se usa en forma de extrudidos cilíndricos, sin embargo, se desea cierto desgaste para lograr extrudidos cilíndricos que tengan bordes redondeados. Con tales extrudidos que tienen bordes redondeados,

se puede lograr una mayor densidad aparente, por ejemplo, para un posible uso de los extrudidos como catalizador de lecho fijo en un reactor adecuado tal como en un reactor de tubo. Además, se reduce la formación de polvo de dichos catalizadores en el proceso adicional, por lo tanto en la etapa (ii) y en la reacción de conversión de hidrocarburos.

5 Características de la reacción de epoxidación

10 Con respecto a la selectividad de oxígeno de la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii) o con (ii) y (v), no existe limitación específica siempre que sea suficientemente baja. Preferiblemente, la selectividad de oxígeno de la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii), preferiblemente de las reacciones de epoxidación de acuerdo con (ii) y (v), es como máximo 1.2%, preferiblemente como máximo 1.0%, más preferiblemente como máximo 0.8%, en donde la selectividad de oxígeno se define como la cantidad molar de oxígeno comprendida en la corriente efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes efluente eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar de peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i).

15 Con respecto a la selectividad de subproductos orgánicos de la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii) o (ii) y (v), no existe limitación específica siempre que sea suficientemente baja. Preferiblemente, la selectividad de subproductos orgánicos de la reacción de epoxidación según (ii), preferiblemente de las reacciones de epoxidación según (ii) y (v), es como máximo 9.0%, preferiblemente como máximo 8.0%, más preferiblemente como máximo 7.5%, en donde la selectividad de subproductos orgánicos se define como la cantidad molar de peróxido de hidrógeno consumida para producir la cantidad molar de subproductos orgánicos comprendidos en la corriente de efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendido en el efluente corrientes eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar total de peróxido de hidrógeno consumida.

Sistema catalítico para la epoxidación de óxido de propileno.

Además, la presente invención se refiere a un sistema catalítico para la preparación de óxido de propileno que puede emplearse en el proceso descrito anteriormente.

25 Preferiblemente, dicho sistema catalítico comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI y al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico.

Preferiblemente, la zeolita de titanio de estructura tipo MFI comprende, preferiblemente consiste en, titanio silicalita-1.

30 Con respecto a la relación molar de potasio con respecto al fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico en el sistema catalítico, no existe limitación específica. Preferiblemente, la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 1:2 a 2:1, preferiblemente de 1:2 a 1.5:1, más preferiblemente de 0.75:1 a 1.25:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.1:1.

35 Preferiblemente, según la presente invención, la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico es la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico.

Preferiblemente, según la presente invención, la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico comprende la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico.

Uso del sistema catalítico para la preparación de óxido de propileno.

40 Además, la presente invención se refiere al uso del sistema catalítico descrito anteriormente para la epoxidación de propeno. También se relaciona con el sistema catalítico como se describió anteriormente para la epoxidación de propeno.

Aun más, la presente invención se refiere al sistema catalítico descrito anteriormente que puede obtenerse u obtenerse mediante

45 (i') proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, metanol, agua, opcionalmente propano, y al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta;

50 (ii') pasar la corriente de alimentación líquida provista en (i') a un reactor de epoxidación que comprende el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, en donde en (ii'), la corriente de alimentación líquida se somete preferiblemente a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, metanol, agua y al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano.

Con respecto a la selectividad de oxígeno del sistema catalítico para la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii'), no existe limitación específica. Preferiblemente, el sistema catalítico presenta una selectividad de oxígeno para la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii') como máximo 1.2%, preferiblemente como máximo 1.0%, más

preferiblemente como máximo 0.8%, en donde la selectividad de oxígeno se define como la cantidad molar de oxígeno comprendida en la corriente efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes efluentes eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida provista en (i').

- 5 Con respecto a la selectividad del subproducto orgánico del sistema catalítico para la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii'), no existe limitación específica. Preferiblemente, el sistema catalítico exhibe una selectividad de subproductos orgánicos de la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii') como máximo 9.0%, preferiblemente como máximo 8.0%, más preferiblemente como máximo 7.5%, en donde se define la selectividad de subproductos orgánicos como la cantidad molar de peróxido de hidrógeno consumida para producir la cantidad molar de subproductos orgánicos comprendidos en la corriente efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes efluentes eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar total de peróxido de hidrógeno consumido.

Uso de ácido hidroxietilendifosfónico

- 15 Además, la presente invención se refiere al uso de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico como un aditivo para una zeolita de titanio de estructura estructural tipo MFI en un proceso preferiblemente continuo para la preparación de óxido de propileno.

Con respecto al disolvente en el proceso para la preparación de óxido de propileno, no existe limitación específica, siempre que el propeno se epoxida a óxido de propileno. Preferiblemente, el disolvente en el proceso para la preparación de óxido de propileno es metanol.

- 20 Con respecto al agente de epoxidación en el proceso para la preparación de óxido de propileno, no existe limitación específica, siempre que el propeno se epoxida a óxido de propileno. Preferiblemente, el agente de epoxidación en el proceso para la preparación de óxido de propileno es el peróxido de hidrógeno.

- 25 Preferiblemente, de acuerdo con la presente invención, no se emplea sal de potasio de ácido fosfórico, preferiblemente no sal alcalina de ácido fosfórico, más preferiblemente no se usa sal de ácido fosfórico como aditivo para una zeolita de titanio de estructura de marco tipo MFI además de la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico.

Por lo tanto, preferiblemente de acuerdo con la presente invención, la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico es el único aditivo para la zeolita de titanio de estructura estructural tipo MFI.

- 30 Con respecto a la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico, no existe limitación específica. Preferiblemente, la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico está en el rango de 1:2 a 2:1, preferiblemente de 1:2 a 1.5:1, más preferiblemente de 0.75:1 a 1.25:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.1:1.

Por lo tanto, preferiblemente de acuerdo con la presente invención, la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico comprende la sal de dipotasio de ácido hidroxietilendifosfónico.

- 35 Preferiblemente, según la presente invención, la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico es la sal de dipotasio del ácido hidroxietilendifosfónico.

Composición de la corriente líquida

- 40 Aún más, la presente invención se refiere a una corriente líquida, de la cual del 99 al 100% en peso consiste en propeno, peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano, teniendo dicha corriente líquida un contenido de sólidos de como máximo 100 ppb en peso, preferiblemente como máximo 30 ppb en peso a una temperatura en el rango de 25 a 50°C y una presión en el rango de 15 a 25 bar.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante las siguientes realizaciones y combinaciones de realizaciones como se indica mediante las dependencias y referencias respectivas.

- 45 1. Un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, que comprende
- (i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico disuelta y opcionalmente propano;
- (ii) pasar la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, y someter la corriente de alimentación líquida a las condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, metanol, agua y la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano;
- 50

- (iii) eliminar una corriente efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente efluente óxido de propileno, metanol, agua, al menos una porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico y opcionalmente propano.
- 5 2. El proceso de la realización 1, en donde la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico está en el rango de 1:2 a 2:1, preferiblemente de 1:2 a 1.5:1, más preferiblemente de 0.75:1 a 1.25:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.1:1.
3. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 2, en donde la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico comprende la sal de dipotasio del ácido hidroxietilendifosfónico.
- 10 4. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 2, en donde la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico es la sal de dipotasio del ácido hidroxietilendifosfónico.
5. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) comprende la sal de dipotasio del ácido hidroxietilendifosfónico como al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico disuelta.
- 15 6. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), la relación molar del potasio comprendido en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico con respecto al peróxido de hidrógeno está en el rango de $5 \times 10^{-6}:1$ a $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $10 \times 10^{-6}:1$ a $700 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente de $10 \times 10^{-6}:1$ a $500 \times 10^{-6}:1$.
- 20 7. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), la relación molar del potasio con respecto al potasio comprendido en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico está en el rango de 1.2:1 a 1:1, preferiblemente de 1.1:1 a 1:1, más preferiblemente de 1.05:1 a 1:1.
- 25 8. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), la cantidad de potasio no derivado de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico es inferior a 100 ppm en peso, preferiblemente menos de 10 ppm en peso, más preferiblemente menos de 1 ppm en peso con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida.
9. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), la relación molar del fósforo con respecto al fósforo comprendido en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilendifosfónico está en el rango de 1.2:1 a 1:1, preferiblemente de 1.1:1 a 1:1, más preferiblemente de 1.05:1 a 1:1.
- 30 10. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), la cantidad de fósforo no derivado de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico es menor que 100 ppm en peso, preferiblemente menos de 10 ppm en peso, más preferiblemente menos de 1 ppm en peso con base en el peso total de la corriente de alimentación líquida.
- 35 11. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en donde en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), la relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno está en el rango de $1 \times 10^{-6}:1$ a $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $5 \times 10^{-6}:1$ a $50 \times 10^{-6}:1$.
12. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en donde en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), el NH_4^+ de amonio está comprendido en una cantidad de como máximo 2 ppm en peso, preferiblemente como máximo 1 ppm en peso, basado sobre el peso total de la corriente de alimentación líquida.
- 40 13. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en donde al menos el 95% en peso, preferiblemente del 95 al 100% en peso, más preferiblemente del 98 al 100% en peso, más preferiblemente del 99 al 100% en peso de la corriente de alimentación líquida provista en (i) consiste en el propeno, el peróxido de hidrógeno, el metanol, el agua, la al menos una sal de potasio disuelta del ácido hidroxietilendifosfónico y, opcionalmente, el propano.
- 45 14. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, en donde en (i), la corriente de alimentación líquida se proporciona combinando una corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, una corriente que comprende metanol y opcionalmente agua, y una corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, y en donde antes de combinar estas corrientes, se mezcla una corriente acuosa que comprende al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilendifosfónico disuelta con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, o con la corriente que comprende metanol y opcionalmente agua, o con la corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, o con una corriente mixta de dos o tres de estas corrientes.
- 50 15. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 14, en donde en (i), la corriente de alimentación líquida se proporciona combinando una corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, una corriente que comprende metanol y opcionalmente agua, y una corriente que comprende propeno y opcionalmente propano, y en donde antes de combinar estas corrientes, una corriente acuosa que comprende la al menos una sal de potasio

de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta se mezcla con la corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua, o con la corriente que comprende metanol y opcionalmente agua, o con una corriente mixta de los mismos.

- 5 16. El proceso de la realización 15, en donde la concentración de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico en la corriente acuosa que comprende la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 0.1 a 50% en peso, preferiblemente del 0.2 al 45% en peso, más preferiblemente del 0.5 al 40% en peso con base en el peso total de la corriente acuosa que comprende la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico.
- 10 17. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 16, en donde la corriente que comprende peróxido de hidrógeno y opcionalmente agua es una corriente acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno en el rango de 25 a 75% en peso, preferiblemente de 30 a 50% en peso, con base en el peso total de la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno.
- 15 18. El proceso de cualquiera de las realizaciones 14 a 17, en donde la corriente acuosa de peróxido de hidrógeno comprende además sodio con una relación molar de sodio con respecto al peróxido de hidrógeno en el rango de $1 \times 10^{-6}:1$ a $250 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $5 \times 10^{-6}:1$ a $50 \times 10^{-6}:1$.
19. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 18, en donde la corriente de alimentación líquida que pasa al reactor de epoxidación en (ii) tiene una temperatura en el rango de 0 a 60°C, preferiblemente de 25 a 50°C.
20. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 19, en donde la corriente de alimentación de líquido que pasa al reactor de epoxidación en (ii) está a una presión en el rango de 14 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 25 bar.
- 20 21. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en donde en (ii), la temperatura de la mezcla de reacción se controla usando un medio de transferencia de calor, preferiblemente haciendo pasar el medio de transferencia de calor a través de una camisa del reactor de epoxidación.
- 25 22. El proceso de la realización 21, en donde en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una temperatura de reacción de epoxidación en el rango de 10 a 100°C, preferiblemente de 30 a 80°C, más preferiblemente de 40 a 65°C, en donde la temperatura de reacción de epoxidación se define como la temperatura del medio de transferencia de calor antes de controlar la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente como la temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa del reactor de epoxidación.
- 30 23. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 22, en donde en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una presión de reacción de epoxidación en el rango de 14 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 32 bar, más preferiblemente de 15 a 25 bar, en donde la presión de reacción de epoxidación se define como la presión a la salida del reactor de epoxidación.
- 35 24. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 23, en donde en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una carga de catalizador en el rango de 0.05 a 1.25 h^{-1} , preferiblemente de 0.1 a 1 h^{-1} , más preferiblemente de 0.2 a 0.7 h^{-1} , en donde la carga del catalizador se define como la relación de la rata de flujo de masa en kg/h de peróxido de hidrógeno contenido en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) dividido por la cantidad en kg de catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI comprendida en el reactor de epoxidación en (ii).
- 40 25. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 24, en donde la corriente de efluente eliminada en (iii) comprende adicionalmente peróxido de hidrógeno y opcionalmente propeno, comprendiendo además el proceso
- 45 (iv) separar el óxido de propileno de la corriente efluente, obteniendo una corriente que se agota en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico opcionalmente propeno y opcionalmente propano;
- (v) pasar la corriente que se está agotando en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico opcionalmente propeno y opcionalmente propano obtenido en (iv) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, y que somete la corriente a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, metanol, agua, la porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano;
- 50 (vi) eliminar una corriente efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente efluente óxido de propileno, metanol, agua, al menos una porción de la porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, y opcionalmente propano.
26. El proceso de la realización 25, en donde la separación en (iv) se lleva a cabo rectificando, preferiblemente por destilación.

27. El proceso de la realización 26, en donde la destilación se lleva a cabo en una torre de destilación.
28. El proceso de cualquiera de las realizaciones 25 a 27, en donde en (v), las condiciones de epoxidación comprenden reacciones de epoxidación adiabáticas.
- 5 29. El proceso de cualquiera de las realizaciones 25 a 28, en donde en (v), las condiciones de epoxidación comprenden una carga de catalizador en el rango de 0.01 a 0.2 h⁻¹, preferiblemente de 0.015 a 0.15 h⁻¹, más preferiblemente de 0.03 a 0.1 h⁻¹, en donde la carga del catalizador se define como la relación de la rata de flujo de masa en kg/h de peróxido de hidrógeno contenido en la corriente de la corriente que se está agotando en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico opcionalmente propeno y opcionalmente propano obtenido en (iv) dividido por la cantidad en kg de catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI comprendida en el reactor de epoxidación en (v).
- 10 30. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 29, en donde las condiciones de epoxidación comprenden una conversión de peróxido de hidrógeno en el rango de 90 a 100%, preferiblemente de 95 a 100%, más preferiblemente de 99 a 100%, en donde La conversión de peróxido de hidrógeno se calcula con base en la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de efluente eliminada en (iii), preferiblemente en (vi), en relación con la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida provista en (i).
- 15 31. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 30, en donde en (ii), preferiblemente en (ii) y (v), el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI está presente en el reactor como catalizador de lecho fijo .
- 20 32. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 31, en donde en (ii), preferiblemente en (ii) y (v), la zeolita de titanio de estructura tipo MFI comprende, preferiblemente consiste en, silicalita-1 de titanio.
- 25 33. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 32, en donde la selectividad de oxígeno de la reacción de epoxidación según (ii), preferiblemente de las reacciones de epoxidación según (ii) y (v), es como máximo 1.2%, preferiblemente como máximo 1.0%, más preferiblemente como máximo 0.8%, en donde la selectividad de oxígeno se define como la cantidad molar de oxígeno comprendida en la corriente efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes efluentes eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i).
- 30 34. El proceso de cualquiera de las realizaciones 1 a 33, en donde la selectividad de subproductos orgánicos de la reacción de epoxidación según (ii), preferiblemente de las reacciones de epoxidación según (ii) y (v), es como máximo 9.0%, preferiblemente como máximo 8.0%, más preferiblemente como máximo 7.5%, en donde la selectividad de subproductos orgánicos se define como la cantidad molar de peróxido de hidrógeno consumida para producir la cantidad molar de subproductos orgánicos comprendidos en la corriente de efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes efluentes eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar total de peróxido de hidrógeno consumido.
- 35 35. Un sistema catalítico que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI y al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico.
36. El sistema catalítico de la realización 35, en donde la zeolita de titanio de estructura tipo MFI comprende, preferiblemente consiste en, silicalita-1 de titanio.
- 40 37. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 35 o 36, en donde la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 1:2 a 2:1, preferiblemente de 1:2 a 1.5:1, más preferiblemente de 0.75:1 a 1.25:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.1:1.
38. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 35 a 37, en donde la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico es la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico.
- 45 39. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 35 a 38, en donde la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico comprende la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico.
40. Uso del sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 35 a 39 para la epoxidación de propeno.
41. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 35 a 40 para la epoxidación de propeno.
42. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 35 a 41, obtenible u obtenido por
- 50 (i') proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, metanol, agua, opcionalmente propano, y al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta;
- (ii') pasar la corriente de alimentación líquida provista en (i') a un reactor de epoxidación que comprende el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, en donde en (ii'), la corriente de

alimentación líquida se somete preferiblemente a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, metanol, agua y al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano.

- 5 43. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 35 a 42, que exhibe una selectividad de oxígeno para la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii') como máximo 1.2%, preferiblemente como máximo 1.0%, más preferiblemente como máximo 0.8%, en donde el la selectividad de oxígeno se define como la cantidad molar de oxígeno comprendida en la corriente efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes efluentes eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar de peróxido de hidrógeno comprendido en la corriente de alimentación de líquido proporcionada en (i).
- 10 44. El sistema catalítico de cualquiera de las realizaciones 35 a 43, que exhibe una selectividad de subproductos orgánicos de la reacción de epoxidación según (ii') de como máximo 9.0%, preferiblemente como máximo 8.0%, más preferiblemente como máximo 7.5% , en donde la selectividad de subproductos orgánicos se define como la cantidad molar de peróxido de hidrógeno consumida para producir la cantidad molar de subproductos orgánicos comprendidos en la corriente de efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes de efluente eliminado en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar total de peróxido de hidrógeno consumido.
- 15 45. Uso de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico como aditivo para una zeolita de titanio de estructura estructural tipo MFI en un proceso preferiblemente continuo para la preparación de óxido de propileno.
- 20 46. El uso de la realización 45, en donde el disolvente en el proceso para la preparación de óxido de propileno es metanol.
47. El uso de la realización 45 o 46, en donde el agente de epoxidación en el proceso para la preparación de óxido de propileno es peróxido de hidrógeno.
- 25 48. El uso de cualquiera de las realizaciones 45 a 47, en donde no se emplea sal de potasio de ácido fosfórico, preferiblemente ninguna sal alcalina de ácido fosfórico, más preferiblemente ninguna sal de ácido fosfórico como aditivo para una zeolita de titanio de tipo estructura estructural MFI además de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico.
- 30 49. El uso de cualquiera de las realizaciones 45 a 48, en donde la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico es el único aditivo para la zeolita de titanio de estructura de marco tipo MFI.
50. El uso de cualquiera de las realizaciones 45 a 49, en donde la relación molar de potasio con respecto al fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 1:2 a 2:1, preferiblemente de 1:2 a 1.5:1, más preferiblemente de 0.75:1 a 1.25:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.1:1.
51. El uso de cualquiera de las realizaciones 45 a 50, en donde la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico comprende la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico.
- 35 52. El uso de cualquiera de las realizaciones 45 a 51, en donde la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico es la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico.
53. Una corriente líquida, de la cual del 99 al 100% en peso consiste en propeno, peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano, teniendo dicha corriente líquida un contenido de sólidos de como máximo 100 ppb, preferiblemente como máximo 30 ppb a una temperatura en el rango de 25 a 50°C y una presión en el rango de 15 a 25 bar.
- 40 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1: Preparación de una zeolita que contiene titanio (TS-1)

45 En un recipiente de reacción, se proporcionaron 550 kg de agua DI y se agitó. Se añadieron 400 kg de TPAOH (hidróxido de tetra-n-propilamonio) bajo agitación. La agitación continuó durante 1 h. La mezcla resultante se transfirió a un recipiente adecuado. El recipiente de reacción se lavó dos veces con 2000 DI agua en total. En el recipiente de reacción lavado, se proporcionaron 300 kg de TEOS (tetraetoxisilano) y se agitó. Se añadieron una mezcla de 80 kg de TEOS y 16 kg de TEOT (ortotitanato de tetraetilo) a los 300 kg de TEOS. Se agregaron los 340 kg TEOS restantes.

50 Posteriormente, se añadió la solución de TPAOH y la mezcla resultante se agitó durante otra hora. Luego, el recipiente de reacción se calentó y el etanol obtenido se separó por destilación. Cuando la temperatura interna del recipiente había alcanzado los 95°C, el recipiente de reacción se enfrió. Se añadieron 1143 kg de agua a la suspensión resultante en el recipiente, y la mezcla se agitó durante otra hora. La cristalización se realizó a 175°C en

24 h a presión autógena. Los cristales de silicalita-1 de titanio obtenidos se separaron, se secaron y se calcinaron a una temperatura de 500°C en aire.

5 El polvo obtenido y Walocel® se mezclaron en un molinillo y se mezclaron durante 5 minutos. En 10 minutos, se añadió de forma continua la dispersión de poliestireno. Posteriormente, se añadieron continuamente 15 l Ludox® AS-40. La mezcla resultante se mezcló durante 5 minutos y se añadió de forma continua óxido de polietileno durante 15 minutos, seguido de mezcla durante 10 minutos. Luego, se agregó agua. La masa conformable se extrudió a través de una matriz que tenía agujeros circulares con un diámetro de 1.5 mm. Las hebras obtenidas se secaron en un secador de banda a una temperatura de 120°C durante 2 h y se calcinaron a una temperatura de 550°C en aire empobrecido (100 m³/h de aire/100 m³/h de nitrógeno). El rendimiento fue de 89 kg de extrudidos.

10 Para el posterior tratamiento con agua de los extrudidos, se llenaron 880 kg de agua DI en un recipiente agitado respectivo, y se añadieron los extrudidos. A una presión de 84 mbar, el recipiente se calentó a una temperatura interna de 139 a 143°C. La presión resultante estaba en el rango de 2.1 a 2.5 bar. El tratamiento con agua se realizó durante 36 h. Los extrudidos se separaron por filtración, se secaron durante 16 h a 123°C en aire, se calentaron a una temperatura de 470°C con 2°C/min y se mantuvieron a una temperatura de 490°C en aire durante 5 h. El rendimiento fue de 81.2 kg.

Ejemplo de referencia 2: Configuración experimental para el ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1

20 Un catalizador TS-1 obtenido de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1 anterior se cargó en un tubo de reacción con una longitud de 180 cm y un volumen de 300 ml. El diámetro del tubo era de 0.75 pulgadas (1.905 cm), con un espesor de pared de 0.07 pulgadas (0.19 cm). En el centro del tubo de reacción se instaló un tubo más pequeño (0.125 pulgadas (0.3175 cm)), que contenía los elementos térmicos para medir la temperatura sobre el lecho del catalizador.

Materiales de alimentación:	54 g/h Propeno (líquido) 94 g/h 40% H ₂ O ₂
Solvente:	390 g/h Metanol
Solución reguladora:	4-8 g/h 0.3% en peso K ₂ HPO ₄ /K ₂ HEDP (flujo ajustado para mantener 130-238 micromoles K ⁺ /(mol H ₂ O ₂))

25 El propeno se almacenó en botellas de gas de 50 litros, que contenían tubos de inmersión, lo que facilitó la transferencia a la miniplanta mediante una presión de nitrógeno de 25 bar. La cantidad precisa se midió usando un medidor de flujo Brunkhorst con un rango de 0-500 g/h y el flujo se controla mediante una válvula de control Flowserve. El peróxido de hidrógeno se transfirió al reactor utilizando una bomba Grundfos DME2. La cantidad se determinó utilizando una balanza. La medida mostraba litros/minuto. La solución reguladora respectiva se alimentó al reactor, usando una bomba de HPLC. La cantidad precisa se determinó utilizando una balanza. Para alimentar el metanol se usó una bomba Lewa con un rango de 0 a 1500 ml/h. El control de alimentación se realizó utilizando un Lewa KMM. El nitrógeno se alimentó usando una válvula de control Flowserve. La cantidad se midió usando un medidor de flujo Brunkhorst con un rango de 0-200 NI/h.

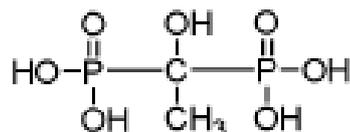
35 Los experimentos se llevaron a cabo a una presión absoluta de 20 bar. La temperatura en el reactor se controló para asegurar una conversión de H₂O₂ de aproximadamente 90%. La temperatura de inicio típica fue de aproximadamente 43°C. Luego, la temperatura se incrementó lentamente hasta aproximadamente 60°C final durante un tiempo de avance de 600 horas. Al comienzo de la ejecución, el reactor se enfrió ya que de lo contrario el calor exotérmico sobrecalentaría el reactor. Hacia el final del ciclo, el reactor se calentó para alcanzar una temperatura de 60°C. Todos los materiales de alimentación ingresaron al tubo del reactor a través de un mezclador de 0.25 pulgadas (0.635 cm). La dirección de alimentación era de abajo hacia arriba.

40 El efluente del reactor se hizo pasar a través de un filtro de 2 micrómetros para eliminar las partículas finas (catalizador) antes de pasar al primer separador. La válvula de nivel inferior controlaba un nivel del 25% en el primer separador, mientras que la válvula de presión superior establecía una presión de 20 bar sobre todo el sistema de reacción corriente arriba. El segundo separador también funcionó a un nivel de líquido del 25%, mientras que la válvula de presión superior redujo la presión a 2 bar.

5 Esta presión más baja sirvió para permitir la evaporación instantánea del propeno no convertido, permitir una toma de muestra segura y tener un regulador de seguridad adicional. Los dos separadores tenían un volumen de 2 litros cada uno y se mantuvieron a una temperatura de 5°C, usando agua de enfriamiento. Se alimentó una corriente de nitrógeno de 5 NI/h a través de todo el sistema (reactor→1° separador→2° separador→sistema de ventilación) para mantener un flujo de gas suficiente en la dirección de la ventilación para asegurar que trazas de oxígeno, formadas por descomposición parcial de H₂O₂, se expulsaran y pudieran analizarse al final del tubo de ventilación.

Ejemplo 1: Uso de HEDP como regulador

Como regulador, se usó la sal de dipotasio del ácido hidroxietanodifosfónico (K₂HEDP (el nombre comercial del material es Dequest® 2014 de Italmatch)):



10

ácido (1-hidroxietano-1,1-diil)bis(fosfónico)

En las primeras 620 horas de tiempo en la corriente, se ajustó una concentración de K₂HEDP de 208 micromoles K⁺/mol-H₂O₂, y luego se redujo a 138 micromoles K⁺/mol-H₂O₂. Se obtuvieron los siguientes resultados (véase Tabla 1 a continuación):

15

Tabla 1

Resultados del Ejemplo 1									
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
23	43	98.6	94.6	0.41	2.09	2.09	0.14	0.72	0.1
47	43	93.2	96.1	0.43	1.30	1.36	0.14	0.66	0.2
71	43	94.3	96.0	0.44	1.38	1.40	0.22	0.58	0.2
95	43	93.2	95.6	0.55	1.49	1.43	0.31	0.57	0.25
119	44	92.6	95.6	0.57	1.47	1.44	0.29	0.59	0.25
143	44	92.6	95.6	0.54	1.56	1.47	0.26	0.53	0.25
167	44	89.9	95.6	0.58	1.48	1.45	0.35	0.56	0.3
191	45	90.6	96.0	0.65	1.29	1.23	0.40	0.47	0.3
215	47	90.5	95.7	0.64	1.35	1.35	0.41	0.52	0.3
239	47	83.0	96.1	0.59	1.21	1.18	0.45	0.48	0.3
263	49	85.1	95.8	0.66	1.30	1.24	0.49	0.51	0.3
287	51	89.0	95.5	0.72	1.37	1.37	0.43	0.57	0.35
311	51	90.6	95.3	0.78	1.47	1.44	0.43	0.57	0.4

ES 2 789 751 T3

Resultados del Ejemplo 1									
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
335	51	92.6	95.0	1.01	1.57	1.51	0.41	0.53	0.35
359	51	91.2	95.0	1.20	1.42	1.36	0.47	0.54	0.35
383	51	86.6	94.8	1.19	1.43	1.49	0.47	0.60	0.4
407	53	88.8	94.4	1.19	1.58	1.62	0.51	0.65	0.45
431	53	88.4	94.2	1.31	1.62	1.65	0.57	0.68	0.5
455	54	89.5	94.3	1.29	1.60	1.61	0.56	0.67	0.55
479	55	87.2	94.2	1.28	1.63	1.56	0.59	0.69	0.55
503	57	88.1	94.4	1.23	1.57	1.54	0.57	0.68	0.6
527	58	89.2	94.4	1.20	1.58	1.53	0.55	0.70	0.6
551	58	89.2	94.4	1.24	1.56	1.49	0.60	0.69	0.65
575	58	92.6	94.2	1.21	1.63	1.69	0.58	0.73	0.7
599	58	92.1	93.9	1.26	1.74	1.77	0.59	0.78	0.75
623	58	89.2	93.8	1.24	1.78	1.76	0.60	0.79	0.8
647	58	91.9	92.0	1.42	2.22	2.57	0.69	1.06	0.6
671	58	91.9	91.4	1.44	2.54	2.81	0.65	1.21	0.6
695	58	91.8	91.1	1.43	2.64	2.89	0.65	1.25	0.65

Tiempo de duración del ciclo del catalizador/tiempo en corriente en horas

T [°C] Temperatura del agua de enfriamiento en grados Celsius

X-HP [%] Conversión de peróxido de hidrógeno (HP) en porcentaje en peso

S-PO [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para PO en % molar

AA [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para acetaldehído en % molar

PM2 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 1-metoxi-2-metanol en % molar

[%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 2-metoxi-1-metanol en % molar

Ac [%] selectividad basada en peróxido de hidrógeno a hidroxiacetona en % molar

PG [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para propilenglicol en % molar

O₂ [%] Selectividad al oxígeno en % molar debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno

ES 2 789 751 T3

Resultados del Ejemplo 1									
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
HEDP Ácido hidroxietanodifosfónico									
DKP Fosfato de dipotasio K ₂ HPO ₄									
K ₂ HEDP Sal de dipotasio de HEDP									

Ejemplo Comparativo 1: Uso de K₂HPO₄ como regulador

Se obtuvieron los siguientes resultados (véase la Tabla 2 a continuación):

Tabla 2

Resultados del Ejemplo Comparativo 1									
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
23	43	97.3	94.3	0.45	2.19	2.14	0.26	0.67	0.1
47	44	89.2	95.8	0.54	1.51	1.37	0.32	0.47	0.15
71	46	86.5	95.7	0.55	1.55	1.42	0.32	0.50	0.2
95	48	87.9	95.5	0.58	1.60	1.48	0.32	0.55	0.25
119	50	91.2	95.4	0.60	1.62	1.51	0.30	0.59	0.3
143	50	91.2	95.2	0.64	1.65	1.62	0.31	0.60	0.3
167	50	89.7	95.0	0.66	1.68	1.68	0.34	0.67	0.35
191	51	91.9	94.8	0.68	1.76	1.69	0.37	0.68	0.35
215	52	90.8	95.0	0.70	1.62	1.65	0.36	0.71	0.35
239	52	91.5	94.7	0.72	1.74	1.73	0.40	0.69	0.35
263	52	88.9	95.0	0.74	1.63	1.58	0.44	0.65	0.35
287	54	89.5	94.9	0.76	1.63	1.55	0.47	0.66	0.4
311	54	90.3	94.5	1.24	1.63	1.55	0.40	0.63	0.4
335	54	91.2	94.4	1.14	1.70	1.69	0.44	0.65	0.4
359	52	90.8	94.2	1.29	1.68	1.68	0.47	0.69	0.4
383	55	89.2	94.2	1.32	1.68	1.65	0.49	0.68	0.45

ES 2 789 751 T3

Resultados del Ejemplo Comparativo 1									
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
407	56	93.0	93.4	1.43	1.88	1.95	0.53	0.79	0.5
431	56	91.1	93.4	1.36	1.91	1.98	0.57	0.81	0.55
455	56	89.2	93.4	1.39	1.93	1.90	0.62	0.79	0.6
479	57	89.4	93.1	1.44	1.92	2.00	0.63	0.86	0.6
503	58	88.3	93.2	1.34	1.94	1.97	0.66	0.93	0.6
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
527	59	89.5	93.1	1.34	1.97	1.97	0.67	0.93	0.7
551	59	89.9	93.2	1.34	1.92	1.97	0.68	0.89	0.7
575	59	90.5	92.9	1.40	1.99	2.02	0.72	0.92	0.75
599	59	90.5	92.8	1.46	2.04	2.02	0.72	0.92	0.8
623	59	88.9	92.7	1.53	2.12	2.06	0.68	0.93	0.8
647	60	90.3	92.7	1.53	2.12	2.04	0.71	0.91	0.85
671	60	89.9	92.5	1.57	2.18	2.06	0.73	0.92	0.9
695	61	91.2	92.5	1.62	2.18	2.06	0.73	0.94	0.95

Tiempo de duración del ciclo del catalizador/tiempo en corriente en horas

T [°C] Temperatura del agua de enfriamiento en grados Celsius

X-HP [%] Conversión de peróxido de hidrógeno (HP) en porcentaje en peso

S-PO [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para PO en % molar

AA [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para acetaldehído en % molar

PM2 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 1-metoxi-2-metanol en % molar

PM1 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 2-metoxi-1-metanol en % molar

Ac [%] selectividad basada en peróxido de hidrógeno a hidroxiacetona en % molar

PG [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para propilenglicol en % molar

O₂ [%] Selectividad al oxígeno en % molar debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno

HEDP ácido hidroxietanodifosfónico

DKP Fosfato de dipotasio K₂HPO₄

K₂HEDP Sal de dipotasio de HEDP

componentes orgánicos se determinó por análisis GC. La concentración de agua se determinó por valoración de Karl Fischer. La concentración de peróxido de hidrógeno sin reaccionar se determinó por un método colorimétrico.

Las ratas de flujo y los análisis de composición de todas las corrientes se usaron para determinar las conversiones y selectividades de especies de interés.

5 **Ejemplo 2**

10 Durante este experimento, se usó hidrogenofosfato de dipotasio (K_2HPO_4) como regulador para los experimentos de referencia, mientras que se usaron mezclas de K_2HPO_4 y ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) (K_2HPO_4 , grado USP, de Fisher Scientific, El HEDP se obtuvo como una solución acuosa al 60% en peso de Spectrum Laboratory Products) para investigar el efecto de HEDP como parte del sistema regulador. Véase la Tabla 3 a continuación para ver las combinaciones específicas de reguladores que se probaron. Todas las soluciones reguladoras alimentadas al reactor contenían 1% en peso de K_2HPO_4 .

Tabla 3

Combinaciones específicas de reguladores probados							
Solución reguladora	Caudal de solución aditiva [ml/min]	Período de tiempo en línea [horas]	Flujo K_2HPO_4 [gmol/hr]	Relación K_2HPO_4 [μ mol K^+ /mol H_2O_2]	Flujo HEDP [gmol/hr]	[HEDP] en una base de alimentación de 40% de H_2O_2 [ppmp]	Relación HEDP [μ mol HEDP/mol H_2O_2]
1% K_2HPO_4	0.76	0 a 242, 425 a 547	0.00262	137	0	0	0
1% K_2HPO_4 + 0.25% HEDP	0.90	246 a 353	0.00310	162	0.00066	42	17
1% K_2HPO_4 + 0.50% HEDP	1.1	353 a 384	0.00379	198	0.00160	102	42
Solución reguladora	Caudal de solución aditiva [ml/min]	Período de tiempo en línea [horas]	Flujo K_2HPO_4 [gmol/hr]	Relación K_2HPO_4 [μ mol K^+ /mol H_2O_2]	Flujo HEDP [gmol/hr]	[HEDP] en una base de alimentación de 40% de H_2O_2 [ppmw]	Relación HEDP [μ mol HEDP/mol H_2O_2]
1% K_2HPO_4 + 0.50% HEDP	1.25	384 a 425	0.00430	226	0.00182	117	48

15 Los datos no se reportaron para el período de tiempo de 353 a 384 horas en línea porque el proceso no tuvo tiempo para alcanzar el estado estacionario. Se obtuvieron los siguientes resultados (véase la Tabla 4 a continuación):

Tabla 4

Resultados Comparativos del Ejemplo 1											
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O2 [%]	ROOH [%]	Regulador
13	34.9	88.6	96.9	0.24	1.02	1.27	0.04	0.45	0.10	1.37	137 μ mol K^+ /mol H_2O_2

ES 2 789 751 T3

Resultados Comparativos del Ejemplo 1											
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O2 [%]	ROOH [%]	Regulador
25	44.5	90.6	97.6	0.03	0.90	1.04	0.02	0.25	0.15	0.76	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
37	47.0	88.9	97.2	0.09	1.04	1.21	0.02	0.32	0.14	0.96	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
49	48.9	89.3	97.1	0.09	1.06	1.23	0.02	0.32	0.15	0.95	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
61	50.5	88.7	96.9	0.08	1.16	1.35	0.02	0.34	0.17	1.03	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
73	52.0	89.0	96.8	0.07	1.19	1.39	0.02	0.37	0.22	1.09	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
85	52.5	89.0	96.7	0.07	1.20	1.41	0.02	0.37	0.21	1.12	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
97	53.5	90.4	96.7	0.07	1.20	1.41	0.02	0.38	0.21	1.15	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
110	55.0	90.2	96.6	0.07	1.24	1.46	0.02	0.40	0.22	1.19	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O2 [%]	ROOH [%]	Regulador
121	55.5	90.6	96.4	0.06	1.29	1.53	0.02	0.43	0.25	1.36	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
134	56.5	90.4	96.4	0.07	1.31	1.55	0.02	0.44	0.24	1.39	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
145	56.5	91.1	96.3	0.07	1.33	1.56	0.02	0.44	0.25	1.40	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
158	57.3	90.4	96.4	0.07	1.33	1.57	0.02	0.44	0.22	1.42	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
169	58.0	90.5	96.1	0.11	1.39	1.64	0.02	0.48	0.26	1.50	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
182	58.2	90.2	95.8	0.10	1.52	1.79	0.02	0.52	0.28	1.51	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
193	59.0	89.6	96.1	0.08	1.42	1.67	0.02	0.48	0.26	1.51	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
205	59.0	89.9	96.2	0.08	1.39	1.62	0.02	0.47	0.26	1.44	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
205	59.0	89.9	96.2	0.08	1.39	1.62	0.02	0.47	0.26	1.44	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
217	60.0	89.1	96.0	0.10	1.44	1.70	0.02	0.51	0.27	1.62	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
229	60.0	89.4	96.0	0.08	1.42	1.67	0.02	0.50	0.32	1.58	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
241	61.0	89.0	95.8	0.10	1.50	1.75	0.02	0.53	0.30	1.63	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂
253	61.5	89.7	95.8	0.09	1.54	1.84	0.02	0.57	0.16	1.74	(162 µmol K ⁺ +17 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂

ES 2 789 751 T3

Resultados Comparativos del Ejemplo 1												
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O2 [%]	ROOH [%]	Regulador	
274	61.5	91.0	95.9	0.09	1.48	1.79	0.02	0.55	0.18	1.68	(162 µmol K ⁺ +17 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
286	61.5	89.8	95.7	0.10	1.53	1.89	0.02	0.59	0.21	1.70	(162 µmol K ⁺ +17 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
298	62.6	89.2	95.4	0.10	1.61	1.98	0.02	0.63	0.22	1.85	(162 µmol K ⁺ +17 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
310	63.0	88.7	95.4	0.10	1.64	2.02	0.02	0.62	0.22	1.82	(162 µmol K ⁺ +17 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
322	64.0	89.7	95.3	0.10	1.67	2.03	0.02	0.63	0.22	1.81	(162 µmol K ⁺ +17 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
335	64.0	89.7	95.4	0.10	1.65	2.02	0.02	0.64	0.18	1.86	(162 µmol K ⁺ +17 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
347	64.5	89.3	95.4	0.09	1.65	2.00	0.02	0.63	0.18	1.86	(162 µmol K ⁺ +17 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
392	66.0	88.5	94.8	0.11	1.83	2.32	0.03	0.76	0.19	1.38	(226 µmol K ⁺ +48 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
404	67.0	89.7	94.7	0.10	1.86	2.32	0.02	0.76	0.23	1.39	(226 µmol K ⁺ +48 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
416	67.5	89.5	94.7	0.10	1.87	2.34	0.02	0.77	0.19	1.41	(226 µmol K ⁺ +48 µmol HEDP)/mol H ₂ O ₂	
427	67.9	89.9	94.4	0.11	1.98	2.52	0.02	0.82	0.18	1.51	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	
439	68.0	89.0	94.7	0.13	1.83	2.20	0.03	0.76	0.36	1.38	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	
451	69.0	90.3	94.9	0.10	1.79	2.08	0.02	0.72	0.36	1.49	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	
463	69.1	89.5	94.8	0.15	1.78	2.09	0.03	0.74	0.40	1.54	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	
475	69.5	89.8	94.9	0.11	1.77	2.04	0.03	0.70	0.40	1.45	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	
487	70.0	90.2	94.7	0.14	1.83	2.11	0.03	0.74	0.45	1.53	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	
499	70.0	89.9	94.8	0.12	1.79	2.05	0.03	0.72	0.47	1.48	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	
511	70.0	89.3	94.6	0.13	1.84	2.11	0.03	0.75	0.48	1.57	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	
523	70.5	90.8	94.8	0.10	1.79	2.05	0.02	0.73	0.45	1.54	137 µmol K ⁺ /mol H ₂ O ₂	

Resultados Comparativos del Ejemplo 1											
Tiempo [h]	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O2 [%]	ROOH [%]	Regulador
535	70.5	89.2	94.6	0.15	1.84	2.12	0.03	0.76	0.48	1.60	137 $\mu\text{mol K}^+/\text{mol H}_2\text{O}_2$
547	71.0	88.9	94.4	0.13	1.94	2.22	0.03	0.79	0.51	1.65	137 $\mu\text{mol K}^+/\text{mol H}_2\text{O}_2$

Tiempo de duración del ciclo del catalizador/tiempo en corriente en horas
 T [°C] Temperatura del agua de enfriamiento en grados Celsius
 X-HP [%] Conversión de peróxido de hidrógeno (HP) en porcentaje en peso
 S-PO [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para PO en % molar
 AA [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para acetaldehído en % molar
 PM2 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 1-metoxi-2-metanol en % molar
 PM1 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 2-metoxi-1-metanol en % molar
 Ac [%] selectividad basada en peróxido de hidrógeno a hidroxiacetona en % molar
 PG [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para propilenglicol en % molar
 O₂ [%] Selectividad al oxígeno en% molar debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno
 HEDP ácido hidroxietanodifosfónico
 DKP Fosfato de dipotasio K₂HPO₄
 K₂HEDP Sal de dipotasio de HEDP

Resultados del Ejemplo 3

5 Los gráficos de acuerdo con las Figuras 6 a 10 ilustran la ventaja de usar HEDP en comparación con el regulador estándar K₂HPO₄ en términos de selectividades disminuidas de subproductos al oxígeno. No se observaron efectos negativos en otras medidas del proceso.

Ejemplo de referencia 4: Configuración experimental para los ejemplos comparativos 2, 3 y 4 (microplanta)

10 Se cargó un catalizador TS-1 según se obtuvo según el Ejemplo de referencia 1 anterior (140 g) en un tubo de reacción con una longitud de 180 cm y un volumen de 300 ml. El diámetro exterior del tubo era de 3/4 de pulgada (1.905 cm), con un espesor de pared de 0.07 pulgada (0.19 cm). En el centro del tubo de reacción se instaló un tubo más pequeño (1/8 pulgadas (0.3175 cm)), que contenía los elementos térmicos para medir la temperatura sobre el lecho del catalizador.

Materiales de alimentación:	de	54 g/h Propeno (líquido) 94 g/h 40% de H ₂ O ₂
Solvente:		390 g/h Metanol

<p>Solución reguladora:</p>	<p>0.054 g/min 1.2% en peso de K-ATMP, 0.027 g/min 1.2% en peso de K2-ATMP (ejemplo comparativo 2); 0.052 g/min 0.5% en peso de (NH₄)₄-HEDP (ejemplo comparativo 3);</p> <p>0.051 g/min 0.5% en peso de (NH₄)₆-HEDP (ejemplo comparativo 4);</p> <p>(flujo ajustado para mantener 130-238 μmoles de K⁺/mol-H₂O₂ o 130-238 μmoles de NH₄⁺/mol-H₂O₂ dependiendo de la sal reguladora utilizada)</p>
-----------------------------	--

5 El propeno se almacenó en botellas de gas de 50 litros, que contenían tubos de inmersión, lo que facilitó la transferencia a la miniplanta mediante una presión de nitrógeno de 25 bar. La cantidad precisa se midió usando un medidor de flujo Brunkhorst con un rango de 0-500 g/h y el flujo se controló por medio de una válvula de control Flowserve. El peróxido de hidrógeno se transfirió al reactor utilizando una bomba Grundfos DME2. La cantidad se determinó utilizando una balanza. La medida mostró litros/minuto. La solución reguladora se alimentó al reactor usando una bomba de HPLC. La cantidad precisa se determinó utilizando una balanza. Para alimentar el metanol se usó una bomba Lewa con un rango de 0-1500 ml/h. El control de alimentación se realizó utilizando una Lewa KMM. El nitrógeno se alimentó usando una válvula de control Flowserve. La cantidad se midió usando un medidor de flujo Brunkhorst con un rango de 0-200 NI/h.

15 Los experimentos se realizaron a una presión absoluta de 20 bar. La temperatura en el reactor se controló para asegurar una conversión de H₂O₂ de aproximadamente 90%. La temperatura de inicio típica fue de aproximadamente 43°C. Luego, la temperatura se incrementó lentamente hasta aproximadamente 60°C finales durante un tiempo de avance de 600 horas. Al comienzo de la ejecución, el reactor se enfrió ya que de lo contrario el calor exotérmico sobrecalentaría el reactor. Hacia el final del ciclo, el reactor se calentó para alcanzar una temperatura de 60°C.

Todos los materiales de alimentación se introdujeron en el tubo del reactor a través de un mezclador de ¼ de pulgada (0.6 cm). La dirección de alimentación era de abajo hacia arriba.

20 El efluente del reactor se hizo pasar a través de un filtro de 2 micrómetros para eliminar las partículas finas (catalizador) antes de pasar al primer separador. La válvula de nivel inferior controlaba un nivel del 25% en el primer separador, mientras que la válvula de presión superior establece una presión de 20 bar sobre todo el sistema de reacción corriente arriba. El segundo separador también funcionó a un nivel de líquido del 25%, mientras que la válvula de presión superior redujo la presión a 2 bar.

25 Esta presión más baja sirvió para permitir la evaporación instantánea del propeno no convertido, permitir una toma de muestra segura y tener un regulador de seguridad adicional. Los dos separadores tenían un volumen de 2 litros cada uno y se mantuvieron a una temperatura de 5°C, usando agua de enfriamiento. Se alimentó una corriente de nitrógeno de 5 NI/h a través de todo el sistema (reactor→1° separador→2° separador→sistema de ventilación) para mantener un flujo de gas suficiente en la dirección de la ventilación para determinar los rastros de oxígeno, formados por descomposición parcial de H₂O₂ se expulsaron y pudieron analizarse al final del tubo de ventilación.

30 Las muestras se analizaron rutinariamente. La concentración de los componentes orgánicos se determinó por análisis de GC. La concentración de agua se determinó por valoración de Karl Fischer. La concentración de peróxido de hidrógeno sin reaccionar se determinó por un método colorimétrico. Las ratas de flujo y los análisis de composición de todas las corrientes se usaron para determinar las conversiones y selectividades de especies de interés.

35 **Ejemplo de referencia 5: Síntesis de sales de potasio de aminotris(ácido metilfosfónico) (ATMP)**

Se preparó K-ATMP agregando 10 g de ATMP a 10 g de agua desmineralizada, agregando bajo agitación continua 1.87 g de KOH sólido y diluyendo esta solución con agua desmineralizada adicional hasta alcanzar un peso de 100 g.

40 Se preparó K₂-ATMP agregando 10 g de ATMP a 10 g de agua desmineralizada, agregando bajo agitación continua 3 g de KOH sólido y diluyendo esta solución con agua desmineralizada adicional hasta alcanzar un peso de 100 g .

Ejemplo de referencia 6: Síntesis de sales de amonio de HEDP

Se preparó NH₄HEDP con base en la adición de 10 g de una solución al 60% en peso de ácido etidróico (HEDP) a 100 g de agua, y luego dosificando lentamente 5.1 g de una solución de NHOH al 20% bajo agitación continua.

Ejemplo de referencia 7: Síntesis de la sal de amonio de ATMP

5 Se disolvió una cantidad de 20 g de ATMP en 20 g de agua, y se añadió una solución de NH₄OH al 33% en peso hasta que se alcanzó un pH de 6. La solución resultante se evaporó y se obtuvieron 24.3 g de un residuo sólido.

Ejemplo comparativo 2: Uso de K-ATMP como regulador

10 Durante este experimento, se usó K-ATMP como regulador. Se ajustó una concentración de K-ATMP de 130 μmoles de K⁺/mol-H₂O₂ hasta 120 horas de tiempo en corriente, cuando el K-ATMP fue reemplazado por el K₂-ATMP menos ácido. Los resultados se muestran en la Tabla 5 y las Figuras 11 a 13.

Tabla 5

Resultados del Ejemplo Comparativo 2 - Datos experimentales para una sal de potasio de ATMP								
Tiempo	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
24	100	59.3	59.3	1.03	12.21	22.9	0.23	4.34
48	96	70.8	67.9	1.4	9.32	13.99	0.31	4.2
72	89.4	78.4	70.1	1.75	6.64	9.69	0.47	3.07
96	84	79.7	66.9	1.79	6.2	8.84	0.54	2.92
120	89	79.2	70.5	1.66	6.2	9.09	0.5	3.35
144	88.1	89.9	79.2	1.25	2.95	4.09	0.4	1.38
168	86.8	89.4	77.6	1.19	3.18	4.39	0.38	1.46
192	83.9	88.4	74.1	1.26	3.38	4.88	0.4	1.7
216	86.6	86.1	74.5	1.23	4.31	5.64	0.51	2.25
240	90.5	84.4	76.4	1.46	4.76	6.46	0.46	2.48
264	88.6	84	74.4	1.48	4.87	6.7	0.48	2.5
288	87.9	82.6	72.6	1.76	5.25	7.23	0.61	2.59
312	86.3	81.7	70.5	1.87	5.5	7.52	0.66	2.75
336	86.3	81.8	70.6	1.83	5.45	7.32	0.66	2.91
360	88	81.8	72	1.88	5.51	7.34	0.67	2.83
384	87.6	81.2	71.1	1.93	5.6	7.61	0.65	3.04
Tiempo de duración del ciclo del catalizador/tiempo en corriente en horas								

Resultados del Ejemplo Comparativo 2 - Datos experimentales para una sal de potasio de ATMP								
Tiempo	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
X-HP [%] Conversión de peróxido de hidrógeno (HP) en porcentaje en peso								
S-PO [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para PO en % molar								
AA [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para acetaldehído en % molar								
PM2 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 1-metoxi-2-metanol en% molar								
PM1 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 2-metoxi-1-metanol en% molar								
Ac [%] selectividad basada en peróxido de hidrógeno a hidroxiacetona en % molar								
PG [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para propilenglicol en % molar								
O ₂ [%] Selectividad al oxígeno en % molar debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno								

Resultados del Ejemplo Comparativo 2

- 5 Los gráficos de acuerdo con las Figuras 11 a 13 ilustran claramente la desventaja de usar el K-ATMP y el K₂-ATMP en términos de una mayor selectividad por subproductos y una menor selectividad de PO del producto principal, es decir, K-ATMP y el K₂-ATMP dio como resultado selectividades de PO sustancialmente más bajas y, en consecuencia, selectividades de subproductos de PO más altas cuando se compara con los resultados de K₂HEDP a partir del Ejemplo 1 (debido a la gran desviación de los resultados, los resultados de K₂HEDP no se representaron gráficamente en las Figuras 11 a 13)

Ejemplo Comparativo 3: Uso de NH₄HEDP como regulador

- 10 Durante este experimento, se usó (NH₄)₄-HEDP como regulador. Se ajustó una concentración de (NH₄)₄-HEDP de 208 μmoles de NH₄⁺/mol-H₂O₂ y los resultados se resumen en la tabla 6 a continuación y se representan gráficamente en las Figuras 14 a 16.

Tabla 6

Resultados del Ejemplo Comparativo 3 - Datos experimentales para NH ₄ HEDP									
Tiempo	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
23	43	99.9	94.6	0.41	2.12	2.60	0.07	0.72	0.10
47	43	95.9	96.1	0.55	1.77	1.91	0.12	0.59	0.15
71	43	90.1	96.0	0.61	1.51	1.66	0.15	0.52	0.15
95	45	91.5	95.6	0.62	1.53	1.67	0.16	0.51	0.15
119	46	91.5	95.6	0.62	1.54	1.68	0.16	0.54	0.15
143	48	87.2	95.6	0.74	1.58	1.82	0.21	0.57	0.15
167	51	90.7	95.6	0.73	1.76	1.98	0.22	0.70	0.15
191	53	88.5	96.0	0.81	1.86	2.14	0.25	0.77	0.15

Resultados del Ejemplo Comparativo 3 - Datos experimentales para NH ₄ HEDP									
Tiempo	T [°C]	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
215	57	87.1	95.7	0.92	1.94	2.24	0.28	0.82	0.15
239	56	87.1	96.1	0.94	2.10	2.33	0.28	0.84	0.20
263	58	92.4	95.8	1.11	2.20	2.37	0.30	0.88	0.20
287	58	90.5	95.5	1.14	2.32	2.66	0.28	0.96	0.20
311	59	86.5	95.3	1.36	2.24	2.63	0.36	0.96	0.20

Tiempo de duración del ciclo del catalizador/tiempo en corriente en horas
X-HP [%] Conversión de peróxido de hidrógeno (HP) en porcentaje en peso
S-PO [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para PO en % molar
AA [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para acetaldehído en % molar
PM2 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 1-metoxi-2-metanol en % molar
PM1 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 2-metoxi-1-metanol en % molar
Ac [%] selectividad basada en peróxido de hidrógeno a hidroxiacetona en % molar
PG [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para propilenglicol en % molar
O₂ [%] Selectividad al oxígeno en % molar debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno

Resultados del ejemplo comparativo 3

5 Los gráficos de acuerdo con las Figuras 14 a 16 ilustran claramente la desventaja de usar NH₄HEDP en términos de selectividades de subproductos aumentadas y selectividad de PO de producto principal disminuido, es decir, NH₄HEDP dio como resultado selectividades de PO sustancialmente más bajas y, en consecuencia, un subproducto de PO más alto selectividades al comparar con los resultados de K₂HEDP como en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 4: Uso de una sal de amonio de ATMP como regulador

10 Durante este experimento, se usó [NH₄]₆ATMP como regulador. Se ajustó una concentración de [NH₄]₆ATMP de 208 μmoles de NH₄⁺/mol-H₂O₂ para obtener los resultados mostrados en la Tabla 7 y representados gráficamente en las Figuras 17 a 20.

Tabla 7

Resultados del Ejemplo Comparativo 4 - Datos experimentales para [NH ₄] ₆ ATMP								
Time	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
24	100.0	91.2	0.41	2.65	4.88	0.08	0.78	0.1
48	100.0	94.7	0.58	1.85	2.22	0.10	0.54	0.1
72	92.2	95.5	0.88	1.47	1.53	0.16	0.47	0.1
96	88.5	95.2	1.07	1.46	1.55	0.21	0.47	0.1

ES 2 789 751 T3

Resultados del Ejemplo Comparativo 4 - Datos experimentales para $[\text{NH}_4]_6\text{ATMP}$								
Time	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
120	89.2	95.1	1.10	1.51	1.58	0.22	0.49	0.1
144	89.2	95.2	0.97	1.54	1.56	0.25	0.51	0.1
168	89.5	94.5	1.10	1.70	1.85	0.26	0.64	0.1
192	89.4	94.3	1.09	1.77	1.92	0.25	0.67	0.1
216	91.2	94.0	1.04	1.88	2.05	0.25	0.74	0.1
240	91.2	93.7	1.13	1.97	2.21	0.24	0.79	0.1
264	91.2	93.6	1.09	2.02	2.25	0.24	0.81	0.1
288	91.2	93.6	1.09	2.02	2.25	0.24	0.81	0.1
312	91.2	93.5	1.14	2.03	2.26	0.26	0.81	0.1
336	88.5	93.3	1.17	2.06	2.29	0.31	0.85	0.1
360	89.2	93.2	1.20	2.09	2.35	0.29	0.87	0.1
384	89.2	92.7	1.25	2.21	2.56	0.33	0.93	0.1
408	88.6	92.1	1.26	2.40	2.80	0.33	1.07	0.1
432	88.0	92.0	1.24	2.47	2.91	0.31	1.10	0.1
456	88.0	91.8	1.25	2.51	2.95	0.32	1.12	0.15
480	87.6	92.0	1.25	2.47	2.91	0.31	1.10	0.15
504	88.5	91.8	1.22	2.50	2.97	0.33	1.12	0.15
528	90.5	91.6	1.25	2.56	3.09	0.33	1.12	0.15

Tiempo de duración del ciclo del catalizador/tiempo en corriente en horas

X-HP [%] Conversión de peróxido de hidrógeno (HP) en porcentaje en peso

S-PO [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para PO en % molar

AA [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para acetaldehído en % molar

PM2 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 1-metoxi-2-metanol en % molar

PM1 [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno a 2-metoxi-1-metanol en % molar

Ac [%] selectividad basada en peróxido de hidrógeno a hidroxiacetona en % molar

PG [%] Selectividad basada en peróxido de hidrógeno para propilenglicol en % molar

Resultados del Ejemplo Comparativo 4 - Datos experimentales para $[\text{NH}_4]_6\text{ATMP}$								
Time	X-HP [%]	S-PO [%]	AA [%]	PM2 [%]	PM1 [%]	Ac [%]	PG [%]	O ₂ [%]
O ₂ [%] Selectividad al oxígeno en% molar debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno								

Resultados del Ejemplo Comparativo 4

5 Los gráficos de acuerdo con las Figuras 17 a 20 ilustran claramente la desventaja de usar $[\text{NH}_4]_6\text{ATMP}$ en términos de selectividades de subproductos aumentadas y selectividad de PO de producto principal disminuida, es decir, $[\text{NH}_4]_6\text{ATMP}$ dio como resultado selectividades de PO sustancialmente más bajas, y en consecuencia, selectividades de subproductos de PO más altas cuando se comparan con los resultados de K_2HEDP como en el Ejemplo 1.

Breve descripción de las figuras

10 Fig. 1 muestra, en el eje Y, la selectividad de 2-metoxi-1-propanol (círculos sólidos: K_2HPO_4 , rectángulos: K_2HEDP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h.

Fig. 2 muestra, en el eje Y, la selectividad basada en H_2O_2 para PO (círculos sólidos: K_2HPO_4 , rectángulos: K_2HEDP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h.

Fig.3 muestra, en el eje Y, la selectividad de oxígeno (círculos sólidos: K_2HPO_4 , rectángulos: K_2HEDP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h.

15 Fig. 4 muestra, en el eje Y, la temperatura del agua de enfriamiento (círculos sólidos: K_2HPO_4 , rectángulos: K_2HEDP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h.

Fig. 5 muestra, en el eje Y, la conversión de H_2O_2 (círculos sólidos: K_2HPO_4 , rectángulos: K_2HEDP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h.

Fig. 6 muestra, en el eje Y, la selectividad de 2-metoxi-1-propanol. El eje x muestra el tiempo de avance en h.

20 Fig. 7 muestra, en el eje Y, la selectividad basada en H_2O_2 para PO. El eje x muestra el tiempo de avance en h.

Fig. 8 muestra, en el eje Y, la selectividad de oxígeno. El eje x muestra el tiempo de avance en h.

Fig. 9 muestra, en el eje Y, la temperatura del agua de enfriamiento. El eje x muestra el tiempo de avance en h.

Fig. 10 muestra, en el eje Y, la conversión de H_2O_2 . El eje x muestra el tiempo de avance en h.

25 Fig. 11 muestra, en el eje Y, la selectividad del 2-metoxi-1-propanol del Ejemplo comparativo 2 (rectángulos: K_2ATMP como regulador, triángulos: K_2ATMP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

Fig. 12 muestra, en el eje Y, la selectividad de 1-metoxi-2-propanol del Ejemplo comparativo 2 (rectángulos: K_2ATMP como regulador, triángulos: K_2ATMP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

30 Fig. 13 muestra, en el eje Y, la selectividad basada en H_2O_2 para PO del Ejemplo comparativo 2 (rectángulos: K_2ATMP como regulador, triángulos: K_2ATMP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

35 Fig. 14 muestra, en el eje Y, la selectividad de 2-metoxi-1-propanol del Ejemplo 1, Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo Comparativo 3 (círculos sólidos: K_2HPO_4 , cruces: K_2HEDP , rectángulos: NH_4HEDP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

Fig. 15 muestra, en el eje Y, la selectividad al oxígeno del Ejemplo 1, el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo comparativo 3 (círculos sólidos: K_2HPO_4 , cruces: K_2HEDP , rectángulos: NH_4HEDP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

40 Fig. 16 muestra, en el eje Y, la selectividad basada en H_2O_2 para PO del Ejemplo 1, el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo comparativo 3 (círculos sólidos: K_2HPO_4 , cruces: K_2HEDP , rectángulos: NH_4HEDP como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

Fig. 17 muestra, en el eje Y, la selectividad del 2-metoxi-1-propanol del Ejemplo 1, el Ejemplo comparativo 1 y los Ejemplos comparativos 3 y 4 (círculos sólidos: K_2HPO_4 , cruces: K_2HEDP , rectángulos: NH_4HEDP como regulador, triángulos: $[NH_4]_xATMP$ como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

5 Fig. 18 muestra, en el eje Y, la selectividad de 1-metoxi-2-propanol del Ejemplo 1, Ejemplo comparativo 1 y Ejemplos comparativos 3 y 4 (círculos sólidos: K_2HPO_4 , cruces: K_2HEDP , rectángulos: NH_4HEDP como regulador, triángulos: $[NH_4]_xATMP$ como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

Fig. 19 muestra, en el eje Y, la selectividad al oxígeno del Ejemplo 1, el Ejemplo comparativo 1 y los Ejemplos comparativos 3 y 4 (círculos sólidos: K_2HPO_4 , cruces: K_2HEDP , rectángulos: NH_4HEDP como regulador, triángulos: $[NH_4]_xATMP$ como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

10 Fig. 20 muestra, en el eje Y, la selectividad basada en H_2O_2 para PO del Ejemplo 1, el Ejemplo comparativo 1 y los Ejemplos comparativos 3 y 4 (círculos sólidos: K_2HPO_4 , cruces: K_2HEDP , rectángulos: NH_4HEDP como regulador, triángulos: $[NH_4]_xATMP$ como regulador). El eje x muestra el tiempo de avance en h (HOS, horas en corriente).

Literatura citada

- US 4,833,260

15 - US 4,824,976

- EP 0 757 045 A

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, que comprende
 - (i) proporcionar una corriente de alimentación líquida que comprende propeno, peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta y opcionalmente propano;
- 5 (ii) pasar la corriente de alimentación líquida provista en (i) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, y someter la corriente de alimentación líquida a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno, metanol, agua y la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano;
- 10 (iii) eliminar una corriente efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente efluente óxido de propileno, metanol, agua, al menos una porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico y opcionalmente propano.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 1:2 a 2:1, preferiblemente de 1:2 a 1.5:1, más preferiblemente de 0.75:1 a 1.25:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1.1:1.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico comprende, preferiblemente la sal de dipotasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, en donde la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i) comprende preferiblemente la sal de dipotasio de ácido hidroxietilidendifosfónico como la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta.
- 20 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en la corriente de alimentación líquida provista en (i), la relación molar del potasio comprendido en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico con respecto al peróxido de hidrógeno está en el rango de $5 \times 10^{-6}:1$ a $1000 \times 10^{-6}:1$, preferiblemente de $10 \times 10^{-6}:1$ a $700 \times 10^{-6}:1$, más preferiblemente de $10 \times 10^{-6}:1$ a $500 \times 10^{-6}:1$, y en donde en la corriente de alimentación líquida provisto en (i), la relación molar del potasio con respecto al potasio comprendido en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 1.2:1 a 1:1, preferiblemente de 1.1:1 a 1:1, más preferiblemente de 1.05:1 a 1:1.
- 25 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en la corriente de alimentación líquida provista en (i), la relación molar del fósforo con respecto al fósforo comprendido en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de desde 1.2:1 hasta 1:1, preferiblemente de 1.1:1 a 1:1, más preferiblemente de 1.05:1 a 1:1.
- 30 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la corriente de alimentación líquida que pasa al reactor de epoxidación en (ii) tiene una temperatura en el rango de 0 a 60°C, preferiblemente de 25 a 50°C, y en donde la corriente de alimentación líquida que pasa al reactor de epoxidación en (ii) está a una presión en el rango de 14 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 25 bar.
- 35 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en (ii), la temperatura de la mezcla de reacción se controla usando un medio de transferencia de calor, preferiblemente haciendo pasar el medio de transferencia de calor a través de una camisa del reactor de epoxidación, y en donde (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una temperatura de reacción de epoxidación en el rango de 10 a 100°C, preferiblemente de 30 a 80°C, más preferiblemente de 40 a 65°C, en donde la temperatura de reacción de epoxidación se define como la temperatura del medio de transferencia de calor antes de controlar la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente como la temperatura del medio de transferencia de calor en la entrada de la camisa del reactor de epoxidación, y en donde en (ii), las condiciones de epoxidación comprenden una presión de reacción de epoxidación en el rango de 14 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 32 bar, más preferiblemente de 15 a 25 bar, en donde la presión de reacción de epoxidación se define como la presión a la salida del reactor de epoxidación.
- 40 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la corriente de efluente eliminada en (iii) comprende adicionalmente peróxido de hidrógeno y opcionalmente propeno, comprendiendo además el proceso
 - (iv) separar el óxido de propileno de la corriente efluente, obteniendo una corriente que se agota en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico opcionalmente propeno y opcionalmente propano;
- 45 (v) pasar la corriente que se está agotando en óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno, metanol, agua, al menos una porción de la al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico opcionalmente propeno y opcionalmente propano obtenido en (iv) a un reactor de epoxidación que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI, y que somete la corriente a condiciones de reacción de epoxidación en el reactor de epoxidación, obteniendo una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno,

metanol, agua, la porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico disuelta, y opcionalmente propano;

(vi) eliminar una corriente efluente del reactor de epoxidación, comprendiendo la corriente efluente óxido de propileno, metanol, agua, al menos una porción de la porción de al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico, y opcionalmente propano.

5

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, preferiblemente de la reivindicación 8, en donde las condiciones de epoxidación comprenden una conversión de peróxido de hidrógeno en el rango de 90 a 100%, preferiblemente de 95 a 100%, más preferiblemente de 99 a 100% , en donde la conversión de peróxido de hidrógeno se calcula con base en la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de efluente eliminada en (iii), preferiblemente en (vi), en relación con la cantidad de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida provista en (i) .

10

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, preferiblemente 8 o 9, en donde en (ii), preferiblemente en (ii) y (v), el catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI está presente en el reactor como catalizador de lecho fijo, y en donde en (ii), preferiblemente en (ii) y (v), la zeolita de titanio de estructura tipo MFI comprende, preferiblemente consiste en, silicalita-1 de titanio.

15

11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, preferiblemente de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde la selectividad de oxígeno de la reacción de epoxidación según (ii), preferiblemente de las reacciones de epoxidación según (ii) y (v), es como máximo 1.2%, preferiblemente como máximo 1.0%, más preferiblemente como máximo 0.8%, en donde la selectividad de oxígeno se define como la cantidad molar de oxígeno comprendida en la corriente efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes efluentes eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar de peróxido de hidrógeno comprendida en la corriente de alimentación líquida proporcionada en (i), y en donde la selectividad del subproducto orgánico de la reacción de epoxidación de acuerdo con (ii), preferiblemente de las reacciones de epoxidación de acuerdo con (ii) y (v), es como máximo 9.0%, preferiblemente como máximo 8.0%, más preferiblemente como máximo 7.5%, en donde la selectividad del subproducto orgánico se define como la cantidad molar de peróxido de hidrógeno consumido para producir la cantidad molar de subproductos orgánicos comprendidos en la corriente efluente eliminada en (iii), preferiblemente la cantidad molar de oxígeno comprendida en las corrientes efluentes eliminadas en (iii) y (vi), en relación con la cantidad molar total de peróxido de hidrógeno consumido.

20

25

12. Un sistema catalítico que comprende un catalizador que comprende una zeolita de titanio de estructura tipo MFI y al menos una sal de potasio de ácido hidroxietilidendifosfónico.

30

13. El sistema catalítico de la reivindicación 12, en donde la relación molar de potasio en relación con el fósforo en la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico está en el rango de 1:2 a 2:1, preferiblemente de 1:2 a 1.5:1, más preferiblemente de 0.75:1 a 1.25:1, más preferiblemente de 0.9:1 a 1,1:1.

14. El sistema catalítico de la reivindicación 12 o 13, en donde la al menos una sal de potasio del ácido hidroxietilidendifosfónico es la sal de dipotasio del ácido hidroxietilidendifosfónico.

35

15. Uso del sistema catalítico de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 para la epoxidación de propeno.

Figura 1

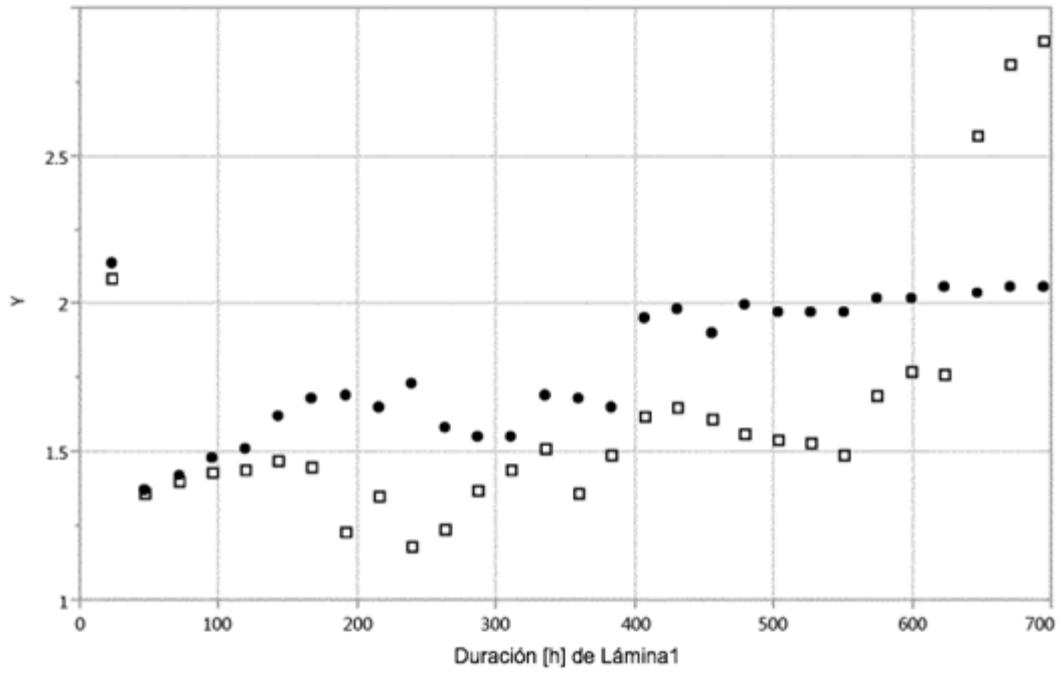


Figura 2

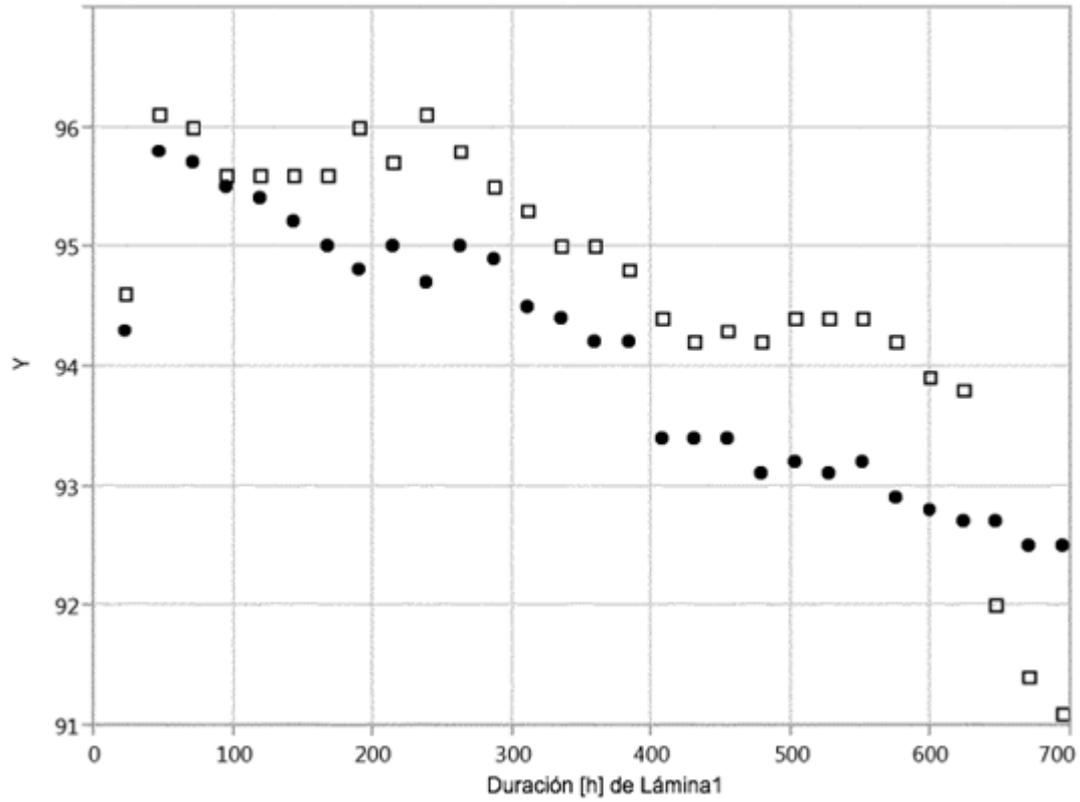


Figura 3

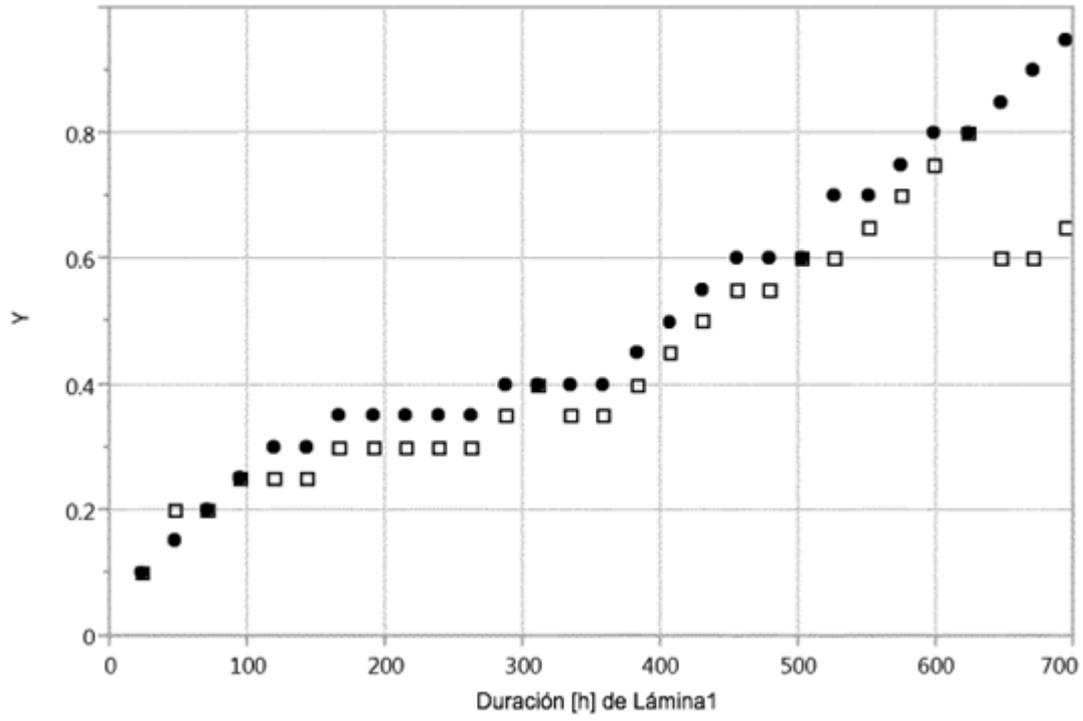


Figura 4

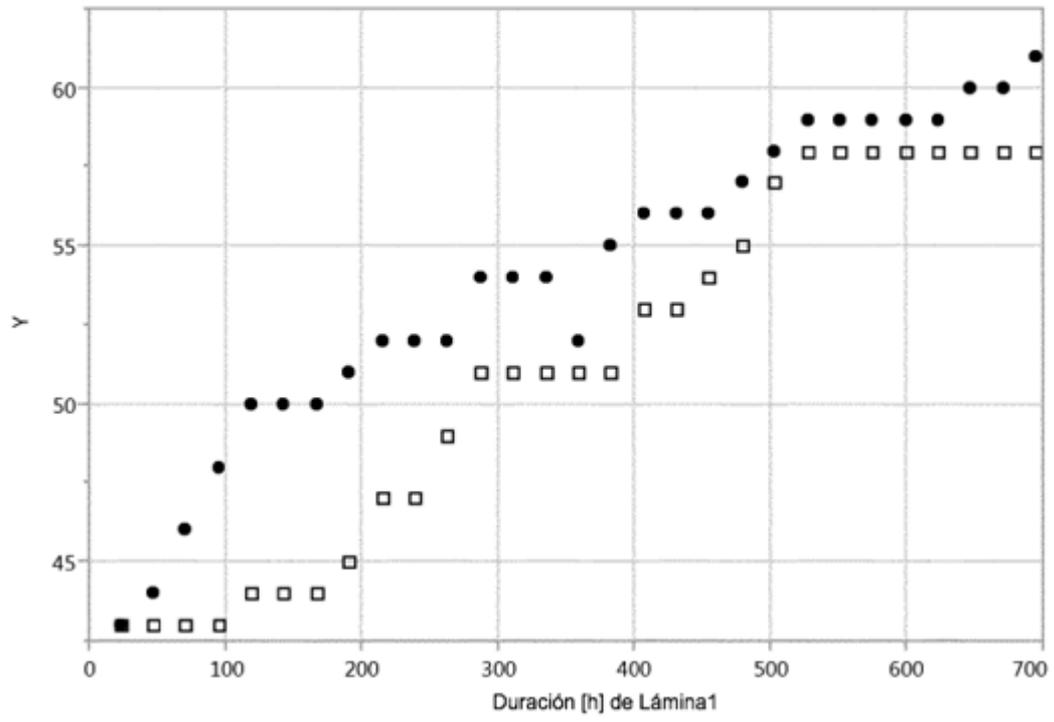


Figura 5

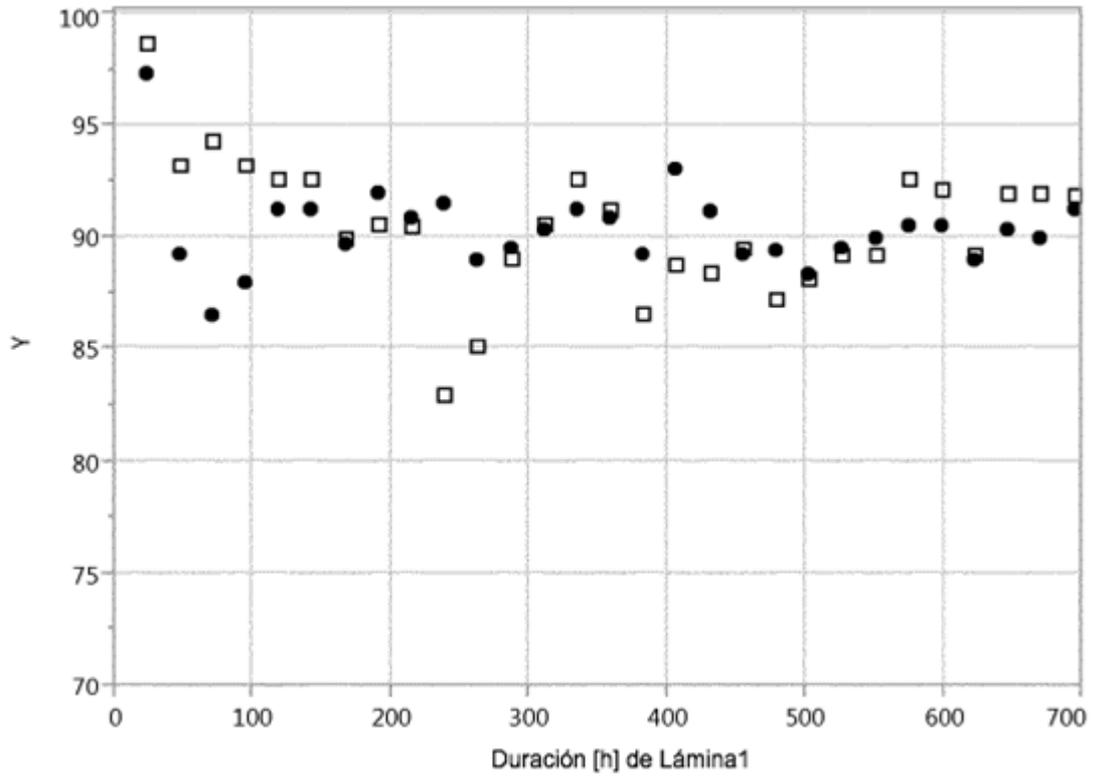


Figura 6

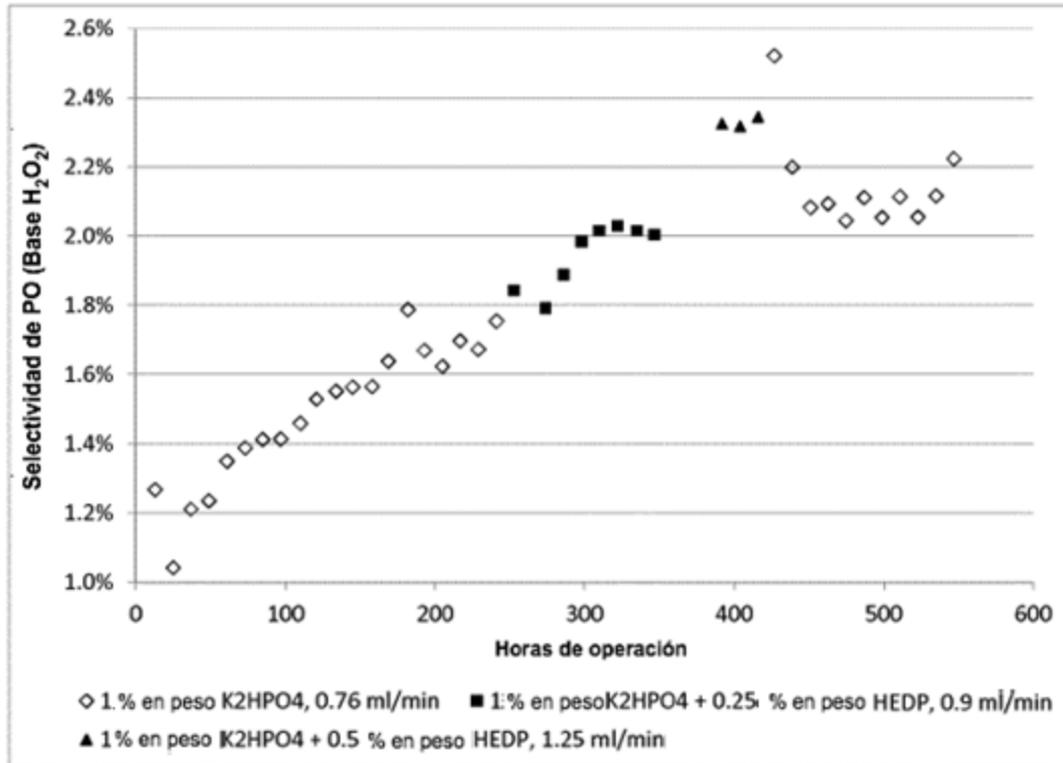


Figura 7

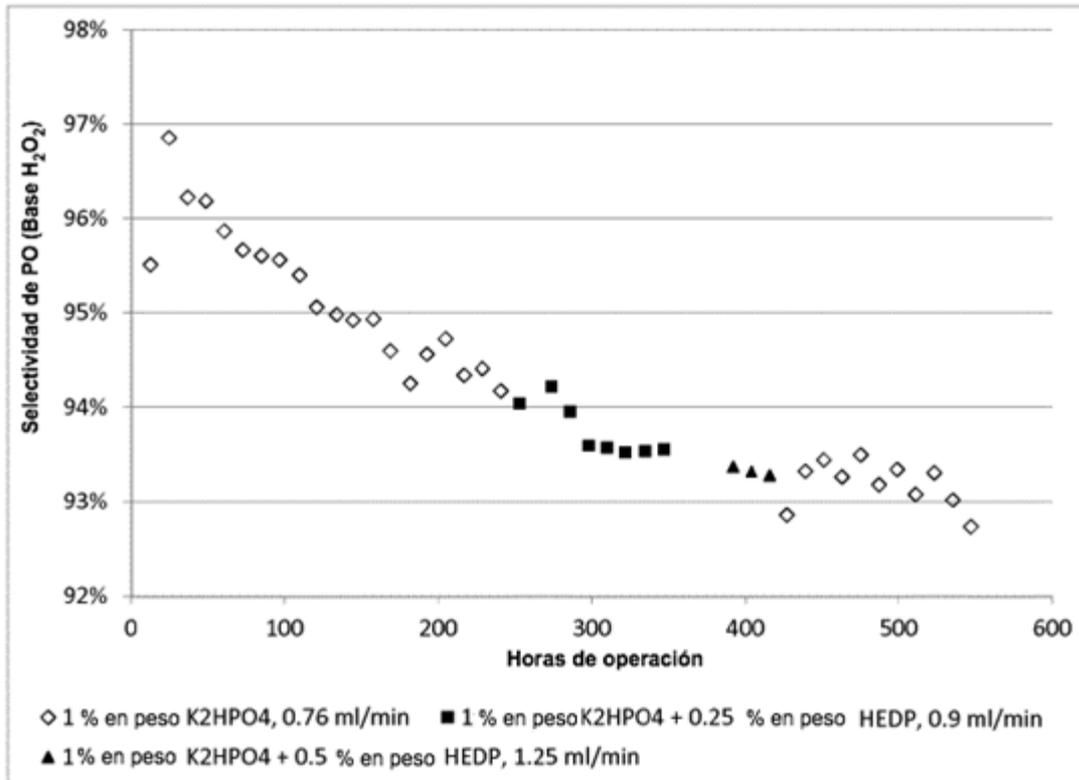


Figura 8

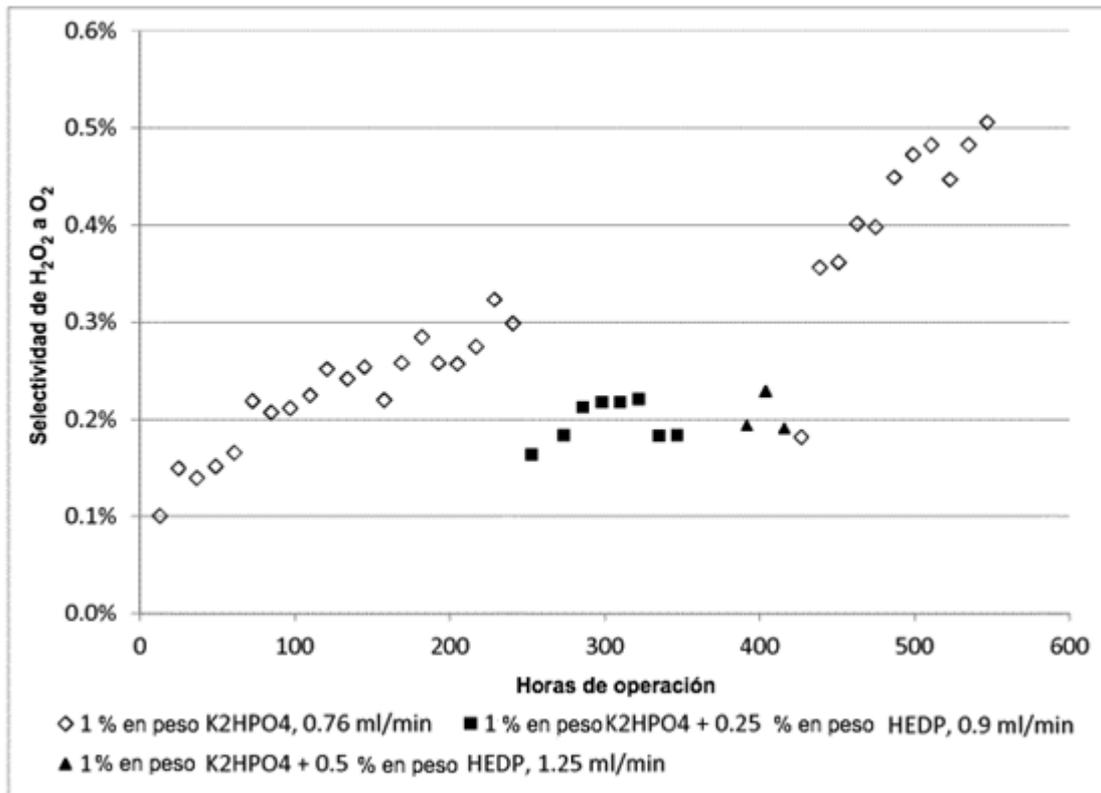


Figura 9

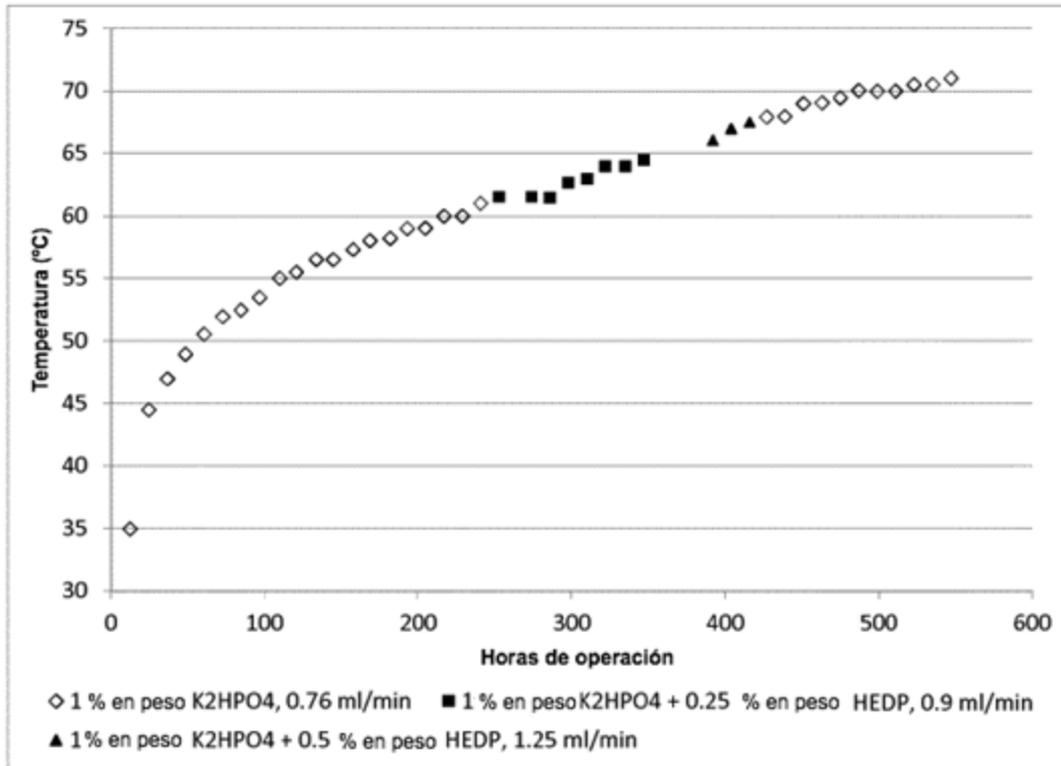


Figura 10

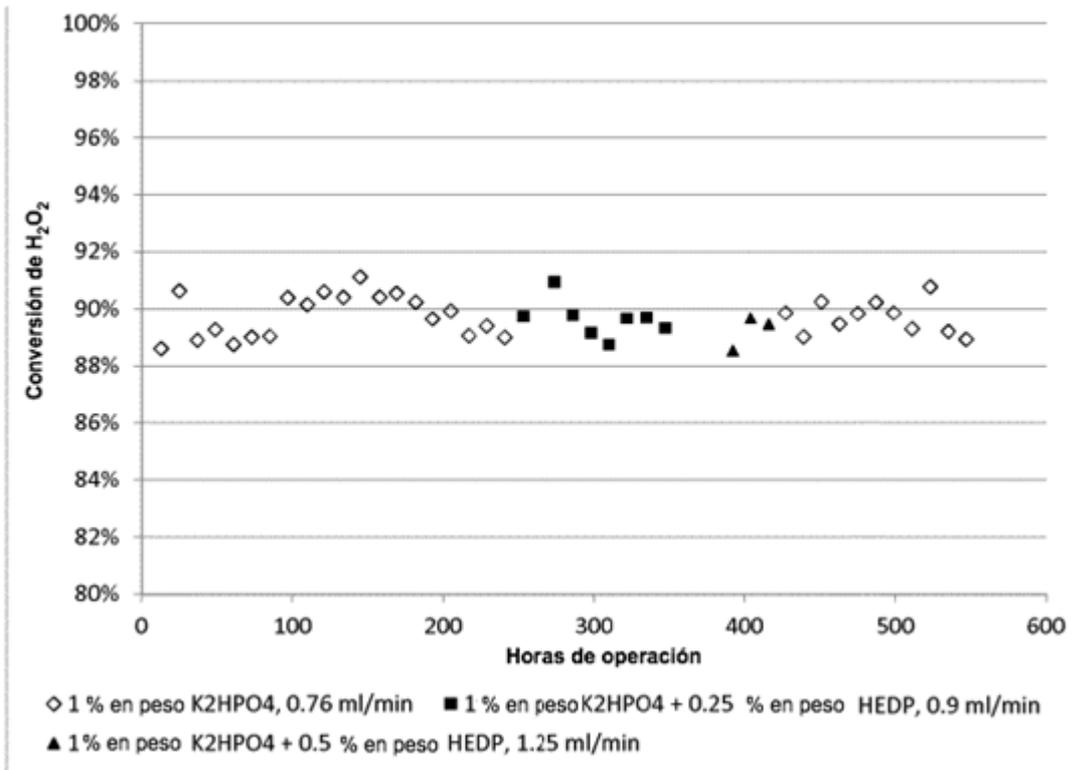


Figura 11

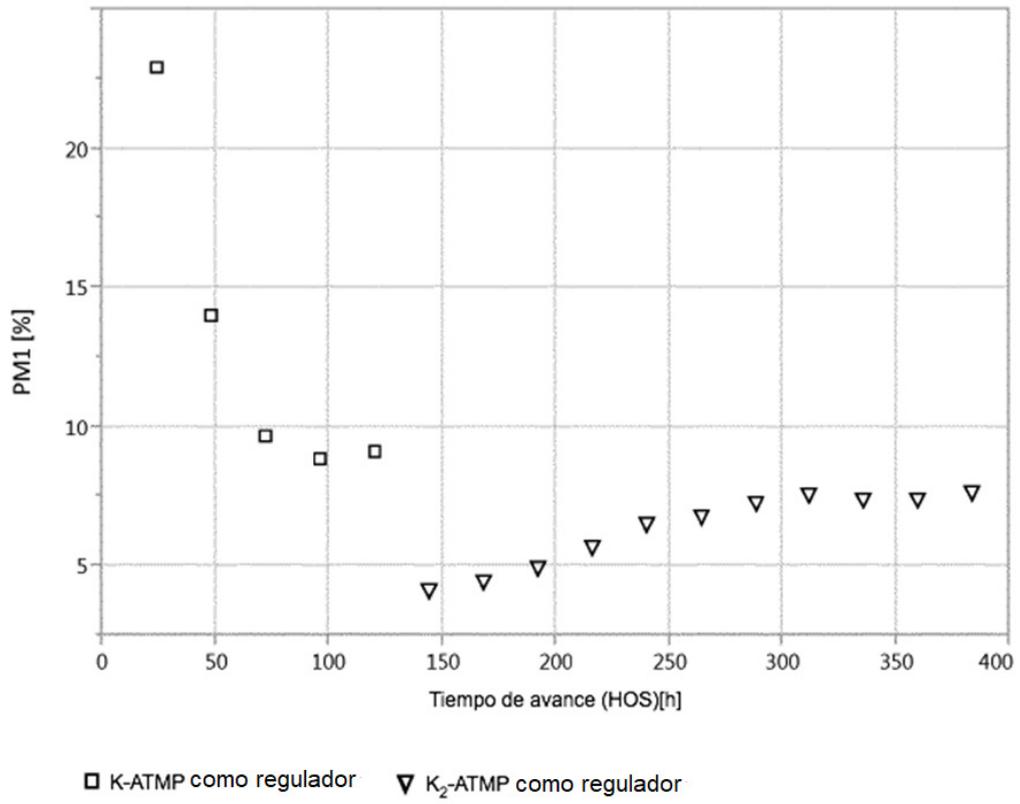


Figura 12

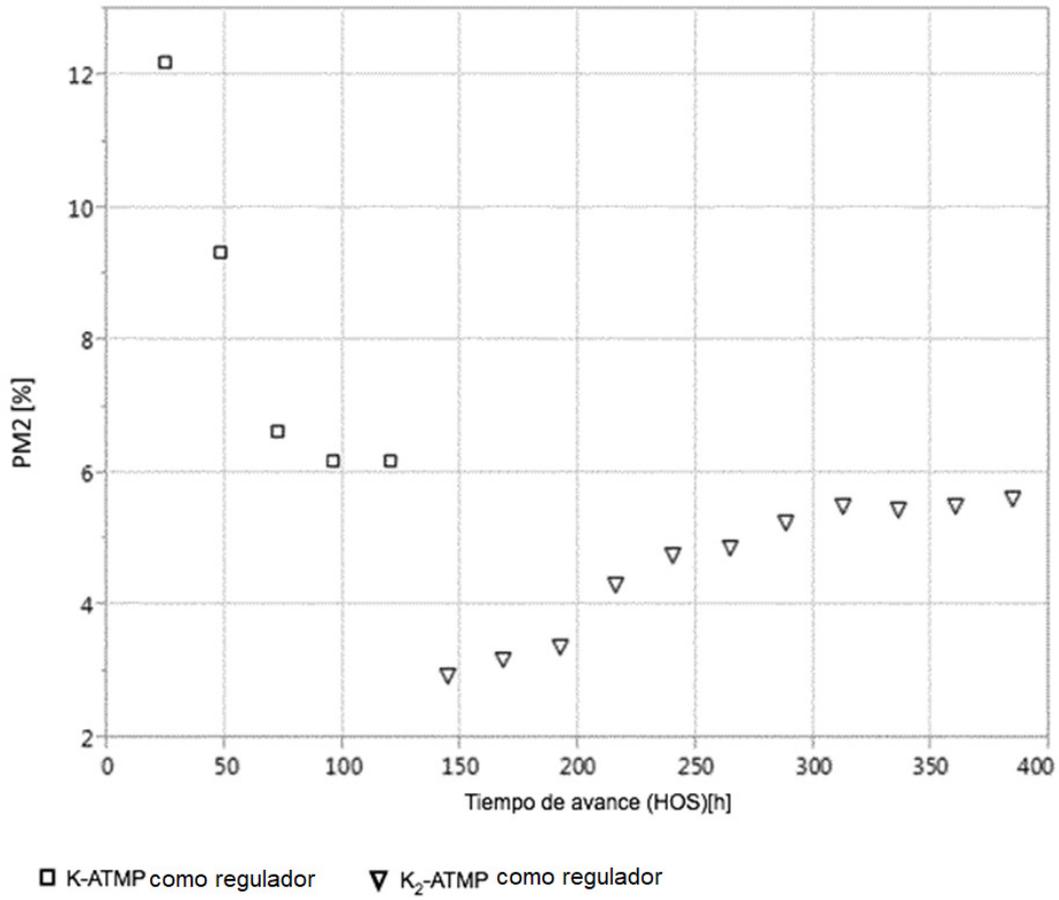
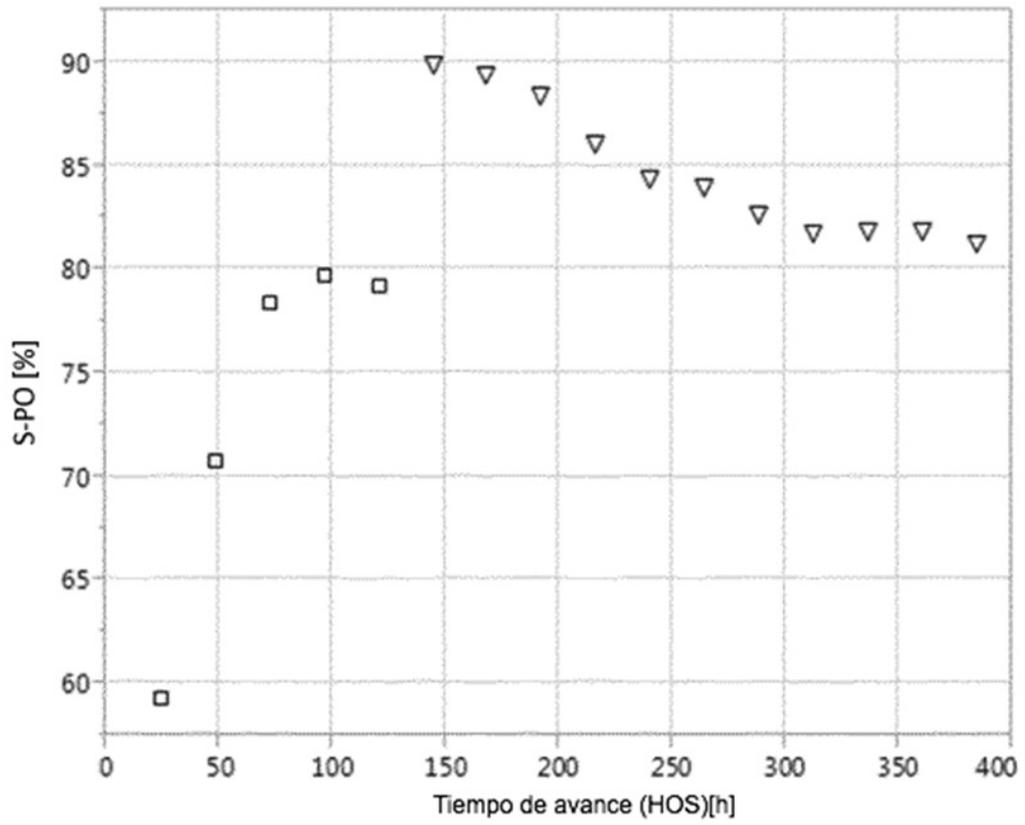


Figura 13



□ K-ATMP como regulador ▽ K₂-ATMP como regulador

Figura 14

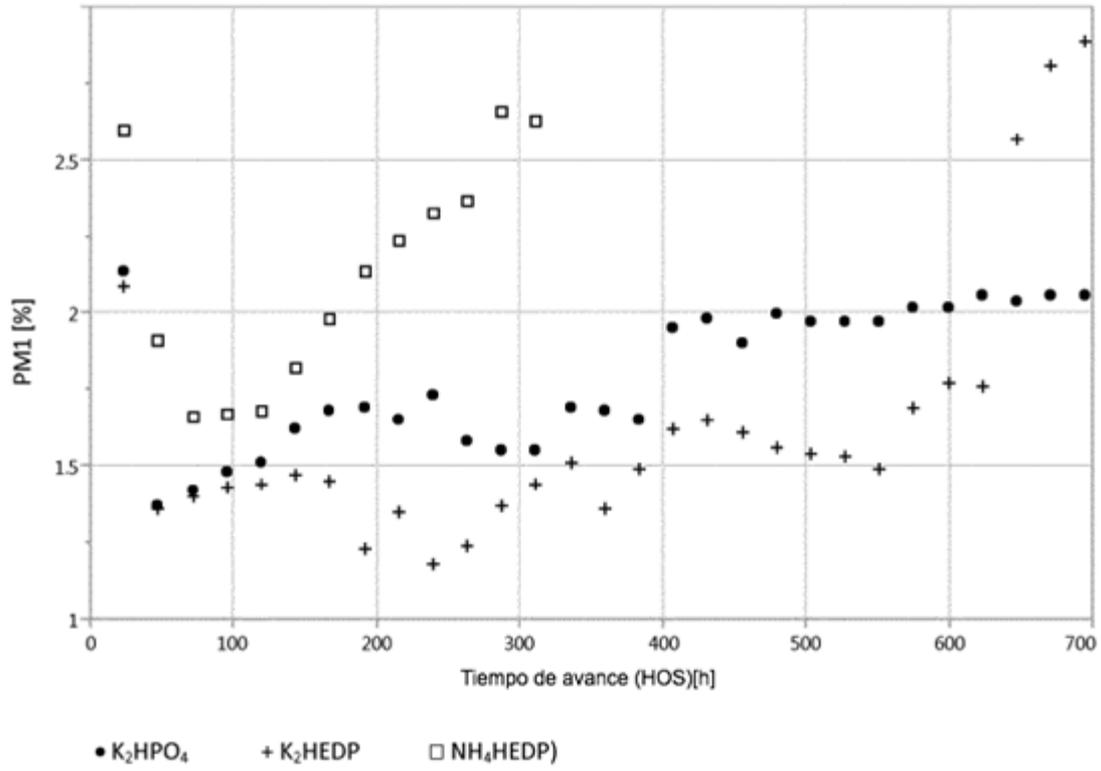


Figura 15

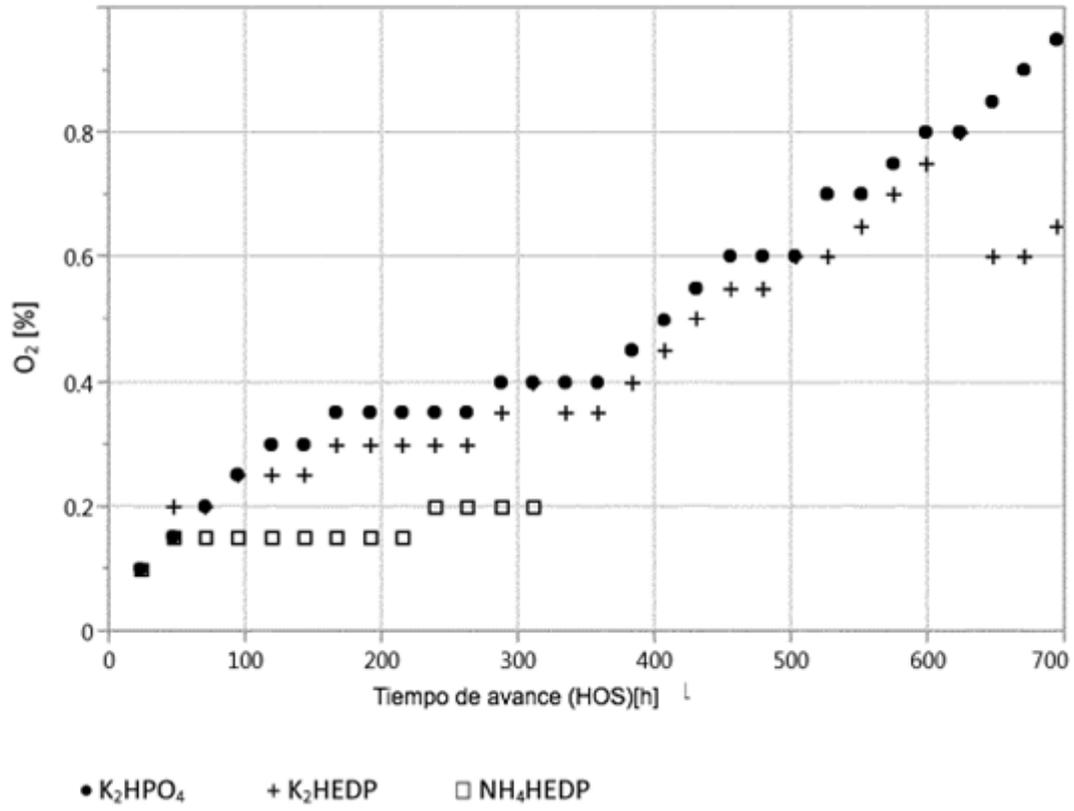


Figura 16

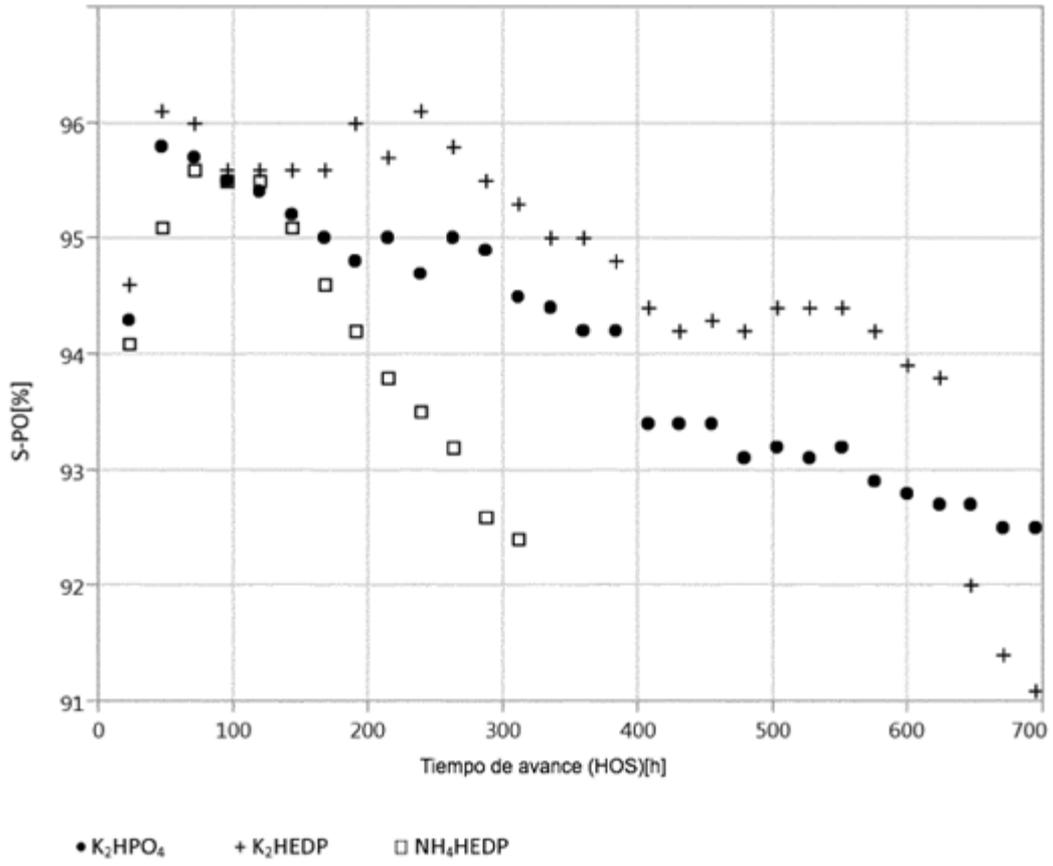


Figura 17

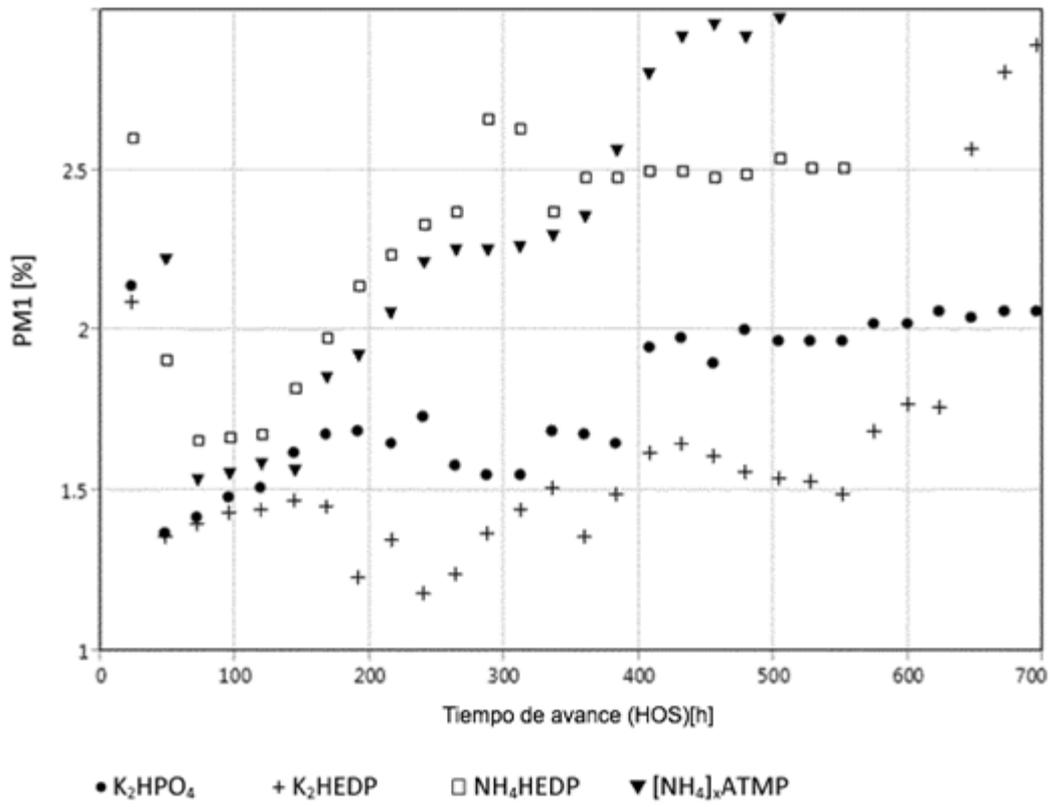


Figura 18

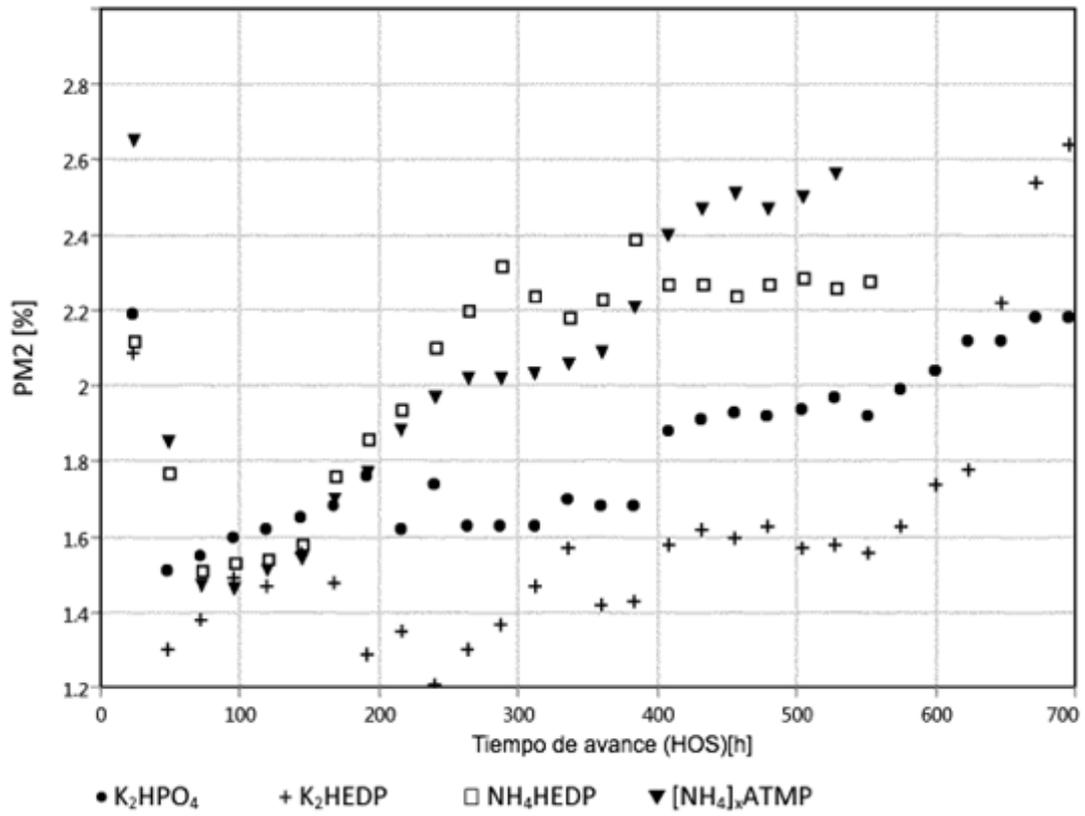


Fig. 19

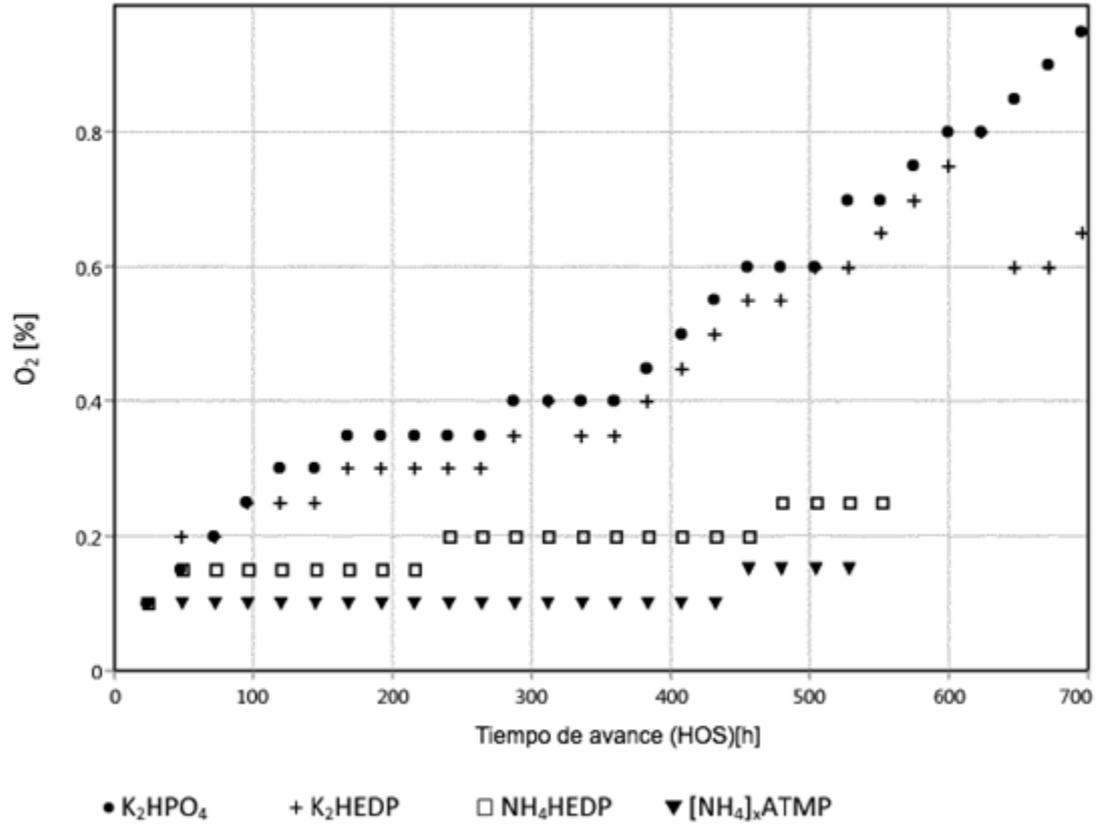


Figura 20

