



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 1010906-4 B1**

**(22) Data do Depósito:** 05/05/2010

**(45) Data de Concessão:** 08/08/2017



---

**(54) Título:** PROCESSO PARA PRODUZIR ÓXIDO DE PROPILENO.

**(51) Int.Cl.:** C07D 301/12; C07C 7/148; C07C 7/163

**(52) CPC:** C07D 301/12,C07C 7/14841,C07C 7/163

**(30) Prioridade Unionista:** 12/05/2009 US 61/177415

**(73) Titular(es):** BASF SE. THE DOW CHEMICAL COMPANY

**(72) Inventor(es):** PETER RESCH; GOETZ-PETER SCHINDLER; HANS-GEORGE GÖBBEL;  
THOMAS GRASSLER; MEINOLF WEIDENBACH; RICHARD JACUBINAS; CHRISTIAN BARTOSCH;  
KAI GUMLICH; JOAQUIM HENRIQUE TELES; ULRICH MÜLLER; PETER BASSLER; SOO YIN CHIN;  
PHILIP KAMPE

## “PROCESSO PARA PRODUZIR ÓXIDO DE PROPILENO”

### CAMPO DA INVENÇÃO

[1] A presente invenção diz respeito a um processo para produzir óxido de propileno por epoxidação de propeno com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador, em que uma mistura (GII) obtida no processo compreendendo propeno e oxigênio é submetida a uma reação de redução, a fim de reduzir oxigênio pela adição e reação com hidrogênio na mistura (GII) na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida em um suporte, em que o cobre está presente no suporte em uma quantidade 30 a 80 % em peso com base no peso de o catalisador total e calculado como CuO.

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[2] Processos para reduzir a concentração de oxigênio em misturas gasosas compreendendo, por exemplo, oxigênio, compostos olefínicos e outros compostos compreendendo carbono tais como hidrocarbonetos já são conhecidos pela tecnologia anterior.

[3] DE 101 55 470 A1 descreve um método para a síntese de óxido de propileno por epoxidação de propeno com recuperação de propeno não reagido, em que propeno é recuperado de pelo menos uma porção de uma corrente de processo da síntese de óxido de propileno por (i) adição de nitrogênio na corrente de gás de processo, (ii) compressão e (iii) condensação da corrente resultante, (iv) submissão da corrente a permeação de gás e (v) separação. Durante condensação, uma corrente de gás compreendendo propeno, nitrogênio e oxigênio é separada de uma corrente líquida e alimentada na permeação de gás. A adição de nitrogênio é conduzida de maneira a obter uma corrente resultante de retentato da permeação de gás que tem um baixo teor de oxigênio. Assim, é evitada formação de uma mistura inflamável.

[4] EP 0 719 768 A1 descreve um processo para recuperar uma olefina e oxigênio que são compreendidos em uma corrente de processo de

gás obtida de reação catalítica da olefina com peróxido de hidrogênio. Neste processo de separação, a corrente de processo de gás é colocada em contato com um agente de absorção tal como isopropanol. A fim de evitar mistura de gás inflamável, um gás inerte tipo metano tem de ser adicionado.

[5] Nesta tese de diploma, K. Dehmel, University of Hamburg, Department of Physics, outubro de 1999, revela que uma mistura de gás de argônio,  $CF_4$  e dióxido de carbono pode ser liberada a partir de oxigênio por hidrogenação catalítica de oxigênio usando gás hidrogênio na presença de um catalisador, a saber, óxido de cobre em um suporte de silicato de magnésio. Este documento não revela misturas de gás compreendendo olefinas e oxigênio, dos quais oxigênio deve ser removido.

[6] US 6.204.218 B1 revela um catalisador e um processo para purificar correntes de materiais. O catalisador usado compreende em sua composição ativa de 0,05 a 1,0 % em peso de pelo menos um metal ou composto de um metal do 10º grupo da Tabela Periódica dos Elementos e de 0,05 a 1,0 % em peso de pelo menos um metal ou composto do metal do 11º grupo da Tabela Periódica dos Elementos, com a razão em peso do metal do 11º grupo para o metal do 10º grupo sendo de 0,95 a 1,05 e, como suporte, um suporte de catalisador contendo  $SiO_2$ . Este catalisador pode ser usado em processos para remover alquinos, dienos e/ou hidrocarbonetos ou oxigênio monoinsaturados a partir das correntes de materiais.

[7] US 6.069.288 revela um processo para separar seletivamente hidrogênio, ou tanto hidrogênio quanto monóxido de carbono de hidrocarbonetos olefínicos. Esta separação é obtida colocando em contato a mistura com oxigênio sobre um catalisador em condições suficientes para oxidar o hidrogênio para formar água, suprimindo ao mesmo tempo a reação dos hidrocarbonetos insaturados reativos. O catalisador contém pelo menos um metal ou óxido de metal dos grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB e VIII da Tabela Periódica dos Elementos. A fim de oxidar hidrogênio

presente na mistura que deve ser tratada, oxigênio é adicionado nesta mistura em uma quantidade sendo menos que a quantidade estequiométrica exigida para reagir com o hidrogênio e, opcionalmente, qualquer monóxido de carbono. Em um segundo estágio, o monóxido de carbono restante é reagido com água em uma reação de deslocamento de água gás para dar dióxido de carbono e hidrogênio, e qualquer hidrogênio restante é reagido com a pequena porção do hidrocarboneto insaturado ativo presente.

[8] US 4.869.883 revela um purificador de gás inerte para nitrogênio em massa sem o uso de hidrogênio ou outros gases redutores. Um processo de três estágios é revelado usando cobre, óxido de cobre e uma peneira molecular adsorvente para a remoção sequencial de oxigênio, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água de um gás inerte alimentado. O oxigênio presente no volume da corrente de gás inerte é reagido com o monóxido de carbono e hidrogênio presente no volume da corrente de gás inerte na presença de um catalisador contendo cobre reduzido a uma temperatura de 150 a 250°C, para formar dióxido de carbono e água. Monóxido de carbono e hidrogênio não reagidos desta etapa são reagidos com o componente de oxigênio de catalisadores contendo óxido de cobre a uma temperatura de 150 a 250°C para formar dióxido de carbono, água e cobre reduzido. Água e dióxido de carbono são removidos por adsorção em um adsorvente, preferivelmente uma peneira molecular adsorvente.

[9] WO 2008/023051 A1 revela um processo para a eliminação de óxidos de oxigênio, nitrogênio, acetilenos e/ou dienos a partir de misturas de gás contendo olefina ricas em hidrogênio. A mistura de gás compreende adicionalmente hidrogênio, uma ou mais olefinas, sem ser dienos, e opcionalmente componentes adicionais, e é colocada em contato com um catalisador em uma zona de reação, em que o catalisador compreende sulfato de cobre(I).

[10] DE 19 29 977 revela um processo para a purificação de

olefinas, compreendendo colocar uma mistura compreendendo olefinas, por exemplo, etileno e propileno, na fase gasosa em contato com uma massa catalítica compreendendo óxido de cobre (CuO) que pode ser regenerada subsequentemente com um gás compreendendo oxigênio. Hidrogênio é removido da dita mistura de gás por reação com óxido de cobre(I) para obter cobre na forma elementar e água. Tratando cobre na forma elementar com gás oxigênio, óxido de cobre(II) é formado novamente.

[11] DE 32 28 023 A1 revela um processo para obter hidrocarbonetos de uma mistura de gás compreendendo 5 a 15 % em volume de oxigênio, em que o hidrocarboneto é adsorvido em um adsorvente adequado. Antes da adsorção, a quantidade de oxigênio pode ser reduzida por redução catalítica. Nesta redução, um catalisador de cobre é usado compreendendo cobre em uma quantidade menos que 5 % em peso.

[12] US 5.446.232 revela um processo adicional para remover oxigênio dos gases de hidrocarboneto. Com este método é possível remover oxigênio de hidrogênio, hidrocarboneto ou gás de hidrocarboneto halogenado contendo de cerca de 0,01 a cerca de 10 mol-% em oxigênio. A remoção de oxigênio é realizada colocando em contato o gás com um catalisador Hopcalite. Oxigênio é removido por reação com os hidrocarbonetos presentes na mistura para formar água e dióxido de carbono. O catalisador é uma mistura de CuO e MnO<sub>2</sub>.

[13] WO 2004/033598 A1 descreve um processo para a remoção de oxigênio de uma mistura de gás compreendendo oxigênio, pelo menos uma olefina, hidrogênio, monóxido de carbono e opcionalmente pelo menos um alquino em que a razão de oxigênio:hidrogênio na mistura de gás é 1 parte em volume de oxigênio para pelo menos 5 partes em volume de hidrogênio, isto é, a razão do volume de oxigênio para hidrogênio deve ser menor ou igual a 0,2. Consequentemente, os exemplos 9 e 10 de WO 2004/033598 A1 revelam correntes de gás com uma razão molar oxigênio: hidrogênio de 0,0034, isto é

uma razão molar hidrogênio: oxigênio de 294, e exemplos 11 e 12 revelam correntes de gás com uma razão oxigênio: hidrogênio de 0,0052, isto é, uma razão molar hidrogênio: oxigênio de 192. O processo compreende colocar em contato a mistura de gás com o catalisador em uma zona de reação em condições suficientes para oxidar pelo menos uma porção do hidrogênio e pelo menos uma porção do monóxido de carbono, sem hidrogenação significativa de pelo menos uma olefina. O catalisador compreende pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste no 10<sup>o</sup> grupo e no 11<sup>o</sup> grupo da Tabela Periódica dos Elementos, o metal ou óxido de o metal sendo suportado em um suporte de óxido, desde que se o catalisador compreender pelo menos um metal ou óxido de metal do 10<sup>o</sup> grupo suportado em um suporte de óxido, o catalisador também compreenda estanho e desde que se o catalisador compreender pelo menos um metal ou óxido de metal do 11<sup>o</sup> grupo, o suporte de óxido seja um zeólito. As misturas de gás submetidas ao processo de WO 2004/033598 A1 são tipicamente obtidas de craqueamento de vapor de hidrocarbonetos, desidrogenação de estoque de alimentação parafínico, conversão de metanol em olefinas, e craqueamento autotérmico de hidrocarbonetos. O processo de WO 2004/033598 A1 é particularmente adequado para misturas de gás compreendendo de 0 até e incluindo 60 por cento em volume de olefina. Vantajosamente, o processo de WO 2004/033598 A1 permite que oxigênio seja removido das misturas de gás contendo baixos níveis de oxigênio tal como 2.000 ppm ou menos, e especialmente das misturas de gás com uma baixa concentração de oxigênio e uma alta concentração de hidrogênio tal como pelo menos 10 por cento em volume de hidrogênio ou, por exemplo, mais que 40 por cento em volume de hidrogênio.

[14] Em WO 01/51475 A1, um processo para desenvolver uma mistura compreendendo um alceno e oxigênio é revelado, em que oxigênio é removido da mistura por métodos não destilativos. De acordo com este documento, oxigênio pode ser removido por combustão ou por reação do

oxigênio com pelo menos um composto químico adequado ou por uma combinação desses métodos. A combustão de oxigênio presente na mistura é conduzida na presença de um catalisador de cobre-cromita. O pelo menos um composto adequado com que oxigênio é reagido é um alcano. A reação de oxidesidrogenação de um alcano e oxigênio dá origem ao alceno correspondente. WO 01/51475 A1 não revela um processo para remover oxigênio de uma mistura compreendendo propeno em que hidrogênio é adicionado e oxigênio e hidrogênio reagem para dar água na presença de um catalisador.

[15] Conseqüentemente, a tecnologia anterior descreve, por um lado, processos industriais tais como processos de desidrogenação em que misturas de gás são obtidas contendo oxigênio, hidrogênio, olefina e opcionalmente alcanos em razões mútuas que são fundamentalmente diferentes das misturas de gás obtidas das reações de epoxidação tal como epoxidação de propeno. Por outro lado, a tecnologia anterior descreve catalisadores que não satisfazem as exigências específicas de remover oxigênio das misturas de gás obtidas em reações de epoxidação tal como epoxidação de propeno.

[16] Além disso, técnicas de adsorção descritas na tecnologia anterior têm a principal desvantagem de que durante a adsorção de propeno, a faixa explosiva das misturas de propeno/oxigênio é passada devido à concentração cada vez maior de oxigênio. Conseqüentemente, a fim de evitar riscos para o processo, aparelhos usados para técnicas de sorção devem ser construídos altamente resistentes a pressão, causando assim altos custos que por sua vez tornam o processo geral economicamente indesejável. Alternativa ou adicionalmente, pelo menos um gás inerte adequado teria que ser adicionado, com custos adicionais para tais compostos químicos adicionais incorridos. Além disso, métodos conhecidos com base em adsorção reativa, especialmente até o ponto em que adsorção de oxigênio está envolvida, exigem a regeneração periódica do adsorvente.

[17] Portanto, é um objetivo da presente invenção, prover um processo para produzir óxido de propileno em que uma remoção efetiva de oxigênio das misturas de gás direta ou indiretamente obtidas da reação de epoxidação de propeno é obtida.

[18] É um outro objetivo da presente invenção, prover um catalisador para uso em um estágio de desenvolvimento de um processo para produzir óxido de propileno, em que o oxigênio do estágio de desenvolvimento é efetivamente removido de uma mistura de gás.

[19] É ainda um outro objetivo da presente invenção, prover um estágio de desenvolvimento em um processo para produzir óxido de propileno, em que o oxigênio do estágio de desenvolvimento é efetivamente removido de uma mistura de gás compreendendo oxigênio e propeno em que as desvantagens do processo de sorção são evitadas.

[20] É ainda um outro objetivo da presente invenção, prover um estágio de desenvolvimento em um processo para produzir óxido de propileno, em que o oxigênio do estágio de desenvolvimento é efetivamente removido de uma mistura de gás compreendendo oxigênio e propeno por um catalisador especificamente adaptado em combinação com uma adição de hidrogênio especificamente adaptada em condições de reação que minimizam perdas de propeno devido a hidrogenação.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[21] A presente invenção diz respeito a um processo para produzir óxido de propileno compreendendo:

(I) reagir propeno com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador para dar uma mistura (GI) compreendendo óxido de propileno, propeno não reagido e oxigênio;

(II) separar óxido de propileno da mistura (GI) para dar uma mistura (GII) compreendendo propeno e oxigênio;

(III) adicionar hidrogênio na mistura (GII) e reduzir o oxigênio

compreendido na mistura (GII) pelo menos parcialmente por reação com hidrogênio na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida em um suporte, em que o cobre está presente no suporte em uma quantidade 30 a 80 % em peso com base no catalisador total e calculado como CuO.

[22] A presente invenção de acordo com uma modalidade preferida, também diz respeito a um processo para produzir óxido de propileno compreendendo:

(I) reagir propeno com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador de silicalita de titânio, preferivelmente um catalisador de silicalita-1 de titânio (TS-1), para dar uma mistura (GI) compreendendo de 8 a 13 % em peso de óxido de propileno, de 2 a 7 % em peso de propeno não reagido, de 0,01 a 1 % em peso de propano, e de 0,02 a 0,5 % em peso de oxigênio;

(II) separar óxido de propileno da mistura (GI) para dar, opcionalmente após pelo menos um estágio intermediário, uma mistura (GII) compreendendo de 85 a 97,5 % em peso de propeno, de 0,5 a 10 % em peso de propano, e de 2,5 a 5 % em peso de oxigênio, em cada caso com base no peso total da mistura (GII);

(III) adicionar hidrogênio à mistura (GII) e reduzir o oxigênio compreendido na mistura (GII) pelo menos parcialmente por reação com hidrogênio na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida e pelo menos um promotor suportado no silicato de magnésio, o catalisador tendo uma superfície de BET determinada de acordo com DIN 66131 de 20 a 300 m<sup>2</sup>/g, e um teor de cobre de 40 a 50 % em peso, com base no peso de catalisador total e calculado como CuO, para obter uma mistura (GIII) com um teor de oxigênio de 150 ppm no máximo;

(IV) separar propeno da mistura (GIII) e re-introduzir o propeno separado, com um teor de oxigênio preferido de 10 ppm no máximo,

em (I), em que em (III), a reação de redução é realizada a uma temperatura de 190 a 400°C, mais preferivelmente de 200 a 350°C e ainda mais preferivelmente de 200 a 300°C, e a uma pressão na faixa de 10 a 20 bar, e em que em (III), o hidrogênio é adicionado em uma quantidade de maneira que a razão molar de hidrogênio para oxigênio é na faixa de 0,3:1 a 3,5:1.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[23] De acordo com a presente invenção, um processo para produzir óxido de propileno é provido compreendendo:

(I) reagir propeno com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador para dar uma mistura (GI) compreendendo óxido de propileno, propeno não reagido e oxigênio;

(II) separar óxido de propileno da mistura (GI) para dar uma mistura (GII) compreendendo propeno e oxigênio;

(III) adicionar hidrogênio à mistura (GII) e reduzir o oxigênio compreendido na mistura (GII) pelo menos parcialmente por reação com hidrogênio na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida em um suporte, em que o cobre está presente no suporte em uma quantidade 30 a 80 % em peso com base no catalisador total e calculado como CuO.

#### Estágio (I)

[24] De acordo com o estágio (I) do processo da presente invenção, propeno é reagido com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador.

[25] A reação de epoxidação é preferivelmente realizada em pelo menos um solvente. Exemplos de solventes preferidos são, *inter alia*:

- água,
- alcoóis, preferivelmente alcoóis inferiores, mais preferivelmente alcoóis com menos que 6 átomos de carbono, por exemplo, metanol, etanol, propanóis, butanóis e pentanóis,
- dióis ou polióis, preferivelmente aqueles com menos que

6 átomos de carbono,

- éteres tais como dietil éter, tetraidrofurano, dioxano, 1,2-dietoximetano, 2-metoxietanol,
- ésteres tais como acetato de metila, acetato de etil ou butirolactona,
- amidas tais como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona,
- cetonas tais como acetona ou metiletil cetona,
- nitrilas tais como acetonitrila, propionitrila ou butironitrila;
- e misturas de dois ou mais dos compostos supramencionados.

[26] Se a reação de epoxidação for realizada em uma mistura de solvente compreendendo água, em que a água pode ser introduzida como tal e/ou por meio, por exemplo, de uma solução de peróxido de hidrogênio aquosa, misturas preferidas compreendem metanol e água ou etanol e água ou metanol, etanol e água, uma mistura de metanol e água sendo especialmente preferida. Mais preferivelmente, a mistura de solvente consiste essencialmente em metanol e água. De acordo com outras modalidades, misturas de solvente compreendem pelo menos uma nitrila e água, preferivelmente acetonitrila e água, esta mistura mais preferivelmente de forma essencial consiste em água e acetonitrila.

[27] A reação de acordo com (I) pode ser conduzida em um, dois, três ou mais estágios. Preferivelmente, a reação é conduzida em um, dois ou três estágios, mais preferivelmente em um ou dois estágios e especialmente preferível em dois estágios.

[28] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que em (I), propeno é reagido com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador para dar uma

mistura (GI) compreendendo óxido de propileno, propeno não reagido e oxigênio, preferivelmente na presença de metanol e/ou uma mistura de metanol/água como solvente, nos dois estágios de reação para obter uma mistura (GI) que compreende óxido de propileno, propeno não reagido e oxigênio, de forma preferível adicionalmente metanol e água.

[29] No caso, acetonitrila ou uma mistura de acetonitrila/água é usada como solvente ou mistura de solvente, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que em (I), propeno é reagido com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador para dar uma mistura (GI) compreendendo óxido de propileno, propeno não reagido e oxigênio, preferivelmente na presença de acetonitrila e/ou uma mistura de acetonitrila/água como solvente, em um ou dois estágios de reação para obter uma mistura (GI) que compreende óxido de propileno, propeno não reagido e oxigênio, de forma preferível adicionalmente acetonitrila e água.

[30] Ainda de acordo com uma modalidade preferida adicional, o processo inventivo compreende (I) pelo menos em um tais como um, dois, três ou mais, preferivelmente um ou dois, ainda mais preferivelmente um estágio de separação intermediário entre dois estágios de reação subsequentes.

[31] Portanto, o processo inventivo compreende (I) preferivelmente em pelo menos a seguinte sequência de estágios (i) a (iii):

(i) reação de propeno com peróxido de hidrogênio para dar uma mistura compreendendo óxido de propileno, propeno não reagido, e de forma preferível adicionalmente metanol e água;

(ii) separação do peróxido de hidrogênio não reagido da mistura resultante do estágio (i);

(iii) reação do peróxido de hidrogênio que foi separada em estágio (ii) com propeno para dar uma mistura compreendendo óxido de propileno.

[32] Estágio (I) do processo inventivo pode compreender, além dos

estágios (i) e (iii), pelo menos um estágio de reação adicional e, além do estágio (ii), pelo menos um estágio de separação adicional. De acordo com uma modalidade preferida, o estágio do processo (I) consiste nestes três estágios (i), (ii) e (iii).

[33] Quanto aos estágios (i) e (iii), não existem restrições específicas de como a reação é realizada.

[34] Consequentemente, é possível realizar um dos estágios das reações em modo de lote ou em modo semicontínuo ou em modo contínuo e independentemente destes, o outro estágio de reação em modo de lote ou em modo semicontínuo ou em modo contínuo. De acordo com uma modalidade ainda mais preferida, tanto os estágios de reação (i) quanto (iii) são realizados em modo contínuo.

[35] A reação de epoxidação nos estágios (i) e (iii) é realizada na presença de pelo menos um catalisador, preferivelmente na presença de pelo menos um catalisador de zeólito.

[36] Zeólitos são, como são bem conhecidos, aluminossilicatos cristalinos com estruturas de canal e gaiola ordenadas e contendo microporos que são preferivelmente menores que cerca de 0,9 nm. A rede de tais zeólitos é constituída de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  que são ligados por meio de ligações de oxigênio compartilhadas. Um resumo das estruturas conhecidas pode ser encontrado, por exemplo, em W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 5ª edição, Amsterdam 2001.

[37] Zeólitos nos quais nenhum alumínio está presente e em que parte do Si(IV) na estrutura de silicato é substituída por titânio como Ti(IV) são também conhecidos. À parte de silício e titânio, tais materiais podem compreender adicionalmente elementos adicionais tais como alumínio, zircônio, estanho, ferro, cobalto, níquel, gálio, germânio, boro ou pequenas quantidades de flúor. Nos catalisadores de zeólito, uma porção ou todo o titânio do zeólito pode ter sido substituído por vanádio, zircônio, cromo ou

nióbio ou uma mistura de dois ou mais destes. A razão molar de titânio e/ou vanádio, zircônio, cromo ou nióbio para a soma de silício e titânio e/ou vanádio e/ou zircônio e/ou cromo e/ou nióbio é no geral na faixa de 0,01:1 a 0,1:1. Mais preferivelmente, zeólitos são empregados em que parte do Si(IV) na estrutura de silicato é substituída por titânio, isto é, zeólitos de titânio.

[38] Zeólitos de titânio, em particular aqueles com uma estrutura cristalina do tipo MFI, e possíveis maneiras de prepará-los, são descritos, por exemplo, em WO 98/55228, EP 0 311 983 A2, EP 0 405 978 A1, ou em EP 0 200 260 A2.

[39] Sabe-se que zeólitos de titânio com a estrutura MFI podem ser identificados por meio de um padrão de difração de raios-X particular e também por meio de uma fita de vibração do reticulado na região infravermelha (IR) a cerca de  $960\text{ cm}^{-1}$  e assim difere de titanatos de metal alcalino ou fases de  $\text{TiO}_2$  cristalino e amorfo.

[40] Menção específica pode ser feita a zeólitos contendo titânio, germânio, telúrio, vanádio, cromo, nióbio, zircônio com uma estrutura de zeólito de pentasila, em particular os tipos que podem ser projetados cristalograficamente por raios-X para as estruturas ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MMFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN SFO, SGT,

SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG e ZON, e também estruturas mistas de duas ou mais das estruturas supramencionadas. Além disso, zeólitos contendo titânio tendo a estrutura ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 ou CIT-5 são também concebíveis para uso no processo da invenção. Zeólitos contendo titânio adicional que podem ser mencionados são aqueles com a estrutura ZSM-48 ou ZSM-12.

[41] Com os propósitos da presente invenção, preferência é dada ao uso zeólitos Ti com uma estrutura MFI, uma estrutura MEL, uma estrutura mista MFI/MEL ou um MWW estrutura. Preferência adicional é dada especificamente aos catalisadores de zeólito contendo Ti que são no geral referidos como “TS-1”, “TS-2”, TS-3”, e também zeólitos Ti com uma estrutura isomorfa com beta-zeólito. Preferência muito particular é dada ao uso de catalisadores de zeólito da estrutura TS-1 ou TS-2 e a estrutura Ti-MWW, ainda mais preferivelmente da estrutura TS-1.

[42] Os catalisadores, especialmente preferíveis os catalisadores de zeólito de titânio e ainda mais preferivelmente os catalisadores de zeólito de titânio tendo estrutura TS-1 ou Ti-MWW, podem ser empregados como pó, como grânulos, como microesferas, como corpos modelados tendo, por exemplo, a forma de pelotas, cilindros, rodas, estrelas, esferas e assim por diante, ou como extrusados, tais como extrusados, por exemplo, com um comprimento de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 7 e ainda mais preferivelmente de 1 a 5 mm, e um diâmetro de 0,1 a 5, mais preferivelmente de 0,2 a 4 e especialmente preferível de 0,5 a 2 mm. A fim de aumentar a densidade aparente dos extrusados, é preferível cortar a massa deixando a extrusora com uma corrente que consiste essencialmente em um gás inerte.

[43] No caso específico onde um catalisador TS-1 é empregado em (I), metanol ou uma mistura de metanol/água é usada como solvente, conforme descrito anteriormente.

[44] No caso específico onde um catalisador Ti-MWW é empregado em (I), metanol ou uma mistura de metanol/água pode ser usada como solvente, conforme descrito anteriormente. Mais preferivelmente, uma nitrila, ainda mais preferivelmente acetonitrila, é usada como solvente, opcionalmente a mistura com pelo menos um outro solvente adequado tal como, por exemplo, água.

[45] Mais preferivelmente, um catalisador TS-1 ou Ti-MWW é empregado que é produzido primeiro formando microesferas, por exemplo, microesferas formadas de acordo com EP 0 200 260 A2, e em seguida formando as ditas microesferas para obter corpos modelados, preferivelmente extrusados conforme descritos anteriormente.

[46] Para cada um desses métodos de formação e modelamento de acordo com cujo pó catalisador é processado para dar corpos modelados tais como microesferas, extrusados, grânulos, precipitados, e similares, é possível usar pelo menos um ligante adicional e/ou pelo menos um agente de colagem e/ou pelo menos um agente de formação de poro. Antes do uso do catalisador na reação de epoxidação da presente invenção, é possível pré-tratar adequadamente o catalisador. No caso de o catalisador ser usado como catalisador suportado, um veículo pode ser preferivelmente usado que seja inerte, isto é, que não reaja com peróxido de hidrogênio, propeno, e óxido de propileno.

[47] As reações nos estágios (i) e (iii) são preferivelmente realizadas em modo de suspensão, modo de leito fluidizado ou modo de leito fixo, mais preferivelmente em modo de leito fixo.

[48] No processo inventivo, é possível usar os mesmos ou tipos diferentes de reatores em estágios (i) e (iii). Assim, é possível realizar um dos estágios de reação em um reator isotérmico ou adiabático e o outro estágio de reação, independentemente deste, em um reator isotérmico ou adiabático. O termo "reator" da maneira usada a este respeito compreende um reator único, uma cascata de pelo menos dois reatores conectados serialmente, pelo menos

dois reatores que são operados em paralelo ou uma pluralidade de reatores em que pelo menos dois reatores são serialmente acoplados e em que pelo menos dois reatores são operados em paralelo. De acordo com uma modalidade preferida, estágio (i) da presente invenção é realizado em pelo menos dois reatores que são operados em paralelo, e estágio (iii) da presente invenção é realizado em um reator único.

[49] Cada qual dos reatores descritos anteriormente, especialmente os reatores de acordo com a modalidade preferida, podem ser operados em modo de operação de fluxo descendente ou em fluxo ascendente.

[50] No caso de os reatores serem operados em modo de fluxo descendente, prefere-se usar reatores de leito fixo que são preferivelmente reatores tubulares, multitubulares ou multiplacas, mais preferivelmente equipados com pelo menos uma camisa de resfriamento. Neste caso, a reação de epoxidação é realizada a uma temperatura de 30 a 80°C, e o perfil da temperatura nos reatores é mantido a um nível de maneira que a temperatura do meio de resfriamento nas camisas de resfriamento seja pelo menos 40°C e a temperatura máxima no leito catalisador é 60°C. No caso de fluxo descendente operação dos reatores, é possível escolher as condições de reação tais como temperatura, pressão, taxa de alimentação e quantidades relativas de materiais de partida de maneira tal que a reação seja realizada em um sistema de fase única, mais preferivelmente em um de fase líquida única, ou em um de multifases compreendendo, por exemplo, 2 ou 3 fases. Como para o fluxo descendente modo de operação, prefere-se especialmente conduzir a reação de epoxidação em uma mistura da reação de multifases compreendendo uma fase rica em peróxido de hidrogênio aquoso líquido contendo metanol e uma fase rica em olefina orgânica líquida, preferivelmente uma fase rica em propeno. Ainda mais preferivelmente, a reação de epoxidação é conduzida em modo de operação de fluxo descendente e leito de gotejamento.

[51] No caso de os reatores serem operados em modo de fluxo

ascendente, prefere-se usar reatores de leito fixo. É preferível ainda usar adicionalmente pelo menos dois reatores de leito fixo no estágio (i) e pelo menos um reator no estágio (iii). Ainda de acordo com uma modalidade adicional, os pelo menos dois reatores usados no estágio (i) são serialmente conectados ou operados em paralelo, mais preferivelmente operados em paralelo. No geral, é necessário equipar pelo menos um dos reatores usados no estágio (i) e/ou (iii) com um dispositivo de resfriamento tal como uma camisa de resfriamento a fim de remover pelo menos parcialmente o calor resultante da reação no respectivo reator. De forma especialmente preferível, pelo menos dois reatores são empregados no estágio (i) que são conectados em paralelo e podem ser operados alternadamente. No caso de os reatores serem operados em modo de fluxo ascendente, os dois ou mais reatores conectados em paralelo no estágio (i) são de forma particularmente preferível reatores de tubo, reatores multitubos ou reatores de multiplacas, mais preferivelmente reatores multitubos e especialmente preferível reatores carcaça e tubo compreendendo uma pluralidade de tubos tais como de 1 a 20.000, preferivelmente de 10 a 10.000, mais preferivelmente de 100 a 8.000, mais preferivelmente de 1.000 a 7.000 e de forma particularmente preferível de 3.000 a 6.000 tubos. Para regenerar o catalisador usado para a reação de epoxidação, é possível que pelo menos um dos reatores conectados em paralelo seja retirado de operação para o respectivo estágio de reação e o catalisador presente neste reator ser regenerado, com pelo menos um reator sempre sendo disponível para reação do material de partida ou materiais de partida em cada estágio durante o curso do processo contínuo.

[52] Como meio de resfriamento usado para resfriar o meio de reação em reatores supramencionados equipados com camisas de resfriamento, não existem restrições específicas. Especialmente preferidos são óleos, alcoóis, sais líquidos ou água, tais como água de rio, água salobra e/ou água do mar, que podem em cada caso, por exemplo, preferivelmente ser

tirados de um rio e/ou lago e/ou mar próximos à usina química em que o reator da invenção e o processo da invenção são usados e, após qualquer remoção adequada necessária de material suspenso por filtração e/ou sedimentação, ser usada diretamente sem tratamento adicional para resfriar os reatores. Água de resfriamento secundário que é preferivelmente transportada em torno de um circuito fechado é particularmente usada com propósitos de resfriamento. Esta água de resfriamento secundário é no geral essencialmente deionizada ou água desmineralizada na qual pelo menos um agente antifulgem foi preferivelmente adicionado. Mais preferivelmente, esta água de resfriamento secundário circula entre o reator da invenção e, por exemplo, uma torre de resfriamento. Preferência é igualmente dada para a água de resfriamento secundário sendo, por exemplo, contra resfriado em pelo menos um trocador de calor contracorrente por, por exemplo, água de rio, água salobra e/ou água do mar.

[53] No estágio (iii), preferência particular é dada ao uso um reator de eixo, mais preferivelmente um reator de eixo operado continuamente e de forma particularmente preferível um reator de eixo adiabático, operado continuamente. De acordo com a presente invenção, é também possível usar dois ou mais desses reatores tais como dois, três ou quatro desses reatores que são serialmente acoplados ou acoplados em paralelo, mais preferivelmente em paralelo.

[54] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que no estágio (i), pelo menos dois reatores carcaça e tubo cada qual tendo de 1 a 20.000 tubos internos e sendo operados continuamente em modo de fluxo ascendente, os ditos reatores sendo operados em paralelo, são empregados, e em que no estágio (iii), um reator de eixo adiabático ou dois reatores de eixo adiabáticos sendo continuamente operados em modo de fluxo ascendente, são empregados. Ainda mais preferivelmente, a reação em pelo menos um desses reatores,

mais preferivelmente em pelo menos dois reatores de estágio (i) e ainda mais preferivelmente em todos reatores usados em estágios (i) e (iii) é conduzida de maneira tal que no respectivo reator, uma fase líquida única esteja presente. Ainda mais preferivelmente, em cada qual dos reatores usados nos estágios (i) e (iii), o catalisador usado para a reação de epoxidação é empregado como reator de leito fixo em que o catalisador é um catalisador de zeólito de titânio, mais preferivelmente um catalisador TS-1 ou Ti-MWW e ainda mais preferivelmente um catalisador TS-1.

[55] Dependendo das características específicas do catalisador que é usado como catalisador de leito fixo, pode ser necessário usar pelo menos um composto inerte adicional a fim de manter o catalisador, por exemplo, o catalisador na forma de corpos modelados tais como extrusados ou similares, em estado de leito fixo. Assim, pelo menos uma camada de corpos modelados que consiste ou essencialmente que consiste em pelo menos um composto inerte pode ser arranjado abaixo ou acima ou abaixo e acima de uma camada de catalisador tal como formando, por exemplo, uma estrutura sanduíche. Este conceito pode também ser aplicado aos reatores horizontalmente arranjados. Neste contexto, os termos "composto inerte" dizem respeito a um composto que não participa da reação ou reações realizadas no reator no qual o composto inerte é empregado. Como para a presente reação de epoxidação, compostos inertes preferidos são, por exemplo, esteatita, alfa-alumina de alta queima, carbonetos, silicetos, nitretos, óxidos, fosfatos, cerâmicas, vidros não ácidos, metais adequados tais como aços dos tipos 1.4541 ou 1.4571. Com relação à geometria dos corpos modelados, não existem restrições específicas desde que o catalisador seja mantido em estado de leito fixo. Corpos modelados tais como precipitados, esferas, cilindros e similares podem ser empregados. Diâmetros preferidos são de 2 a 35 mm, mais preferivelmente de 3 a 30 mm e mais preferivelmente de 4 a 10 mm.

[56] O peróxido de hidrogênio é usado no processo de acordo com

a invenção, na forma de uma solução aquosa com um teor de peróxido de hidrogênio de no geral de 1 a 90 % em peso, preferivelmente de 10 a 70 % em peso, mais preferivelmente de 10 a 60 % em peso. Uma solução tendo de 20 a menos que 50 % em peso de peróxido de hidrogênio é particularmente preferida.

[57] De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, uma solução bruta de peróxido de hidrogênio aquosa pode ser empregada. Como solução bruta de peróxido de hidrogênio aquosa, uma solução pode ser usada que é obtida por extração de uma mistura com água essencialmente pura em que a mistura resulta de um processo conhecido como processo de antraquinona (vide, por exemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edição, volume 3 (1989) páginas 447-457). Neste processo, o peróxido de hidrogênio formado é no geral separado por extração da solução de operação. Esta extração pode ser realizada com água essencialmente pura, e o peróxido de hidrogênio aquoso bruto é obtido. De acordo com uma modalidade da presente invenção, esta solução bruta pode ser empregada sem purificação adicional.

[58] Para preparar o peróxido de hidrogênio que é preferivelmente usado, é possível empregar, por exemplo, o processo de antraquinona por meio do qual virtualmente a produção do mundo todo de peróxido de hidrogênio é produzido. Um resumo do processo de antraquinona é dado em "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5ª edição, volume 3 (1989), páginas 447 a 457.

[59] É igualmente concebível obter peróxido de hidrogênio convertendo ácido sulfúrico em ácido peroxodissulfúrico por oxidação anódica com evolução simultânea de hidrogênio no catodo. Hidrólise do ácido peroxodissulfúrico em seguida leva por meio de ácido peroxomonossulfúrico a peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico que é assim obtido de volta.

[60] É claro, que a preparação de peróxido de hidrogênio dos

elementos é também possível.

[61] Antes de peróxido de hidrogênio ser usado no processo da invenção, é possível liberar, por exemplo, uma solução de peróxido de hidrogênio comercialmente disponível de íons indesejáveis. Métodos concebíveis são, *inter alia*, aqueles descritos, por exemplo, em US 5.932.187, DE 42 22 109 A1 ou US 5.397.475. É igualmente possível remover pelo menos um sal presente na solução de peróxido de hidrogênio da solução de peróxido de hidrogênio por meio de troca iônica em um aparelho que contém pelo menos um leito trocador iônico não ácido tendo uma área  $F$  seccional transversal de fluxo e uma altura  $H$  que são de maneira tal que a altura  $H$  do leito trocador iônico seja menor ou igual a  $2,5 \cdot F^{1/2}$ , em particular, menor ou igual a  $1,5 \cdot F^{1/2}$ . Com os propósitos da presente invenção, é em princípio possível usar todos leitos de trocador iônico não ácido compreendendo trocadores catiônicos e/ou trocadores aniônicos. É também possível trocadores catiônicos e aniônicos serem usados como leitos mistos em um leito de trocador iônico. Em uma modalidade preferida da presente invenção, somente um tipo de trocadores iônicos não ácidos é usado. Preferência adicional é dada ao uso de troca iônica básica, de forma particularmente preferível aquela de um trocador aniônico básico e mais de forma particularmente preferível aquela de um trocador aniônico fracamente básico.

[62] A reação nos reatores de acordo com o estágio (i) é preferivelmente realizada em condições de reação de maneira tal que a conversão de peróxido de hidrogênio seja pelo menos 80 %, mais preferivelmente pelo menos 85 % e ainda mais preferivelmente pelo menos 90 %. A pressão nos reatores é no geral na faixa de 10 a 30 bar, mais preferivelmente de 15 a 25 bar. A temperatura da água de resfriamento é na faixa de preferivelmente de 20 a 70°C, mais preferivelmente de 25 a 65°C e de forma particularmente preferível de 30 a 60°C.

[63] De acordo com a modalidade preferida da invenção de acordo

com o qual o reator ou os reatores no estágio (i) são reatores de leito fixo, a mistura do produto obtida disto consiste essencialmente em óxido de propileno, propeno não reagido, metanol, água, e peróxido de hidrogênio, e opcionalmente propano.

[64] De acordo com uma modalidade preferida, a mistura do produto obtida do estágio (i) tem um teor de metanol na faixa de 55 a 75 % em peso, especialmente preferível de 60 a 70 % em peso, com base no peso total da mistura do produto, um teor de água na faixa de 5 a 25 % em peso, especialmente preferível de 10 a 20 % em peso, com base no peso total da mistura do produto, um teor de óxido de propileno na faixa de 5 a 20 % em peso, especialmente preferível de 8 a 15 % em peso, com base no peso total da mistura do produto, e um teor de propeno na faixa de 1 a 10 % em peso, especialmente preferível de 1 a 5 % em peso, com base no peso total da mistura do produto.

[65] De acordo com o estágio (ii), peróxido de hidrogênio não reagido é separado da mistura resultante do estágio (i). Esta separação pode ser conduzida essencialmente por cada método adequado. Preferivelmente, esta separação é realizada por destilação usando pelo menos uma coluna de destilação. A mistura da reação obtida de pelo menos um reator, preferivelmente de pelo menos dois reatores usados no estágio (i), compreendendo propeno não reagido, óxido de propileno, metanol, água e peróxido de hidrogênio não reagido, é introduzida na coluna de destilação. A coluna de destilação é preferivelmente operada a uma pressão de topo de 1 a 10 bar, mais preferivelmente de 1 a 5 bar, mais preferivelmente de 1 a 3 bar e ainda mais preferivelmente de 1 a 2 bar tais como 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 ou 2 bar. De acordo com uma modalidade especialmente preferida, a coluna de destilação tem de 5 a 60, preferivelmente de 10 a 50 e especialmente preferível de 15 a 40 estágios teóricos.

[66] Ainda de acordo com uma modalidade preferida adicional, a

mistura da reação obtida de (i) é alimentada na coluna de destilação de (ii) de 2 a 30 estágios teóricos abaixo do topo, preferivelmente de 10 a 20 estágios teóricos abaixo do topo da coluna.

[67] A temperatura da mistura do produto obtida do estágio (i) é preferivelmente na faixa de 40 a 60°C, mais preferivelmente de 45 a 55°C. Antes de ser alimentada na coluna de destilação de (ii), a mistura do produto é preferivelmente aquecida em pelo menos até um trocador de calor para uma temperatura na faixa de 50 a 80°C, mais preferivelmente de 60 a 70°C.

[68] O aquecimento da corrente do produto obtido do estágio (i) é preferivelmente realizado usando, pelo menos parcialmente, a corrente de fundo da coluna de destilação do estágio (ii). Assim, integração de calor do processo de epoxidação geral é melhorada. De acordo com uma modalidade preferida, de 50 a 100 %, mais preferivelmente de 80 a 100 % e especialmente preferível de 90 a 100 % da corrente de fundo obtida de coluna de destilação usada em (ii) são usados para o aquecimento da corrente do produto obtida de (i) de uma temperatura na faixa de 45 a 55°C até uma temperatura na faixa de 65 a 70°C.

[69] No topo da coluna de destilação de (ii), uma corrente que consiste essencialmente em óxido de propileno, metanol, oxigênio e propeno não reagido, é obtida. No topo da coluna, uma mistura é obtida com um teor de água de não mais que 0,5 % em peso, preferivelmente de não mais que 0,4 % em peso e ainda mais preferivelmente de não mais que 0,3 % em peso, e com um teor de peróxido de hidrogênio de não mais que 100 ppm, preferivelmente de não mais que 20 ppm e ainda mais preferivelmente de não mais que 10 ppm, em cada caso com base no peso total da mistura obtida no topo da coluna. Preferivelmente, esta corrente tem um teor de oxigênio de 0,01 a 1 % em peso, mais preferivelmente de 0,03 a 0,75 % em peso e ainda mais preferivelmente de 0,05 a 0,5 % em peso.

[70] No fundo da coluna de destilação, uma corrente que consiste

essencialmente em metanol, água e peróxido de hidrogênio não reagido é obtida. No fundo da coluna, uma mistura é obtida com um teor de propeno de não mais que 50 ppm, preferivelmente de não mais que 10 ppm e ainda mais preferivelmente de não mais que 5 ppm, e com um teor de óxido de propileno de não mais que 50 ppm, preferivelmente de não mais que 20 ppm e ainda mais preferivelmente de não mais que 10 ppm, em cada caso com base no peso total da mistura obtida no fundo da coluna.

[71] Portanto, dependendo do respectivo ponto de vista, separação destilativa de acordo com o estágio (ii) pode ser descrita, por exemplo, como separação de peróxido de hidrogênio não reagido ou, alternativamente, como separação de óxido de propileno.

[72] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o evaporador da coluna de destilação usado no estágio (ii) é pelo menos parcialmente operado usando pelo menos parcialmente uma corrente de topo (Td). Preferivelmente, de 5 a 60 %, mais preferivelmente de 15 a 50 e especialmente preferível de 20 a 40 % de tal corrente de topo (Td) são usados para operar o evaporador da coluna de destilação do estágio (ii). Esta corrente de topo (Td) é mais preferivelmente obtida no processo inventivo de epoxidação em um estágio de desenvolvimento à jusante onde metanol é separado de uma mistura compreendendo água e pelo menos 55 % em peso de metanol, mais preferivelmente água e pelo menos um composto tendo uma temperatura de ebulição menor que metanol e menor que água em uma dada pressão, tais como aldeídos tais como, por exemplo, acetaldeído e/ou propionaldeído, ou outros compostos tais como dioxolanos, e pelo menos 60 % em peso de metanol, em pelo menos um estágio de destilação para obter uma mistura (M1) compreendendo pelo menos 85 % em peso de metanol e até 10 % em peso de água, e uma mistura (M2) compreendendo pelo menos 90 % em peso de água.

[73] Ainda de acordo com uma modalidade preferida adicional, a

coluna de destilação usada em (ii) é configurada como uma parede divisória coluna tendo pelo menos uma saída lateral, preferivelmente uma saída lateral. Preferivelmente, a coluna da parede divisória preferivelmente tem de 20 a 60, mais preferivelmente de 30 a 50 estágios teóricos.

[74] A região combinada superior da parte de entrada e saída da coluna da parede divisória preferivelmente tem de 5 a 50 %, mais preferivelmente de 15 a 30 %, do número total de estágios teóricos na coluna, a seção de enriquecimento da parte de entrada preferivelmente tem de 5 a 50 %, mais preferivelmente de 15 a 30 %, a seção de remoção da parte de entrada preferivelmente tem de 15 a 70 %, mais preferivelmente de 20 a 60 %, a seção de remoção da parte de saída preferivelmente tem de 5 a 50 %, mais preferivelmente de 15 a 30 %, a seção de enriquecimento da parte de saída preferivelmente tem de 15 a 70 %, mais preferivelmente de 20 a 60 %, e a região combinada inferior da parte de entrada e saída da coluna preferivelmente tem de 5 a 50 %, mais preferivelmente de 15 a 30 %, em cada caso, do número total de estágios teórico na coluna.

[75] É igualmente vantajoso para a entrada por meio da qual a mistura do produto obtida de (i) ser alimentada na coluna e a saída lateral por meio da qual uma parte do metanol, preferivelmente de 0 a 50 %, mais preferivelmente de 1 a 40 %, ainda mais preferivelmente de 5 a 30 % e especialmente preferível de 10 a 25 % do metanol, são retirados como caldeira intermediária e, ainda mais preferivelmente, diretamente alimentados de volta para o estágio (i), para ser arranjados em diferentes alturas na coluna com relação à posição dos estágios teóricos. A entrada é preferivelmente localizada em uma posição que é de 1 a 25, mais preferivelmente de 5 a 15 estágios teóricos acima ou abaixo da saída lateral.

[76] A coluna da parede divisória usada no processo da presente invenção é preferivelmente configurada tanto como um empacotamento aleatório ou empacotamento ordenado contendo coluna empacotada quanto

como uma coluna de bandeja. Por exemplo, é possível usar empacotamento de folha metálica ou malha tendo uma área de superfície específica de 100 a 1.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , preferivelmente de cerca de 250 a 750  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , como empacotamento ordenado. Tal empacotamento provê uma alta eficiência de separação combinada com uma gota de baixa pressão por estágio teórico.

[77] Na configuração supramencionada da coluna, a região da coluna dividida pela parede divisória, que consiste na seção de enriquecimento da parte da entrada, a seção de remoção da parte de saída, a seção de remoção da parte de entrada e a seção de enriquecimento da parte de saída, ou partes destas é/são provido(s) com empacotamento ordenado ou empacotamento aleatório. A parede divisória pode ser termicamente isolada nestas regiões.

[78] A pressão diferencial sobre a coluna da parede divisória pode ser utilizada como parâmetro de regulação para a potência de aquecimento. A destilação é vantajosamente realizada a uma pressão no topo de 1 a 10 bar, preferivelmente de 1 a 5 bar, mais preferivelmente de 1 a 3 bar e ainda mais preferivelmente de 1 a 2 bar tais como 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 ou 2 bar.

[79] A destilação é então preferivelmente realizada em uma faixa de temperatura de 65 a 100°C, mais preferivelmente de 70 a 85°C. A temperatura de destilação é medida na base da torre.

[80] No caso de ser usada uma coluna de dividida parede como essa, no topo da coluna de destilação de (ii), uma corrente que consiste essencialmente em óxido de propileno, metanol, oxigênio e propeno não reagido, é obtida. No topo da coluna, uma mistura é obtida com um teor de água de não mais que 500 ppm, preferivelmente de não mais que 400 ppm, e ainda mais preferivelmente de não mais que 300 ppm, e com um teor de peróxido de hidrogênio de não mais que 50 ppm, preferivelmente de não mais que 20 ppm e ainda mais preferivelmente de não mais que 10 ppm, em cada

caso com base no peso total da mistura obtida no topo da coluna. Além disso, a corrente de topo obtida tem um teor de propeno de 15 a 35 % em peso, preferivelmente de 20 a 30 % em peso e ainda mais preferivelmente de 20 a 25 % em peso, um teor de óxido de propileno de 50 a 80 % em peso, preferivelmente de 55 a 75 % em peso e especialmente preferível de 60 a 70 % em peso, e um teor de metanol de 5 a 20 % em peso, mais preferivelmente de 7,5 a 17,5 % em peso e especialmente preferível de 10 a 15 % em peso, em cada caso com base no peso total da corrente de topo. Preferivelmente, esta corrente de topo tem um teor de oxigênio de 0,01 a 1 % em peso, mais preferivelmente de 0,03 a 0,75 % em peso e ainda mais preferivelmente de 0,05 a 0,5 % em peso.

[81] Na saída lateral da coluna de destilação, uma corrente que consiste essencialmente em metanol e água é obtida. Na saída lateral da coluna, uma mistura é obtida com um teor de metanol de pelo menos 95 % em peso, preferivelmente pelo menos 96 % em peso e ainda mais preferivelmente pelo menos 97 % em peso, e com um teor de água de não mais que 5 % em peso, preferivelmente de não mais que 3,5 % em peso e ainda mais preferivelmente de não mais que 2 % em peso, em cada caso com base no peso total da mistura obtida na saída lateral da coluna.

[82] No fundo da coluna de destilação, uma corrente que consiste essencialmente em metanol, água e peróxido de hidrogênio não reagido é obtida. No fundo da coluna, uma mistura é obtida com um teor de propeno de não mais que 50 ppm, preferivelmente de não mais que 10 ppm e ainda mais preferivelmente de não mais que 5 ppm, e com um teor de óxido de propileno de não mais que 50 ppm, preferivelmente de não mais que 20 ppm e ainda mais preferivelmente de não mais que 10 ppm, em cada caso com base no peso total da mistura obtida no fundo da coluna.

[83] Pelo menos parte da corrente tirada do lado da coluna da parede divisória pode ser reciclada como solvente no estágio (i) do processo

inventivo. Preferivelmente, pelo menos 90 %, mais preferivelmente pelo menos 95 % da corrente tirados da saída lateral são reciclados no estágio (i).

[84] Portanto, a presente invenção diz respeito ao processo conforme descrito anteriormente, em que pelo menos 90 % da corrente tirados da saída lateral da coluna de destilação usados em (ii) são reciclados no estágio (i).

[85] A corrente de fundo tirada da coluna de destilação, preferivelmente a coluna da parede divisória de destilação, que consiste essencialmente em metanol, água e peróxido de hidrogênio não reagido, é em seguida alimentada no reator do estágio (iii). Preferivelmente, a corrente de fundo é resfriada antes de ser introduzida no reator por meio de, por exemplo, resfriamento de um estágio ou resfriamento de dois estágios, mais preferivelmente até uma temperatura de 20 a 40°C, ainda mais preferivelmente até uma temperatura de 30 a 40°C. Ainda mais preferivelmente, propeno fresco é adicionalmente adicionado diretamente no reator do estágio (iii) ou adicionado na corrente de fundo obtida de (ii) antes de introduzir as mesmas no reator do estágio (iii). Alternativa ou adicionalmente, peróxido de hidrogênio fresco pode ser adicionado.

[86] A seletividade desta reação no estágio (iii) com relação ao peróxido de hidrogênio é preferivelmente na faixa de 64 a 99 %, mais preferivelmente na faixa de 72 a 90 % e de forma particularmente preferível na faixa de 75 a 87 %.

[87] A seletividade do processo geral nos estágios (i) a (iii) com relação ao peróxido de hidrogênio é preferivelmente na faixa de 78 a 99 %, mais preferivelmente na faixa de 88 a 97 % e de forma particularmente preferível na faixa de 90 a 96 %.

[88] A conversão de peróxido de hidrogênio total é preferivelmente pelo menos 99,5 %, mais preferivelmente pelo menos 99,6 %, mais preferivelmente pelo menos 99,7 % e de forma particularmente preferível

pelo menos 99,8 %.

[89] A mistura da reação obtida do estágio (iii) preferivelmente tem um teor de metanol de 50 a 90 % em peso, mais preferivelmente de 60 a 85 % em peso e especialmente preferível de 70 a 80 % em peso, com base no peso total da mistura da reação. O teor de água é preferivelmente na faixa de 5 a 45 % em peso, mais preferivelmente de 10 a 35 % em peso e especialmente preferível de 15 a 25 % em peso, com base no peso total da mistura da reação. O teor de óxido de propileno é preferivelmente na faixa de 1 a 5 % em peso, mais preferivelmente de 1 a 4 % em peso e especialmente preferível de 1 a 3 % em peso, com base no peso total da mistura da reação. O teor de propeno é preferivelmente na faixa de 0 a 5 % em peso, mais preferivelmente de 0 a 3 % em peso e especialmente preferível de 0 a 1 % em peso, com base no peso total da mistura da reação.

[90] A mistura do produto tirada do reator do estágio (iii) pode ser alimentada como mistura (GI) no estágio (II) do processo inventivo. Adicionalmente, pelo menos uma porção da corrente tirada do topo da coluna de destilação do estágio (ii) pode ser combinada com a mistura do produto tirada do reator do estágio (iii) para dar a mistura (GI) que é em seguida alimentada no estágio (II) do processo inventivo. Alternativamente, é possível alimentar separadamente a mistura do produto tirada do reator do estágio (iii) e pelo menos uma porção da corrente de topo da coluna de destilação do estágio (ii) no estágio (II), a modalidade anterior em que ambas correntes são consideradas como mistura de constituição (GI) sendo preferida.

[91] Portanto de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a mistura (GI) alimentada no estágio (II) do processo inventivo compreende 2 a 20 % em peso, mais preferivelmente de 5 a 15 % em peso e ainda mais preferivelmente de 8 a 13 % em peso de óxido de propileno, de 1 a 10 % em peso, mais preferivelmente de 1,5 a 8 % em peso e ainda mais preferivelmente de 2 a 7 % em peso de propeno, e de 0,005 a 3 % em peso,

mais preferivelmente de 0,01 a 2 % em peso e ainda mais preferivelmente de 0,02 a 0,5 % em peso de oxigênio. O teor de metanol é preferivelmente na faixa de 40 a 80 % em peso, mais preferivelmente de 50 a 75 % em peso e ainda mais preferivelmente de 60 a 70 % em peso.

#### Estágio (II)

[92] De acordo com o estágio (II) do processo inventivo, óxido de propileno é separado da mistura (GI) para dar uma mistura (GII) compreendendo propeno e oxigênio.

[93] A separação de acordo com (II) pode ser conduzida por cada método adequado. Mais preferivelmente, a separação é conduzida por destilação.

[94] A separação de acordo com o estágio (II) é preferivelmente realizada em pelo menos uma coluna de destilação, mais preferivelmente em uma coluna de destilação. Preferivelmente, esta coluna tem de 5 a 40, mais preferivelmente de 10 a 35 e especialmente preferível de 15 a 30 estágios teóricos.

[95] A coluna de destilação é preferivelmente operada a uma pressão de topo de 1 a 5 bar, mais preferivelmente de 1 a 4 bar, mais preferivelmente de 1 a 3 bar e ainda mais preferivelmente de 1 a 2 bar tais como 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 ou 2 bar.

[96] De acordo com a presente invenção, a mistura (GII) é obtida no topo da coluna de destilação compreendendo pelo menos 80 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 85 % em peso, mais preferivelmente de 85 a 97,5 % em peso de propeno, e de 0,5 a 7 % em peso, mais preferivelmente de 0,5 a 2,5 % em peso, mais preferivelmente de 0,5 a menos que 2,5 % em peso, mais preferivelmente de 0,5 a 2 % em peso e ainda mais preferivelmente de 0,5 a 1,5 % em peso de oxigênio.

[97] Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a presente invenção, a mistura (GII) que é obtida na etapa (II) e que é

submetida na etapa (III) do processo de acordo com a presente invenção é essencialmente livre de argônio, essencialmente livre de  $\text{CF}_4$  ou essencialmente livre de uma mistura desses gases. Preferivelmente, (GII) contém menos que 100 ppm, mais preferivelmente menos que 50 ppm e ainda mais preferivelmente menos que 10 ppm desses gases. Ainda mais preferivelmente, o teor de (GII) com relação a esses gases é abaixo do limite de detecção dos métodos analíticos comuns conhecidos pelos versados na tecnologia.

[98] No contexto do processo da presente invenção, é possível introduzir propeno no estágio (i) ou estágio (iii) ou estágio (i) e (iii) como propeno de grau químico em que propano está presente em uma razão de volume de propeno para propano de cerca de 97:3 a cerca de 95:5. No caso de propeno de grau químico ser usado, a mistura (GII) pode compreender adicionalmente até 15 % em peso, preferivelmente de 5 a 10 % em peso de propano, com base no peso total da mistura (GII).

[99] Portanto de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a mistura (GII) obtida de (II) e alimentada no (III) compreende pelo menos 80 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 85 % em peso, mais preferivelmente de 85 a 97,5 % em peso de propeno, de 0,1 a 15 % em peso, mais preferivelmente de 0,1 a 12 % em peso e ainda mais preferivelmente de 0,1 a 10 % em peso de propano, e de 0,1 a 7 % em peso, tais como, por exemplo, de 0,1 a menos que 0,5 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 0,45 % em peso, mais preferivelmente de 0,15 a 0,4 % em peso, ou, por exemplo, de 0,5 a 7 % em peso, preferivelmente de 0,75 a 6 % em peso, mais preferivelmente de 1,0 a 5 % em peso de oxigênio.

[100] Portanto, o processo da presente invenção é especialmente adequado para remover oxigênio das misturas com um teor de propeno de mais que 75 % em peso, particularmente bem mais que 75 % em peso tais como pelo menos 80 % em peso, preferivelmente de 85 a 97,5 % em peso.

[101] Ainda mais preferivelmente, a mistura (GII) é essencialmente livre de monóxido de carbono como composto adicional submetido a oxidação. Preferivelmente, (GII) contém menos que 100 ppm, mais preferivelmente menos que 50 ppm e ainda mais preferivelmente menos que 10 ppm de monóxido de carbono.

[102] O evaporador da coluna de destilação usada no estágio (II) do processo inventivo é pelo menos parcialmente operado com pelo menos uma parte de (Td), (Td) sendo descrito anteriormente.

[103] De acordo com uma modalidade adicional da presente invenção, pelo menos uma corrente de alimentação alimentada no estágio (II) é aquecida com a corrente de fundo obtida de coluna usada no estágio (II).

[104] De acordo com uma modalidade da presente invenção, (GII) as obtida do estágio (II) é alimentada no estágio (III). Este processo é realizado preferivelmente em casos onde (GII) uma vez obtido do estágio (II) tem um teor de oxigênio na faixa de 0,5 a 7 % em peso, mais preferivelmente na faixa de 0,75 a 6 % em peso, e ainda mais preferivelmente na faixa de 1,0 a 5 % em peso.

[105] De acordo com uma outra modalidade, (GII) uma vez obtido do estágio (II) é submetido a pelo menos um estágio intermediário adequado antes de ser alimentado no estágio (III). Especialmente preferido é um estágio intermediário no qual a concentração de oxigênio de (GII) é aumentada. Este processo é realizado preferivelmente em casos onde (GII) uma vez obtido do estágio (II) tem um teor de oxigênio na faixa de 0,1 a menos que 0,5 % em peso, mais preferivelmente na faixa de 0,1 a 0,45 % em peso, e ainda mais preferivelmente na faixa de 0,15 a 0,40 % em peso. Preferivelmente, o teor de oxigênio dessas misturas é aumentado de maneira que o teor de oxigênio da mistura alimentada no estágio (III) seja na faixa de 0,5 a 7 % em peso, mais preferivelmente na faixa de 0,75 a 6 % em peso, e ainda mais preferivelmente na faixa de 1,0 a 5 % em peso.

[106] De acordo com uma modalidade preferida da presente

invenção, este estágio intermediário compreende, mais preferivelmente consiste em comprimir, resfriar e condensar a corrente gasosa (GII) obtida de (II). Preferivelmente a corrente gasosa (GII) obtida de (II) é comprimida a partir de uma pressão de 1 a 5 bar até uma pressão de 15 a 20 bar em de 1 a 10 tais como 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou 10 estágios de compressão. Surpreendentemente, observou-se que este estágio intermediário permite separar uma porção principal do metanol e/ou uma porção principal do propeno compreendido em (GII) uma vez obtido de (II) em que esta separação é obtida por condensação, preferivelmente a temperatura de condensação de 35 a 45°C. Observou-se surpreendentemente que metanol que está possivelmente contido em (GII) em quantidades, por exemplo, de 0,1 a 5,0 % em peso, com base no peso total de (GII), o dito metanol sendo obtido por tal condensação, tem uma baixa concentração de oxigênio como essa que pode ser reciclado sem purificação adicional no processo, por exemplo, como solvente ou como parte da mistura de solvente do estágio (i) e/ou (iii) da presente invenção. Além disso, observou-se surpreendentemente que propeno obtido por tal condensação tem uma baixa concentração de oxigênio como essa que pode ser reciclado sem purificação adicional no processo, por exemplo, como material de partida do estágio (i) e/ou (iii) da presente invenção.

[107] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que entre os estágios (II) e (III), a mistura (GII) obtida de (II) é submetida a pelo menos um estágio de compressão intermediário em que a pressão de (GII) é aumentada de um valor de 1 a 5 bar até um valor de 15 a 20 bar.

[108] Consequentemente, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que entre os estágios (II) e (III), a mistura (GII) obtida de (II) é submetida a pelo menos um estágio de compressão em que a pressão de (GII) é aumentado de um valor de 1 a 5 bar

até um valor de 15 a 20 bar, e em que metanol é pelo menos parcialmente separado por pelo menos um estágio de resfriamento e condensação.

[109] Consequentemente, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que entre os estágios (II) e (III), a mistura (GII) obtida de (II) é submetida a pelo menos um estágio de compressão em que a pressão de (GII) é aumentada de um valor de 1 a 5 bar até um valor de 15 a 20 bar, e em que metanol é separado por pelo menos um estágio de resfriamento e condensação, e em que a corrente de metanol assim obtida tem um teor de oxigênio baixo o bastante para permitir reciclar o corrente de metanol separada no estágio (i) e/ou (iii).

[110] Consequentemente, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que entre os estágios (II) e (III), a mistura (GII) obtida de (II) é submetida a pelo menos um estágio de compressão em que a pressão de (GII) é aumentada de um valor de 1 a 5 bar até um valor de 15 a 20 bar, e em que propeno é pelo menos parcialmente separado por pelo menos um estágio de resfriamento e condensação.

[111] Consequentemente, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que entre os estágios (II) e (III), a mistura (GII) obtida de (II) é submetida a pelo menos um estágio de compressão em que a pressão de (GII) é aumentada de um valor de 1 a 5 bar até um valor de 15 a 20 bar, e em que propeno é separado por pelo menos um estágio de resfriamento e condensação, e em que a corrente de propeno assim obtida tem um teor de oxigênio baixo o bastante para permitir reciclar a corrente de metanol separada no estágio (i) e/ou (iii).

[112] Consequentemente, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que entre os estágios (II) e (III), a mistura (GII) obtida de (II) é submetida a pelo menos um estágio de compressão em que a pressão de (GII) é aumentada de um valor de 1 a 5 bar até um valor de 15 a 20 bar, e em que metanol e propeno são pelo menos

parcialmente separados por pelo menos um estágio de resfriamento e condensação.

[113] Conseqüentemente, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que entre os estágios (II) e (III), a mistura (GII) obtida de (II) é submetida a pelo menos um estágio de compressão em que a pressão de (GII) é aumentada de um valor de 1 a 5 bar até um valor de 15 a 20 bar, e em que metanol e propeno são separados por pelo menos um estágio de resfriamento e condensação, e em que a corrente de metanol e corrente de propeno assim obtidas têm um teor de oxigênio baixo o bastante para permitir reciclar a corrente de metanol separada e corrente de propeno no estágio (i) e/ou (iii).

[114] Assim, a invenção do processo também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que a mistura (GII) submetida a (III) compreende de 0,5 a 7 % em peso, preferivelmente de 0,75 a 6 % em peso e mais preferivelmente de 1,0 a 5 % em peso de oxigênio, 80 a 97,5 % em peso, mais preferivelmente de 85 a 97,5 % em peso de propeno, e de 0,1 a 20 % em peso, preferivelmente de 0,2 a 15 % em peso, mais preferivelmente de 0,5 a 10 % em peso de propano, em cada caso com base no peso total da mistura (GII).

### Estágio (III)

[115] De acordo com o estágio (III) do processo inventivo, o oxigênio compreendido na mistura (GII) é pelo menos parcialmente reduzido pela adição da reação com hidrogênio na mistura (GII) na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida em um suporte, em que o cobre está presente no suporte em uma quantidade 30 a 80 % em peso com base no catalisador total e calculado como CuO.

[116] Observou-se surpreendentemente que um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida em um suporte, em que o cobre está presente no suporte em uma quantidade 30 a 80 % em peso com

base no catalisador total e calculado como CuO, pode ser usado em condições adequadas como catalisador para reduzir oxigênio com hidrogênio na presença de propeno, preferivelmente também na presença de propano.

[117] No geral, observou-se que este tipo de catalisador pode ser usado em condições adequadas como catalisador para reduzir oxigênio com hidrogênio na presença de compostos insaturados, preferivelmente alcenos, preferivelmente também na presença dos compostos saturados correspondente aos compostos insaturados, preferivelmente os alcanos correspondente aos alcenos, tais como propano correspondente ao propeno.

[118] De acordo com uma modalidade preferida, o catalisador usado em (III) compreende cobre na forma elementar e/ou óxida em pelo menos um suporte de catalisador adequado. Como suportes de catalisador, suportes de óxido ou quaisquer outros suportes adequados devem ser mencionados. Suportes de óxido são mais preferidos. Como suportes de óxido, óxidos de silício, óxidos de zircônio, óxidos de alumínio, óxidos de nióbio, óxidos de titânio, óxidos de magnésio, óxidos de zinco, óxidos de lantânio, óxidos de cério, óxidos de estanho, argila ou similares, peneiras moleculares tais como zeólitos, silicatos adequados tais como silicatos alcalinos ou silicatos alcalinos terrosos, ou misturas de dois ou mais desses óxidos são preferidas. O suporte pode ser amorfo, cristalino, ou amorfo bem como cristalino. Além disso, o suporte pode ter uma estrutura porosa ou compreender pelo menos um domínio poroso, em que a estrutura porosa ou o pelo menos um domínio poroso pode compreender microporos, mesoporos, macroporos, micro e mesoporos, micro e macroporos, meso e macroporos, ou micro, meso e macroporos. Mais preferivelmente, o suporte é um suporte inerte com relação à reação de redução de (III).

[119] Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a presente invenção, o suporte do catalisador empregado em (III) é um material inorgânico compreendendo silício, oxigênio, e pelo menos um elemento

selecionado do grupo que consiste em metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, preferivelmente metais alcalinos terrosos, e mais preferivelmente magnésio.

[120] Ainda de acordo com uma modalidade preferida adicional, o suporte compreende um silicato de metal inerte selecionado do grupo de silicatos de metal alcalino e silicatos de metal alcalino terroso, preferivelmente silicatos de metal alcalino terroso.

[121] Portanto, a presente invenção diz respeito ao processo conforme descrito anteriormente, em que o catalisador empregado em (III) compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida compreende um suporte de silicato de metal alcalino terroso.

[122] Ainda de acordo com uma modalidade preferida adicional, a presente invenção diz respeito ao processo conforme descrito anteriormente, em que o suporte de silicato alcalino terroso compreende silicato de magnésio.

[123] Mais preferivelmente, o suporte de catalisador do catalisador empregado em (III) compreende pelo menos 90 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 95 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 96 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 97 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 98 % em peso e ainda mais preferivelmente pelo menos 99 % em peso de silicato de magnésio, com base no peso total do suporte. Especialmente preferível, o suporte de catalisador consiste essencialmente em silicato de magnésio.

[124] Portanto, a presente invenção diz respeito ao processo conforme descrito anteriormente, em que no catalisador empregado em (III), o suporte é silicato de magnésio de acordo com (idealizada) a fórmula  $MgSiO_3$ .

[125] O catalisador empregado em (III) compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida compreende um suporte, conforme descrito anteriormente, preferivelmente um silicato, mais preferivelmente um silicato alcalino terroso, ainda mais preferível um silicato alcalino terroso compreendendo silicato de

magnésio, ainda mais preferivelmente silicato de magnésio.

[126] Portanto, a presente invenção diz respeito ao processo conforme descrito anteriormente, em que no catalisador empregado em (III) está um catalisador suportado, o suporte compreendendo pelo menos 90 % em peso de silicato de magnésio, preferivelmente que consiste essencialmente de silicato de magnésio.

[127] Preferivelmente, o catalisador, neste estado calcinado, tem uma superfície de BET determinada de acordo com DIN 66131 na faixa de 100 a 400 m<sup>2</sup>/g, mais preferivelmente de 150 a 400 m<sup>2</sup>/g, mais preferivelmente de 150 a 350 m<sup>2</sup>/g, mais preferivelmente de 200 a 320 m<sup>2</sup>/g e ainda mais preferivelmente de 200 a 300 m<sup>2</sup>/g. No geral, essas faixas referem-se ao catalisador fresco empregado em (III). Especialmente para reações operadas continuamente de acordo com o estágio (III) da presente invenção, observou-se que a superfície de BET do catalisador fresco de acordo com a invenção muda durante o curso da reação. Tipicamente, a superfície de BET diminui durante o curso da reação. Por exemplo, observou-se que após um período de reação de 200 horas ou mais tais como 500 horas ou mais ou 1.000 horas ou mais, a superfície de BET será abaixo de 100 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente na faixa de 10 a 70 m<sup>2</sup>/g, mais preferivelmente de 20 a 60 m<sup>2</sup>/g tais como de 30 a 50 m<sup>2</sup>/g.

[128] Surpreendentemente, observou-se que o catalisador empregado de acordo com a presente invenção tendo, como catalisador fresco, superfícies de BET nas faixas supramencionadas, apresentará excelentes características após os ditos períodos de reação de 200 horas ou mais tais como 500 horas ou mais ou 1.000 horas através de sua mudança de superfície de BET, e pode ainda mudar drasticamente durante o curso da reação. Levando em conta que é um fato bem conhecido que a superfície de BET de um catalisador tem uma influência significativa nas características catalíticas de um catalisador, isto mostra o catalisador de aptidão superior para o processo inventivo.

[129] Conseqüentemente, estas características a longo prazo vantajosas do catalisador da presente invenção tornam ainda mais possível empregar um catalisador recém-preparado ou, se desejado, um catalisador adequadamente pré-envelhecido com superfícies inferiores de BET tais como superfícies de BET em faixas inferiores supramencionadas abaixo de 100 m<sup>2</sup>/g, tais como de 10 a 70 m<sup>2</sup>/g, de 20 a 60 m<sup>2</sup>/g, ou de 30 a 50 m<sup>2</sup>/g. É adicionalmente concebível empregar, no estágio (III), um catalisador que, como catalisador recém-preparado (e calcinado) tem superfícies de BET em faixas supramencionadas inferiores abaixo de 100 m<sup>2</sup>/g, tais como de 10 a 70 m<sup>2</sup>/g, de 20 a 60 m<sup>2</sup>/g, ou de 30 a 50 m<sup>2</sup>/g.

[130] Portanto, a presente invenção também descreve o uso de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida em um suporte, em que o cobre está presente no suporte em uma quantidade de 30 a 80 % em peso com base no catalisador total e calculado como CuO para aumentando o tempo de operação a longo prazo de uma reação preferivelmente operada continuamente, em que o oxigênio contido em uma mistura compreendendo propeno e oxigênio é reduzida adicionando hidrogênio na dita mistura na presença do dito catalisador.

[131] Tempos de operação especialmente preferidos obtidos são pelo menos 200 horas, preferivelmente pelo menos 500 horas, mais preferivelmente pelo menos 1.000 horas. O termo “tempo de operação” diz respeito ao tempo durante o qual o catalisador empregado não é substituído ou submetido a um processo de regeneração.

[132] O catalisador de acordo com a presente invenção é preferivelmente empregado como moldagem. Geometrias preferidas são, por exemplo, pelota, pelota em forma de anel, esfera tal como esfera compacta ou oca, cilindro, cone, tronco, fita tal como fita em forma de estrela ou fita em forma de roda dentada. O diâmetro médio de geometrias preferidas é preferivelmente 0,5 a 10 mm, mais preferivelmente 1 a 8 mm e especialmente

preferível 3 a 6 mm.

[133] Geometrias mais preferidas são esferas e cilindros, e especialmente preferidos são cilindros. Preferivelmente, não mais que 5 % em peso dos cilindros têm um diâmetro de menos que 3 mm, e não mais que 5 % em peso dos cilindros têm um diâmetro de mais que 6 mm.

[134] Portanto, cobre na forma elementar ou em forma óxida ou em forma elementar bem como em forma óxida é preferivelmente suportado em um suporte, preferivelmente um suporte conforme descrito anteriormente, mais preferivelmente um suporte de silicato e em particular um suporte de silicato de magnésio, de maneira que a superfície de BET do catalisador calcinado final, determinada de acordo com DIN 66131, é mais preferivelmente na faixa de 200 a 300 m<sup>2</sup>/g.

[135] De acordo com uma modalidade especialmente preferida, cobre é o metal cataliticamente ativo somente no catalisador empregado em (III).

[136] Além do cobre, o catalisador empregado em (III) compreende adicionalmente pelo menos um promotor selecionado dos grupos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 (nomenclatura de IUPAC inédita) da Tabela Periódica dos Elementos. Preferivelmente, pelo menos um promotor é o selecionado do grupo que consiste em Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn e misturas de um ou mais desses elementos.

[137] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que catalisador empregado no estágio (III) do presente processo inventivo compreende cobre na forma elementar e/ou óxida e compreende adicionalmente pelo menos no promotor selecionado dos grupos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 (nomenclatura de IUPAC inédita) da Tabela Periódica dos Elementos, preferivelmente sendo suportados em um silicato, mais preferivelmente silicato de magnésio.

[138] Em geral, a quantidade de cobre na forma elementar e/ou

óxida compreendida no catalisador empregado no estágio (III) da presente invenção é 30 a 80 % em peso, preferivelmente 30 a 70 % em peso, mais preferivelmente 35 a 60 % em peso, mais preferivelmente de 40 a 50 % em peso, em cada caso com base no catalisador total e calculado como CuO, compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida e opcionalmente pelo menos um promotor, e calculado como CuO, no suporte, preferivelmente um silicato, mais preferivelmente silicato de magnésio.

[139] Se pelo menos um promotor selecionado do grupo como supramencionado estiver presente no catalisador empregado no estágio (III), a quantidade total de pelo menos um promotor conforme descrito anteriormente, é preferivelmente menos que 10 % em peso, mais preferivelmente menos que 6 % em peso, mais preferivelmente menos que 4 % em peso, em cada caso com base no catalisador total, compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida e o pelo menos um promotor, e calculado como os óxidos correspondentes.

[140] Ainda de acordo com modalidades mais preferidas, o catalisador empregado em (III), além de Cu, contém pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em Cr, Zn, e Ba.

[141] De acordo com uma modalidade preferida, o catalisador empregado no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção tem um teor de bário calculado como óxido de bário (BaO) de menos que 4 % em peso, mais preferivelmente menos que 3 % em peso, mais preferivelmente menos que 2,5 % em peso, e ainda mais preferivelmente menos que 2 % em peso, em cada caso com base no peso total do catalisador.

[142] De acordo com uma modalidade preferida, o catalisador empregado no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção tem um teor de cromo calculado como óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de menos que 4 % em peso, mais preferivelmente menos que 3 % em peso, mais preferivelmente menos que 2,5 % em peso, mais preferivelmente menos que 2

% em peso, e ainda mais preferivelmente menos que 1 % em peso, em cada caso com base no peso total do catalisador.

[143] De acordo com uma modalidade preferida, o catalisador empregado no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção tem um teor de zinco calculado como óxido de zinco (ZnO) de menos que 4 % em peso, mais preferivelmente menos que 3 % em peso, mais preferivelmente menos que 2,5 % em peso, mais preferivelmente menos que 2 % em peso, e ainda mais preferivelmente menos que 1,5 % em peso, em cada caso com base no peso total do catalisador.

[144] Ainda de acordo com uma mais modalidade preferida, o catalisador empregado no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção tem um teor de Ba, Cr e Zn, em soma e calculado como óxidos correspondentes, da maneira definida anteriormente, de menos que 8 % em peso, mais preferivelmente menos que 6 % em peso, mais preferivelmente menos que 5 % em peso, mais preferivelmente menos que 4 % em peso, mais preferivelmente 0,1 a 3 % em peso, e em particular de 1 a 3 % em peso, em cada caso com base no peso total do catalisador.

[145] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que o catalisador empregado no estágio (III) tem um teor de bário de menos que 2 % em peso, um teor de cromo de menos que 2 % em peso e um teor de zinco de não mais que 1,5 % em peso, em cada caso calculado como os óxidos correspondentes, da maneira definida anteriormente, com base no peso total do catalisador.

[146] O catalisador que é preferivelmente empregado no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção tem uma perda de atrito preferida de menos que 5 % em peso, preferivelmente menos que 4 % em peso, e mais preferivelmente menos que 3 % em peso. No contexto da presente invenção, valores de abrasão são determinados de acordo com ASTM D 4058-81.

[147] Adicionalmente, o catalisador que é preferivelmente empregado no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção tem uma resistência ao esmagamento preferida de mais que 5 N, preferivelmente mais que 6 N, e mais preferivelmente mais que 7 N. No contexto da presente invenção, a resistência ao esmagamento é determinada em um aparelho de teste Z2,5 (Zwick Company).

[148] Portanto, em um aspecto preferido da presente invenção, preferivelmente um catalisador é empregado no estágio (III) do processo conforme descrito anteriormente com uma perda de atrito preferida de menos que 3 % em peso e resistência ao esmagamento preferida de mais que 5 kg.

[149] A densidade aparente média do catalisador é preferivelmente na faixa de 0,3 a 2 g/cm<sup>3</sup>, mais preferivelmente de 0,6 a 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

[150] Os catalisadores que são usados no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção podem ser obtidos por qualquer processo para a preparação dos ditos catalisadores que é conhecida pelos versados na tecnologia.

[151] Por exemplo, os catalisadores podem ser obtidos por coprecipitação de compostos precursores da solução ou dispersão, imergindo o material do suporte em uma solução ou dispersão de compostos precursores dos metais presente no suporte, mistura seca de óxidos de metal que estão presentes no catalisador etc., preferivelmente seguido por secagem, calcinações e/ou redução.

[152] Em uma modalidade preferida, o catalisador que pode ser usado no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção, é preparado precipitando o material do suporte, por exemplo, silicato de metal alcalino terroso, preferivelmente silicato de magnésio, adicionando uma solução do metal alcalino terroso, preferivelmente uma solução de sal de magnésio, particularmente preferida uma solução de nitrato de magnésio, em uma solução de silicato de metal alcalino que é vantajosamente solução

fortemente alcalino, preferivelmente uma solução de metassilicato de sódio, as razões das soluções de sal para ser reagidas vantajosamente sendo selecionadas de maneira que o precipitado que contém metal alcalino terroso e silicato, preferivelmente magnésio e silicato, calculado como óxidos de metal alcalino terroso e silício, preferivelmente MgO e SiO<sub>2</sub>, na razão molar desejada. O precipitado obtido na reação de solução de metal alcalino terroso com solução de silicato de metal alcalino, preferivelmente solução de sal de magnésio com a solução de metassilicato de sódio, é preferivelmente raios-X amorfo.

[153] Cobre e, se desejado, componentes adicionais, particularmente zinco, cromo e/ou bário preferidos na forma de suas soluções de sal, preferivelmente na forma de suas soluções de nitrato, são em seguida adicionados na suspensão do material de suporte resultante, preferivelmente na suspensão de silicato de magnésio, vantajosamente com agitação. Um agente de precipitação pode ser medido nesta mistura antes ou após a adição desta solução de sal de metal, mas é vantajosamente introduzido simultaneamente com as soluções de sal de metal no aparelho de precipitação. Os agentes de precipitação usados são em geral soluções aquosas dos hidróxidos, carbonatos ou bicarbonatos dos metais alcalinos. O uso de soluções de carbonato de sódio ou carbonato de potássio como agentes de precipitação é particularmente preferido. Precipitação pode ser realizada à temperatura ambiente, a temperaturas elevadas ou no ponto de ebulição. Isto é vantajosamente efetuado de 30°C a 70°C.

[154] Na preparação dos catalisadores usados de acordo com a presente invenção, é também possível empregar um método em que o material do suporte, preferivelmente silicato de magnésio, e os outros componentes do catalisador são precipitados separadamente e os precipitados resultantes são misturados antes ou após secagem, mas o procedimento descrito anteriormente, em que os componentes do catalisador declarados são

precipitados no material do suporte precipitado, preferivelmente silicato de magnésio, é preferido.

[155] Na preparação de catalisadores contendo zinco com o uso de soluções de hidróxido de metal alcalino como agentes de precipitação, é certamente necessário garantir que o hidróxido de zinco precipitado não redissolva como zincato devido a adição de quantidades excessivas de hidróxido de metal alcalino. Na preparação de catalisadores contendo cromo, sais de cromo(III) solúveis em água são preferivelmente usados como materiais de partida.

[156] O precipitado quimicamente no geral impuro dos componentes do catalisador que é obtido desta maneira compreende uma mistura de hidróxidos, carbonatos, óxidos de hidrato e sais básicos fracamente solúveis dos componentes metálicos precipitados com o material do suporte, preferivelmente a mistura de silicato de magnésio, anteriormente precipitada, a composição do dito precipitado dependendo do agente de precipitação usado.

[157] Os componentes do catalisador precipitados podem ser separados de fase líquida de uma maneira convencional, por exemplo, por filtração ou centrifugação, e lavados e secos. A temperatura da secagem é em geral de 80°C a 200°C, preferivelmente de 100°C a 160°C, em particular de 110°C a 130°C. Após a secagem, o catalisador é calcinado, em geral de 200°C até 500°C. Para a preparação de moldagens de catalisador, a matéria prima do catalisador calcinado é vantajosamente completamente misturada com assistentes de moldagem, tal como grafite ou ácido esteárico, e em seguida prensado para dar as moldagens desejadas.

[158] Todas as propriedades do catalisador discutidas anteriormente, tal como superfície de BET ou similares, diz respeito ao catalisador em seu estado calcinado.

[159] Antes de eles serem usados na etapa (III) do processo da

presente invenção, os catalisadores podem ser reduzidos em uma corrente de hidrogênio em temperaturas elevadas. O hidrogênio é preferivelmente usado na forma de uma mistura de gás de hidrogênio e um gás inerte, tal como nitrogênio ou argônio. A redução do catalisador é no geral realizada a 150°C até 250°C. Na redução, os componentes metálicos redutíveis com hidrogênio são reduzidos nos metais se eles entrarem em contato com o agente de redução diretamente ou por difusão. Os catalisadores que podem ser usados de acordo com a invenção podem ser empregados como um pó ou como moldagens para a reação.

[160] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o catalisador, preparado conforme descrito anteriormente, não é submetido a um corrente de hidrogênio antes de seu uso na etapa (III).

[161] Em uma modalidade muito preferida, o catalisador que é usado no estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção, é preparado de acordo com o método revelado em EP 0 427 062 A2, preferivelmente de acordo com página 3, linhas 4 a 38, em particular de acordo com o exemplo, catalisador 2, página 4, linhas 41 a 50.

[162] De acordo com o estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção, a mistura (GII) compreendendo oxigênio obtido de (II), opcionalmente após pelo menos um estágio intermediário conforme descrito anteriormente, ser reagido com hidrogênio.

[163] Surpreendentemente, observou-se que em (III), oxigênio pode ser efetivamente removido de (GII) ajustando a razão molar hidrogênio: oxigênio nos valores que são menores que 5:1, preferivelmente menor ou igual a 4,5:1, mais preferivelmente menor ou igual a 4,0:1, mais preferivelmente menor ou igual a 3,5:1. Ainda mais preferivelmente, a razão molar hidrogênio: oxigênio é na faixa de 0,1:1 a 4,5:1, mais preferivelmente de 0,2:1 a 4,0:1, mais preferivelmente de 0,3:1 a 3,5:1.

[164] De acordo com uma modalidade da presente invenção, a razão

molar hidrogênio: oxigênio é preferivelmente de 0,4:1 a 3,0:1, mais preferivelmente de 0,5:1 a 3,0:1, mais preferivelmente de 0,6:1 a 2,0:1 e ainda mais preferivelmente de 0,7:1 a 1,5:1.

[165] De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, a razão molar hidrogênio: oxigênio é preferivelmente de 1,5:1 a 4,0:1, mais preferivelmente de 2,0:1 a 4,0:1, mais preferivelmente de 2,0:1 a 3,5:1 e ainda mais preferivelmente de 2,5:1 a 3,5:1.

[166] Portanto, observou-se que a remoção de oxigênio pode ser obtida na presença de concentrações comparativamente baixas de hidrogênio. Uma vez que oxigênio é efetivamente removido de (GII), a conversão de hidrogênio em (III) é pelo menos 30 %, mais preferivelmente pelo menos 40 %, mais preferivelmente pelo menos 50 %, mais preferivelmente pelo menos 60 % e ainda mais preferivelmente pelo menos 70 %.

[167] Conversão de oxigênio preferida da presente invenção de acordo com o estágio (III) é pelo menos 90 %, mais preferivelmente pelo menos 95 %, mais preferivelmente pelo menos 97 %, mais preferivelmente pelo menos 98 %, e ainda mais preferivelmente pelo menos 99 %.

[168] A reação de oxigênio em (GII) com hidrogênio no estágio (III) é preferivelmente realizada a uma pressão de 0,1 a 100 bar, mais preferivelmente de 0,5 a 50 bar, mais preferivelmente de 0,6 a 30 bar.

[169] Em uma escala industrial, observou-se que pressões na faixa de 10 a 100 bar são preferidas, preferivelmente de 10 a 80 bar, mais preferivelmente de 10 a 60 bar, mais preferivelmente de 10 a 40 bar, mais preferivelmente de 10 a 20 bar.

[170] A temperatura na qual a reação em (III) é realizada é preferivelmente pelo menos 100°C, mais preferivelmente pelo menos 125°C, mais preferivelmente pelo menos 150°C e mais preferivelmente pelo menos 175°C. Assim, faixas preferidas da temperatura na qual a reação em (III) é realizada são de 100 a 500°C, preferivelmente de 150 a 400°C, mais

preferivelmente de 175 a 350°C, mais preferivelmente de 175 a 300°C, e ainda mais preferivelmente de 175 a 250°C.

[171] O reator no qual o estágio (III) do processo de acordo com a presente invenção é conduzido e as respectivas condições de reação são preferivelmente selecionados de maneira que a temperatura máxima no leito catalisador seja preferivelmente abaixo de 350°C, mais preferivelmente abaixo de 300°C, ainda mais preferivelmente abaixo de 250°C. Versados na tecnologia sabem como conduzir o estágio (III) do presente processo de uma maneira a obter as temperaturas de reação desejados, mas não sabem obter temperaturas mais altas do que as mencionadas no leito catalisador. Por exemplo, a temperatura máxima no leito catalisador pode ser medida com uma pluralidade de elementos térmicos. No caso um reator de tubo ser empregado no estágio (III) do presente processo, elementos térmicos são preferivelmente colocados ao longo do eixo do leito catalisador e os elementos térmicos e/ou o poço térmico adjacente podem preferivelmente ter um diâmetro menos que um terceiro do diâmetro do reator usado.

[172] Portanto, a reação em (III) é preferivelmente realizada a uma pressão de 0,1 a 100 bar e uma temperatura de pelo menos 100°C tal como de 100 a 400°C, mais preferivelmente uma pressão de 10 a 20 bar e uma temperatura de pelo menos 175°C. De acordo com uma modalidade especialmente preferida da presente invenção, a reação em (III) é realizada a uma pressão de 10 a 80 bar e uma temperatura de 175 a 350°C, mais preferivelmente a uma pressão de 10 a 60 bar e uma temperatura de 175 a 350°C, mais preferivelmente a uma pressão de 10 a 40 bar e uma temperatura de 175 a 300°C e ainda mais preferivelmente a uma pressão de 10 a 20 bar e uma temperatura de 175 a 250°C.

[173] Como mostrado, manutenção das temperaturas nas faixas desejadas pode ser obtida por qualquer método adequado, por exemplo, por meio de dispositivo de resfriamento interno adequado ou dispositivo de

resfriamento externo adequado de dispositivo de resfriamento interno e externo adequado combinado, em que qualquer meio de resfriamento adequado ou mistura de meio de resfriamento podem ser empregados. Além disso, a diferença de temperatura entre o ponto onde um dado meio de resfriamento entra em um dispositivo de resfriamento e o ponto onde o dito meio de resfriamento deixa o dito dispositivo de resfriamento pode ser adequadamente selecionada, por exemplo, por meio de taxa de fluxo do meio de resfriamento e/ou direção de fluxo do meio de resfriamento.

[174] Observou-se surpreendentemente que as condições de reação específicas e o uso do catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida e opcionalmente pelo menos um promotor, para permitir uma conversão de propeno extremamente baixa. Preferivelmente, a conversão de propeno em propano e/ou subprodutos tais como dióxido de carbono é menos que 5 %, mais preferivelmente menos que 4 %, mais preferivelmente menos que 3 %, mais preferivelmente menos que 2 % e ainda mais preferivelmente menos que 1 %, e ainda mais preferivelmente menos que 0,5 %.

[175] Hidrogênio pode ser adicionado à mistura (GII) como hidrogênio puro ou essencialmente puro. Alternativamente, hidrogênio pode ser adicionado a (GII) como uma mistura de hidrogênio e pelo menos um outro, mais preferivelmente composto inerte. O termo "composto inerte" da maneira usada neste contexto específico diz respeito a um composto que não reage com hidrogênio no estágio (III) da presente invenção ou que reage com hidrogênio até um ponto insignificante comparado com a reação de hidrogênio com oxigênio e assim não tem essencialmente nenhuma influência na reação de acordo com (III). Exemplos de tais compostos inertes são nitrogênio, argônio, metano, etano, propano, propeno, água, ou similares. Neste contexto, é concebível que uma mistura de propeno, propano e água seja empregada que é obtida de um processo de desidrogenação de propano adequado, opcionalmente compreendendo, após a desidrogenação, pelo

menos um estágio de desenvolvimento à jusante. Mais preferivelmente, hidrogênio é adicionado a (GII) como composto puro ou essencialmente puro. No caso de uma mistura que consiste essencialmente em hidrogênio e água ser usada, o teor de água da dita mistura pode ser na faixa de 0,1 a 15 % em peso tal como de 1 a 10 % em peso ou de 5 a 10 % em peso, com base no peso total da mistura. Água pode ser empregada como vapor e/ou líquida.

[176] A reação de acordo com (III) pode ser realizada em um, dois, três ou mais reatores dois ou mais dos quais opcionalmente acoplados serialmente e/ou operados em paralelo. A mistura (GII) que é alimentada em um reator pode ser misturada com hidrogênio e/ou uma mistura compreendendo e pelo menos um outro, mais preferivelmente composto inerte, antes de ser alimentada no reator. Alternativamente e/ou adicionalmente, uma corrente de hidrogênio separada ou uma mistura de hidrogênio e pelo menos um outro, mais preferivelmente composto inerte pode ser separadamente alimentado no reator.

[177] De acordo com uma modalidade preferida do presente processo inventivo, a corrente de alimentação no reator, antes de ser alimentada no reator, é levada a uma temperatura de pelo menos 100°C, mais preferivelmente a uma temperatura de 100 a 300°C, mais preferivelmente de 150 a 300°C e ainda mais preferivelmente de 175 a 250°C.

[178] A título de exemplo, algumas das alternativas concebíveis são listadas cujo aparelho pode ser usado para a reação de acordo com o estágio (III) do processo inventivo:

[179] De acordo com uma alternativa, a reação de acordo com (III) pode ser realizada em um reator isotérmico tipo Linde em que o compartimento da carcaça é cheio com o catalisador de leito fixo conforme descrito anteriormente, e uma corrente de (GII) e hidrogênio ou o hidrogênio contendo mistura passa através do leito fixo em fluxo descendente ou modo de fluxo ascendente, mais preferivelmente em modo de fluxo descendente.

Pelo menos um agente de resfriamento é passado através das serpentinas de resfriamento dos reatores. Como agente de resfriamentos, água e/ou óleo podem ser usados. Se água for usada como agente de resfriamento, ela pode ser usada para a geração de vapor subsequentemente após passar através dos espirais.

[180] De acordo com uma outra alternativa, a reação de acordo com (III) pode ser realizada em um trocador de calor operado com ar como meio de resfriamento em que configurações verticais ou horizontais são concebíveis onde o ar de resfriamento é tanto tirado do aparelho quanto prensado no aparelho (vide figuras 1 a 4). De acordo com esta modalidade, os tubos são cheios com catalisador, e o resfriamento é realizado por meio do compartimento externo.

[181] De acordo com uma outra alternativa, a reação de acordo com (III) pode ser realizada em um reator de eixo do leito fixo adiabático com retromistura sem resfriamento direto da mistura da reação (vide figura 5). De acordo com esta modalidade, a alimentação é misturada com pelo menos uma porção da corrente do produto antes de ser alimentada no reator de uma maneira tal que o aumento da temperatura adiabática é abaixo de um valor crítico selecionado, por exemplo, no máximo 100°C, preferivelmente no máximo 90°C, mais preferivelmente no máximo 80°C e ainda mais preferivelmente no máximo 70°C.

[182] De acordo ainda com uma outra alternativa, a reação de acordo com (III) pode ser realizada em um reator de feixe de tubo. Até o ponto em que reatores de feixe tubulares estão envolvidos, projetos de reator concebíveis são descritos, por exemplo, em DE 202 19 277 U1, DE 202 19 278 U1, ou DE 202 19 279 U1.

[183] Dependendo das necessidades específicas do processo inventivo, pelo menos dois dos aparelhos supradescritos podem ser adequadamente combinados. É possível combinar pelo menos dois reatores de

eixo tais como dois ou três ou mais reatores de eixo ou combinar pelo menos dois trocadores de calor tais como dois ou três ou mais trocadores de calor ou combinar pelo menos dois reatores isotérmicos tipo Linde, tais como dois ou três ou mais reatores isotérmicos tipo Linde. Se necessário, é também possível combinar pelo menos um reator de eixo com pelo menos um trocador de calor ou combinar pelo menos um reator de eixo com pelo menos um reator isotérmico tipo Linde, ou combinar pelo menos um trocador de calor com pelo menos um reator isotérmico tipo Linde. Se dois ou mais aparelhos são combinados, é possível acoplar pelo menos dois dos aparelhos serialmente e/ou pelo menos dois dos aparelhos em paralelo. Se dois ou mais aparelhos são serialmente acoplados e pelo menos dois dos aparelhos são principalmente diferentes um do outro, o tipo de reator no qual (GII) é alimentado subsequentemente após o estágio (III) pode ser livremente selecionado. Se, por exemplo, um reator de eixo for serialmente acoplado com um trocador de calor, (GII) pode ser alimentado no primeiro reator de eixo, a corrente do produto de que em seguida ser pelo menos parcialmente alimentada no calor trocador. É também possível alimentar (GII) primeiro no trocador de calor, a corrente do produto em seguida sendo pelo menos parcialmente alimentada no reator de eixo. Se, por exemplo, um reator de eixo for acoplado serialmente com um reator tipo Linde, (GII) pode ser alimentado no reator de eixo primeiro, cuja corrente do produto é em seguida alimentada pelo menos parcialmente no reator tipo Linde. É também possível alimentar (GII) no primeiro reator tipo Linde, a corrente do produto em seguida sendo pelo menos parcialmente alimentada no reator de eixo. Se, por exemplo, um reator tipo Linde for serialmente acoplado com um trocador de calor, (GII) pode ser alimentado no primeiro reator tipo Linde, cuja corrente do produto é em seguida alimentada pelo menos parcialmente no trocador de calor. É também possível alimentar (GII) primeiro no trocador de calor, a corrente do produto em seguida sendo alimentada pelo menos parcialmente no reator tipo

Linde.

[184] De acordo com uma outra alternativa, mistura (GII) é alimentada em uma cascata de pelo menos dois reatores de eixo de leitos fixos serialmente acoplados tais como dois, três, quatro ou mais reatores de eixo de leitos fixos serialmente acoplados, mais preferivelmente dois ou três reatores de eixo de leitos fixos serialmente acoplados e especialmente preferível três reatores de eixo de leitos fixos serialmente acoplados (vide figura 7).

[185] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que em (III), redução do oxigênio é realizada em pelo menos dois reatores serialmente acoplados, preferivelmente reatores de eixo, mais preferivelmente reatores de eixo de leito fixo, ainda mais preferivelmente dois ou três reatores de eixo de leito fixo e especialmente preferível três reatores de eixo de leito fixo.

[186] De acordo com uma alternativa, pelo menos dois reatores de eixo são equipados com um dispositivo resfriamento externo ou interno. De acordo com uma outra alternativa, que é preferida, pelo menos um dos reatores de eixo, preferivelmente todos os reatores de eixo são projetados como reatores adiabáticos. Como para esta modalidade preferida, é ainda mais preferido que pelo menos uma corrente do produto que deixa um dado reator é resfriada após ter deixado o reator. Ainda mais preferivelmente, cada corrente do produto que deixa um dado reator é resfriado antes de ser alimentada no reator seguinte e/ou sendo alimentada para um estágio adicional do processo inventivo.

[187] O resfriamento de uma corrente pode ser realizado de acordo com qualquer método adequado. Especialmente preferido é resfriamento por meio de pelo menos um trocador de calor. Alternativamente e/ou adicionalmente, uma corrente que deve ser alimentada em um dado reator pode ser resfriada ou levada até uma temperatura desejada antes de ser alimentada no reator pela adição de uma corrente adicional tal como

especialmente preferível uma corrente compreendendo hidrogênio.

[188] Portanto de acordo com esta modalidade da presente invenção, a mistura (GII) que deixa o estágio (II) do processo inventivo é aquecida até uma temperatura de 100 a 300°C, mais preferivelmente de 150 a 300°C e ainda mais preferivelmente de 150 a 250°C antes de ser alimentada no primeiro reator da cascata de pelo menos dois reatores de eixo de leitos fixos serialmente acoplados. Antes de ser alimentada no dito primeiro reator, uma corrente compreendendo hidrogênio, preferivelmente uma corrente que consiste essencialmente em hidrogênio, é adicionada a (GII).

[189] Mais preferivelmente, a quantidade de hidrogênio adicionada é ajustada de maneira que a razão molar de hidrogênio: oxigênio seja menor que 5, preferivelmente menor ou igual a 4,5, mais preferivelmente menor ou igual a 4,0, mais preferivelmente menor ou igual a 3,5, mais preferivelmente menor ou igual a 3,0. Ainda mais preferivelmente, a razão molar hidrogênio: oxigênio é na faixa de 0,1:1 a 4,5:1, mais preferivelmente de 0,2:1 a 4,0:1, mais preferivelmente de 0,3:1 a 3,5:1, mais preferivelmente de 0,4:1 a 3,0:1, mais preferivelmente de 0,5:1 a 3,0:1, mais preferivelmente de 0,6:1 a 2,0:1 e ainda mais preferivelmente de 0,7:1 a 1,5:1.

[190] A pressão e temperatura da reação no primeiro reator são preferivelmente ajustadas de maneira que a maior temperatura adiabática no primeiro reator não excede 100°C, preferivelmente 90°C, mais preferivelmente 80°C e ainda mais preferivelmente 70°C. Mais preferivelmente, a pressão na qual a reação no primeiro reator é realizada, é na faixa de 10 a 100 bar, mais preferivelmente de 10 a 80 bar, mais preferivelmente de 10 a 60 bar, mais preferivelmente de 10 a 40 bar, e ainda mais preferivelmente de 10 a 20 bar.

[191] A corrente do produto que deixa o primeiro reator é em seguida alimentada no segundo reator da cascata. Antes de ser alimentada no segundo reator, a corrente do produto é preferivelmente levada até uma

temperatura de 100 a 300°C, mais preferivelmente de 150 a 300°C e ainda mais preferivelmente de 150 a 250°C. Se necessário, uma corrente compreendendo hidrogênio, preferivelmente uma corrente que consiste essencialmente em hidrogênio, é adicionada na corrente do produto que deixa o primeiro reator. Mais preferivelmente, a quantidade de hidrogênio adicionada é ajustada de maneira que a razão molar de hidrogênio: oxigênio seja menor que 5, preferivelmente menor ou igual a 4,5, mais preferivelmente menor ou igual a 4,0, mais preferivelmente menor ou igual a 3,5, mais preferivelmente menor ou igual a 3. Ainda mais preferivelmente, a razão molar hidrogênio: oxigênio é na faixa de 0,1:1 a 4,5:1, mais preferivelmente de 0,2:1 a 4,0:1, mais preferivelmente de 0,3:1 a 3,5:1, mais preferivelmente de 0,4:1 a 3,0:1, mais preferivelmente de 0,5:1 a 3,0:1, mais preferivelmente de 0,6:1 a 2,0:1 e ainda mais preferivelmente de 0,7:1 a 1,5:1. Assim, se a corrente do produto que deixa o primeiro reator compreender uma quantidade de hidrogênio nas faixas preferidas, não é necessário adicionar uma corrente adicional compreendendo hidrogênio.

[192] A pressão e temperatura da reação no segundo reator são preferivelmente ajustadas de maneira que a maior temperatura adiabática no segundo reator não excede 100°C, preferivelmente 90°C, mais preferivelmente 80°C e ainda mais preferivelmente 70°C. Mais preferivelmente, a pressão na qual a reação no segundo reator é realizada, é na faixa de 10 a 100 bar, mais preferivelmente de 10 a 80 bar, mais preferivelmente de 10 a 60 bar, mais preferivelmente de 10 a 40 bar, e ainda mais preferivelmente de 10 a 20 bar.

[193] De acordo com a quantidade de oxigênio desejada a ser removida de (GII) no estágio (III) do processo inventivo, pode ser necessário alimentar a corrente do produto que deixa o segundo reator da cascata em pelo menos um reator adicional. Preferivelmente, a cascata compreende três ou quatro reatores serialmente acoplados, mais preferivelmente três reatores

serialmente acoplados.

[194] Assim, a corrente do produto que deixa o segundo reator é em seguida alimentada em um terceiro do reator da cascata. Antes de ser alimentada no terceiro de reator, a corrente do produto é preferivelmente levada a uma temperatura de 100 a 300°C, mais preferivelmente de 150 a 300°C e ainda mais preferivelmente de 150 a 250°C. Se necessário, uma corrente compreendendo hidrogênio, preferivelmente uma corrente que consiste essencialmente em hidrogênio, é adicionada na corrente do produto que deixa o segundo reator. Mais preferivelmente, a quantidade de hidrogênio adicionada é ajustada de maneira que a razão molar de hidrogênio: oxigênio seja menor que 5, preferivelmente menor ou igual a 4,5, mais preferivelmente menor ou igual a 4,0, mais preferivelmente menor ou igual a 3,5, mais preferivelmente menor ou igual a 3. Ainda mais preferivelmente, a razão molar hidrogênio: oxigênio é na faixa de 0,1:1 a 4,5:1, mais preferivelmente de 0,2:1 a 4,0:1, mais preferivelmente de 0,3:1 a 3,5:1, mais preferivelmente de 0,4:1 a 3,0:1, mais preferivelmente de 0,5:1 a 3,0:1, mais preferivelmente de 0,6:1 a 2,0:1 e ainda mais preferivelmente de 0,7:1 a 1,5:1. Assim, se a corrente do produto que deixa o segundo reator compreende uma quantidade de hidrogênio nas faixas preferidas, não é necessário adicionar uma corrente adicional compreendendo hidrogênio.

[195] A pressão e temperatura da reação no terceiro reator são preferivelmente ajustadas de maneira que a maior temperatura adiabática no segundo reator não excede 100°C, preferivelmente 90°C, mais preferivelmente 80°C e ainda mais preferivelmente 70°C. Mais preferivelmente, a pressão na qual a reação no terceiro reator é realizada, é na faixa de 10 a 100 bar, mais preferivelmente de 10 a 80 bar, mais preferivelmente de 10 a 60 bar, mais preferivelmente de 10 a 40 bar, e ainda mais preferivelmente de 20 a 40 bar.

[196] De acordo com uma alternativa preferida, mistura de (GII) é

alimentada em um reator único, mais preferivelmente um reator de tubo único, mais preferivelmente um reator multitubular único e mais preferivelmente um reator multitubular de leito fixo único. Ainda mais preferivelmente, o reator multitubular de leito fixo único é equipado com dispositivo de resfriamento adequado de maneira a remover pelo menos parcialmente o calor resultante da reação no reator. Mais preferivelmente pelo menos 65 % de a reação calor é removido. Ainda mais preferivelmente, de 65 a 95 %, mais preferivelmente de 70 a 90 % e ainda mais preferivelmente de 75 a 85 % do calor da reação são removidos. Assim, observou-se surpreendentemente que é suficiente remover somente uma porção do calor da reação, mais preferivelmente de 75 a 85 % do calor da reação. Todos agentes de resfriamento adequados podem ser empregados. Especialmente preferidos são óleos, alcoóis, sais líquidos ou água, tais como água de rio, água salobra e/ou água do mar, que podem em cada caso, por exemplo, preferivelmente ser tirados de um rio e/ou lago e/ou mar próximos à usina química em que o reator da invenção e o processo da invenção são usados e, após qualquer remoção de material suspenso adequado necessário por filtração e/ou sedimentação, ser usado diretamente sem tratamento adicional com propósitos de resfriamento, com óleos sendo especialmente preferidos.

[197] No caso de reator único supramencionado ser usado, razões molares hidrogênio: oxigênio na alimentação são preferidas que são preferivelmente na faixa de 1,5:1 a 4,0:1, mais preferivelmente de 2,0:1 a 4,0:1, mais preferivelmente de 2,0:1 a 3,5:1 e ainda mais preferivelmente de 2,5:1 a 3,5:1.

[198] No caso de reator único supramencionado ser usado, nenhuma cascata de reator e nenhum resfriamento intermediário são necessários. Surpreendentemente, observou-se que a remoção efetiva de oxigênio pode ser obtida usando um reator único, mais preferivelmente um reator multitubular de leito fixo, em baixas razões molares hidrogênio: oxigênio, mais

preferivelmente de 2,5:1 a 3,5:1, por meio do qual somente uma porção de calor da reação, mais preferivelmente de 75 a 85 %, tem de ser removida em temperaturas comparativamente baixas, mais preferivelmente de 200 a 300°C, e pressões comparativamente baixas, mais preferivelmente de 10 a 20 bar.

[199] No geral, é possível usar dois ou mais reatores em paralelo. Pelo menos dois reatores em paralelo mais preferivelmente permitem um processo contínuo se o catalisador em um primeiro reator foi desativado até um ponto indesejado. Neste caso, a reação é interrompida neste reator e continuada em pelo menos um segundo reator dos reatores paralelos em que a reação é realizada da mesma maneira como no primeiro reator. Nesse ínterim, o catalisador desativado do primeiro reator é adequadamente regenerado dentro ou fora do primeiro reator.

[200] Esta possibilidade de usar pelo menos um reator que é conectado em paralelo com um dado reator pode ser também aplicada a cada reator das outras alternativas supradescritas. Como para cascata de reator supradescrita, por exemplo, pelo menos um dos reatores acoplados em série pode ter pelo menos uma contraparte paralela.

[201] Portanto de acordo com esta modalidade da presente invenção em que um reator único, mais preferivelmente um reator de tubo único, mais preferivelmente um reator de tubo de leito fixo único e mais preferivelmente um reator multitubular de leito fixo único (ou feixe de tubo) é empregado, a mistura (GII) que deixa o estágio (II) do processo inventivo é aquecida até uma temperatura de 100 a 300°C, mais preferivelmente de 150 a 300°C e ainda mais preferivelmente de 150 a 250°C. Antes de ser alimentada no dito primeiro reator, uma corrente compreendendo hidrogênio, preferivelmente uma corrente que consiste essencialmente em hidrogênio, é adicionada a (GII). Adicionalmente, tais reatores de feixe tubulares são preferivelmente reatores carcaça e tubo compreendendo uma pluralidade de tubos tais como de 5 a 100, preferivelmente de 100 a 800, mais preferivelmente de 400 a 600

tubos, e compreendendo adicionalmente a dita carcaça que é preferivelmente e camisa térmica. Preferivelmente, pelo menos um meio de transferência de calor adequado é passado através da carcaça-e reator de tubo, preferivelmente através da camisa térmica, permitindo assim ajustar a temperatura nos tubos para um ou mais valores desejados, tanto por aquecimento, tal como aquecer os tubos contendo o catalisador antes da mistura da reação ser passada através dos tubos, quanto por resfriamento, tal como resfriamento quando a mistura da reação flui através dos tubos e a reação ocorrer. Mais preferivelmente, uma carcaça e reator de tubo usada de acordo com a presente invenção é instalada de maneira tal que os tubos estejam em uma posição vertical. No geral, é possível passar a mistura da reação em modo de fluxo ascendente ou em modo de fluxo descendente através dos tubos. Mais preferivelmente, a mistura da reação é passada através dos tubos em modo de fluxo descendente. Tipicamente, tal reação de hidrogenação em que reatores de feixe tubulares são usados é conduzida em modo contínuo.

[202] Portanto, a presente invenção também diz respeito ao processo da maneira descrita anteriormente em que a reação no estágio (III) é uma reação contínua, e em que a reação é realizada em pelo menos um, preferivelmente de forma exata um reator de feixe de tubo compreendendo de 400 a 600 tubos e uma camisa térmica, e em que o pelo menos um reator é operado em modo de fluxo descendente.

[203] Observou-se surpreendentemente que a presença de metanol, preferivelmente em pequenas quantidades, sendo um composto intrínseco do sistema, aumenta a conversão de oxigênio por formação de dióxido de carbono. Assim, a corrente do produto que deixa o último reator da cascata, preferivelmente o quarto ou terceiro ou segundo reator, mais preferivelmente o quarto ou terceiro reator, ainda mais preferivelmente o terceiro reator, ou que deixa o reator único, tem um teor de oxigênio de no máximo 800 ppm, tal como 500 ppm, no máximo 400 ppm, no máximo 300 ppm, ou no máximo

200 ppm.

[204] A corrente do produto que deixa o último reator da cascata ou o reator único pode compreender adicionalmente água. Se presente, água é preferivelmente compreendida em uma quantidade no máximo de 10 % em peso, preferivelmente no máximo 7 % em peso e ainda mais preferivelmente no máximo 5 % em peso, com base em cada caso no peso da corrente do produto. Neste caso, prefere-se que a corrente do produto que deixa o último reator da cascata ou o reator único seja submetida a resfriamento, de maneira que pelo menos uma porção da água seja condensada e assim separada de corrente do produto. Após condensação de pelo menos uma porção da água, a corrente tem um teor de água preferido de no máximo 0,5 % em peso, mais preferivelmente de no máximo 0,4 % em peso.

[205] A corrente do produto opcionalmente resfriada, da qual água pode ter sido separada, é em seguida obtida como mistura (GIII) no processo inventivo.

[206] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que a mistura (GIII) resultante de (III) tem um teor de oxigênio de não mais que 800 ppm. De acordo com uma outra modalidade preferida, (GIII) tem um teor de oxigênio de no máximo 150 ppm.

[207] Observou-se surpreendentemente que, até o ponto em que as composições específicas estão envolvidas que resultam das reações de epoxidação de propeno e que são submetidas ao estágio (III) do processo de acordo com a invenção, o uso do catalisador específico permite reação estável no estágio (III) por um período de pelo menos 100 horas, preferivelmente pelo menos 150 horas, e ainda mais preferivelmente pelo menos 200 horas. O termo “estável” da maneira usada neste contexto refere-se a um processo contínuo em que o teor de oxigênio da mistura (GIII) obtido de (III) não é acima do valor preferido de 800 ppm ou 150 ppm sobre o período total.

[208] Também, observou-se surpreendentemente que a energia compreendida no efluente, isto é, a corrente do produto obtida do último reator da cascata, preferivelmente o segundo, o terceiro, ou o quarto reator, mais preferivelmente o terceiro ou quarto reator, e ainda mais preferivelmente o terceiro reator, ou a corrente do produto obtida de reator único, pode ser efetivamente usada para levar a mistura (GII) pelo menos parcialmente até a temperatura desejada de 100 a 300°C, mais preferivelmente de 150 a 300°C e ainda mais preferivelmente de 150 a 250°C, antes da alimentação no primeiro reator.

[209] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um método integrado de calor eficiente em que a corrente do produto obtida de (III) é efetivamente usada para levar a corrente de alimentação de (III) para uma temperatura preferida usada para conduzir a reação em (III).

[210] Assim, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que a mistura que deixa o último dos reatores serialmente acoplados é pelo menos parcialmente usado para aquecer pelo menos parcialmente a mistura (GII) para uma temperatura na faixa de 150 a 250°C.

[211] Consequentemente, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, em que a mistura que deixa o reator único é usada pelo menos parcialmente para aquecer pelo menos parcialmente a mistura (GII) para uma temperatura na faixa de 150 a 250°C.

[212] No caso de o processo da presente invenção ser iniciado, a mistura (GII) pode ser aquecida na temperatura preferida por um trocador de calor do suporte, por exemplo, um trocador de calor elétrico, que não é mais necessário uma vez que o processo conduzido mais preferivelmente de forma contínua é corrido e um trocador de calor usado para levar (GII) para a temperatura preferida é acionado pela corrente do produto obtida de (III).

[213] Portanto de acordo com uma modalidade preferida da presente

invenção, a mistura líquida ou gasosa, mais preferivelmente gasosa (GIII) obtida de (III) compreende de 70 a 95 % em peso, mais preferivelmente de 75 a 95 % em peso e ainda mais preferivelmente de 85 a 95 % em peso de propeno, de 1 a 20 % em peso, mais preferivelmente de 2 a 15 % em peso e ainda mais preferivelmente de 5 a 15 % em peso de propano, e de no máximo 800 ppm, tal como no máximo 400 ppm, ou no máximo 300 ppm, ou no máximo 200 ppm, ou no máximo 150 ppm de oxigênio.

[214] A carga do catalisador no estágio (III) é preferivelmente na faixa de 10 a 1.000  $\text{g}(\text{O}_2)/(\text{kg}(\text{catalisador})\cdot\text{h})$ , mais preferivelmente de 50 a 750  $\text{g}(\text{O}_2)/(\text{kg}(\text{catalisador})\cdot\text{h})$  e ainda mais preferivelmente de 50 a 500  $\text{g}(\text{O}_2)/(\text{kg}(\text{catalisador})\cdot\text{h})$ .

[215] No caso de o catalisador usado para a reação no estágio (III) ser desativado, ele pode ser substituído por catalisador recém-preparado. Preferivelmente, o catalisador desativado é adequadamente regenerado. Além disso, é possível regenerar uma porção do catalisador desativado e substituir a porção restante por catalisador recém-preparado. Se a reação do estágio (III) for realizada continuamente, que é preferida, a reação é interrompida no reator, uma vez que o catalisador é desativado e sem ou essencialmente sem interrupção continuada em pelo menos um reator paralelo. Se o catalisador for usado em modo de suspensão, o catalisador desativado é adequadamente separado e adequadamente regenerado. Se o catalisador for usado em modo de leito fixo, ele pode ser adequadamente separado e regenerado fora do reator em um aparelho adequado. Embora todas as técnicas de regeneração adequadas sejam possíveis para reativar um catalisador desativado até um ponto desejado, preferivelmente até um ponto como esse seu desempenho é quase ou completamente restaurado comparado com o catalisador recém-preparado, o processo de regeneração seguinte é empregado que compreende pelo menos um dos seguintes estágios, mais preferivelmente todos dos seguintes estágios (aa) a (cc), e que consiste essencialmente em todos dos

seguintes estágios (aa) a (cc).

(aa) Purgar o reator ou o aparelho que contém o catalisador desativado com um gás inerte adequado, preferivelmente nitrogênio, por um tempo suficiente para remover propeno de forma essencial completamente do reator, preferivelmente por um tempo na faixa de 0,1 a 48 horas, mais preferivelmente de 1 a 10 horas e mais preferivelmente de 1 a 5 horas. No início da purga do reator, o reator pode ter a temperatura na qual a reação ocorreu nele. Alternativamente, o reator pode ser resfriado ou aquecido até uma temperatura desejada antes da purga.

(bb) Tratar o catalisador com uma mistura de gás compreendendo oxigênio, mais preferivelmente com uma mistura de gás que consiste essencialmente em oxigênio e em pelo menos um gás inerte tais como nitrogênio e/ou dióxido de carbono. Preferivelmente, o teor de oxigênio da mistura de gás é de 0,1 a 30 % em volume. Preferivelmente, o tratamento com a mistura de gás compreendendo oxigênio é realizado por um tempo na faixa de 0,2 a 72 horas, mais preferivelmente de 1,3 a 60 horas, mais preferivelmente de 2,4 a 52 horas. É ainda mais preferido para

(aaa) tratar primeiro o catalisador desativado com uma mistura de gás que consiste essencialmente em oxigênio e pelo menos um gás inerte por um tempo de 0,1 a 24 horas, mais preferivelmente de 0,3 a 20 horas, mais preferivelmente de 0,4 a 16 horas e ainda mais preferivelmente de 0,5 a 12 horas, em que o teor de oxigênio da mistura de gás é preferivelmente na faixa de 0,1 a 5, mais preferivelmente de 0,3 a 5 e ainda mais preferivelmente na faixa de 0,5 a 5 % em volume tal como cerca de 0,5, 1, 2, 3, 4, ou 5 % em volume, e

(bbb) tratar o tal catalisador tratado com uma mistura de gás que consiste essencialmente em oxigênio e pelo menos um gás inerte por um tempo de 0,1 a 48 horas, mais preferivelmente de 1 a 40 horas e mais preferivelmente de 2 a 36 horas, em que o teor de oxigênio da mistura de gás

é maior comparado com o teor da mistura de gás usado em (aaa), em que este teor é preferivelmente na faixa de mais que 5 a 30, mais preferivelmente de 6 a 30, mais preferivelmente de 10 a 30 e ainda mais preferivelmente na faixa de 10 a 25 % em volume tal como cerca de 10, 15, 17,5, 20, 22,5 ou 25 % em volume.

(cc) Purgar o reator com um gás inerte ou uma mistura de pelo menos dois gases inertes. Um gás inerte preferido é nitrogênio. Estágio (cc) é mais preferivelmente realizado após o estágio (bb) para remover pelo menos uma porção, mais preferivelmente de forma essencial todo o oxigênio de reator.

[216] No caso de a temperatura em um dado estágio de regeneração e/ou entre dois estágios de regeneração ter de ser mudada, a temperatura pode ser aumentada ou diminuída continuamente ou em etapas ou continuamente e em etapas em que os respectivos aumentos de temperatura podem ser adequadamente selecionados. No geral, aumentos de temperatura de 0,01 a 20°C/minutos são usados.

[217] Se pelo menos dois dos estágios de regeneração supradescritos forem realizados, prefere-se que eles sejam realizados na dada ordem.

[218] Ainda mais preferivelmente, o processo de regeneração compreende pelo menos (aa) em que, ainda mais preferido, o gás de purga consiste essencialmente em nitrogênio.

[219] Ainda mais preferivelmente, o processo de regeneração compreende pelo menos (aa) em que o gás de purga consiste essencialmente em nitrogênio, (bb) em que ainda mais preferido (aaa) e (bbb) são realizados e em que em (aaa) uma mistura de gás que consiste essencialmente em oxigênio e pelo menos um gás inerte com um teor de oxigênio de 2 a 5 % em volume e em (bbb) uma mistura de gás que consiste essencialmente em oxigênio e pelo menos um gás inerte com um teor de oxigênio de mais que 5 a 20 % em volume são empregados.

[220] Ainda mais preferivelmente, o processo de regeneração consiste essencialmente em (aa) em que o gás de purga consiste essencialmente em nitrogênio, (bb) em que ainda mais preferidos, (aaa) e (bbb) são realizados e em que em (aaa) uma mistura de gás que consiste essencialmente em oxigênio e pelo menos um gás inerte com um teor de oxigênio de 2 a 5 % em volume e em (bbb) uma mistura de gás que consiste essencialmente em oxigênio e pelo menos um gás inerte com um teor de oxigênio de mais que 5 a 20 % em volume são empregados, (cc) em que o gás de purga consiste essencialmente em nitrogênio, e (dd) em que, ainda mais preferido, o gás de redução consiste essencialmente em hidrogênio.

[221] Observou-se surpreendentemente que, no estágio (III) do processo inventivo, somente uma quantidade muito pequena de dióxido de carbono é formada. Assim, as misturas obtidas do estágio (III) preferivelmente compreendem no máximo 2,0 % em peso, mais preferivelmente no máximo 1,9 % em peso e ainda mais preferivelmente no máximo 1,8 % em peso de dióxido de carbono no caso de a mistura (GII) alimentada no estágio (II) compreender cerca de 0,1 % em peso de dióxido de carbono.

[222] Adicionalmente, observou-se que, por exemplo, o estágio (III) do presente processo inventivo pode ser também aplicado a um processo onde o oxigênio tem de ser efetivamente removido das misturas de gás compreendendo pelo menos uma olefina que é diferente de propeno e oxigênio. Tais misturas de gás podem ser, por exemplo, misturas compreendendo eteno e oxigênio e resultam de processo de epoxidação de eteno com oxigênio ou um composto de distribuição de oxigênio. Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo para remover oxigênio de uma mistura de gás compreendendo oxigênio e uma olefina, preferivelmente eteno, submetendo esta mistura a um estágio de desenvolvimento em que o oxigênio compreendido nesta mistura é pelo

menos parcialmente reduzida por reação com hidrogênio na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida e opcionalmente pelo menos um promotor selecionado do grupo supramencionada, suportado em um suporte adequado, preferivelmente em silicato de magnésio. As quantidades de cobre e de pelo menos um promotor são descritos anteriormente. Se necessário, também outros estágios do processo da presente invenção podem ser aplicados ou ser adaptados nessas misturas de gás.

#### Estágio (IV)

[223] A mistura (GIII) obtida do estágio (III) do processo inventivo pode ser adicionalmente desenvolvida e/ou usada com a corrente de alimentação para um processo químico adequado. Preferivelmente, (GIII) é desenvolvido, em que ainda mais preferivelmente, propeno é separado de (GIII). O propeno separado pode ser usado, por exemplo, como corrente de alimentação para um adequado processo. Mais preferivelmente, o propeno separado de (GIII) é re-introduzido como a corrente de alimentação no estágio (I) do processo inventivo.

[224] Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo conforme descrito anteriormente, o processo compreendendo adicionalmente:

(IV) separar propeno da mistura (GIII) resultante de (III) e re-introduzir o propeno separado em (I).

[225] A separação em (IV) pode ser realizada de acordo com qualquer método adequado. Preferivelmente, propeno é separado em (IV) de (GIII) por destilação usando pelo menos uma coluna de destilação. Mais preferivelmente, uma coluna de destilação é usada.

[226] A destilação em (IV) é preferivelmente realizada a uma pressão na faixa de 16 a 35 bar, mais preferivelmente de 20 a 35 bar e ainda mais preferivelmente de 20 a 30 bar, a pressão sendo medida no topo da

coluna, usando uma coluna de destilação preferivelmente tendo de 20 a 200, mais preferivelmente de 50 a 150 e ainda mais preferivelmente de 70 a 120 estágios teóricos. Propeno é mais preferivelmente obtido em uma saída lateral da coluna.

[227] A corrente de propeno obtida de (IV), mais preferivelmente de coluna de destilação usada em (IV), compreende pelo menos 95 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 96 % em peso propeno, com base no peso total da corrente. Adicionalmente, a corrente de propeno obtida de (IV) pode compreender até 5 % em peso, preferivelmente até 4 % em peso propano. No caso (GIII) contém água e opcionalmente metanol, estes compostos são compreendidos na corrente de propeno obtida de (IV) em quantidades bem abaixo de 1 % em peso.

[228] Mais preferivelmente, a corrente de propeno obtida de (IV) compreende no máximo 50 ppm, mais preferivelmente no máximo 40 ppm, mais preferivelmente no máximo 30 ppm, mais preferivelmente no máximo 20 ppm e ainda mais preferivelmente no máximo 10 ppm de oxigênio. Ainda mais preferivelmente, nenhum traço de oxigênio pode ser detectado na corrente de propeno separada de (GIII). Uma vez que esta corrente de propeno é preferivelmente reciclada como corrente de alimentação no estágio (I) do processo inventivo, a presente invenção diz respeito a um processo integrado em que propeno é reciclado e, simultaneamente, a concentração de oxigênio da mistura da reação em (I) é efetivamente impedida de aumentar removendo substancialmente o oxigênio da corrente de reciclagem de propeno.

[229] Junto com o método de integração de calor descrito anteriormente com relação ao estágio (III), a presente invenção assim provê um processo altamente integrado, em termos de integração de calor bem como em termos de reciclagem do composto.

[230] De acordo com uma modalidade preferida da presente

invenção, um processo para produzir óxido de propileno é provido, o processo compreendendo

(I) reagir propeno com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador para dar uma mistura (GI) compreendendo de 8 a 13 % em peso de óxido de propileno, de 2 a 7 % em peso de propeno não reagido, de 0,01 a 1 % em peso de propano, e de 0,02 a 0,5 % em peso de oxigênio;

(II) separar óxido de propileno da mistura (GI) para dar uma mistura (GII), opcionalmente após um estágio intermediário, compreendendo de 85 a 90 % em peso de propeno, de 5 a 10 % em peso de propano, e de 3 a 5 % em peso de oxigênio, em cada caso com base no peso total da mistura (GII);

(III) reduzir o oxigênio compreendido na mistura (GII) pelo menos parcialmente pela adição e reação com hidrogênio na mistura (GII) na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida e pelo menos um promotor suportado no silicato de magnésio, o catalisador tendo uma superfície de BET determinada de acordo com DIN 66131 de 20 a 300 m<sup>2</sup>/g, e um teor de cobre de 40 a 50 % em peso, com base no peso de catalisador total, mistura (GIII) com um teor de oxigênio preferido de 800 ppm no máximo;

(IV) separar propeno da mistura (GIII) resultante de (III) e re-introduzir o propeno separado, com um teor de oxigênio preferido de 10 ppm no máximo, em (I),

em que em (III), a reação de redução é realizada a uma temperatura de preferivelmente 175 a 250°C e a uma pressão na faixa de 10 a 20 bar, e em que em (III), o hidrogênio é adicionado em uma quantidade de maneira que a razão molar de hidrogênio para oxigênio seja na faixa de 0,3:1 a 3,5:1.

[231] Embora não preferidas, também misturas compreendendo propeno e oxigênio podem ser introduzidas no estágio inventivo (III) do

presente processo, cujas misturas são obtidas de um processo para a epoxidação de propeno que compreende pelo menos um dos seguintes estágios:

(a) Propeno é reagido com peróxido de hidrogênio em um reator de feixe de tubo de leito fixo. Como catalisador, preferivelmente um catalisador TS-1 é empregado, e metanol é preferivelmente usado como solvente. A solução de peróxido de hidrogênio é preferivelmente uma solução aquosa e obtida de um processo de antraquinona e tem uma concentração de cerca de 40 % em peso com relação ao peróxido de hidrogênio. Antes do uso, a solução de peróxido de hidrogênio pode ser ajustada a um pH de cerca de 4,5, por exemplo, com amônia. Preferivelmente, o reator é configurado para modo de fluxo descendente. A mistura da reação pode estar presente como duas fases líquidas, uma que é rica em propileno, a outra rica em água. Além disso, o reator pode ser operado de maneira tal que o catalisador seja mantido em estado de leito de gotejamento.

(b) Após deixar o reator, a mistura da reação é alimentada em uma torre relâmpago ou pré-evaporador. Preferivelmente, o pré-evaporador tem um máximo de 5 estágios teóricos. O pré-evaporador pode ser configurado de maneira que pelo menos 99 % do óxido de propileno compreendido na alimentação obtida de (a) vá para o topo e pelo menos 99 % da água compreendida na alimentação obtida de (a) deixem o pré-evaporador através do fundo.

(c) Então o produto gasoso obtido de topo em (b) é alimentado em um condensador parcial. O produto condensado compreende, por exemplo, óxido de propileno, metanol e opcionalmente propeno. O produto gasoso compreende propeno e opcionalmente pequenas quantidades de propano e/ou oxigênio e/ou óxido de propileno. A corrente gasosa pode ser lavada com metanol, por exemplo, em modo contracorrente. A corrente compreendendo propeno, oxigênio e propano pode ser alimentada como

corrente de alimentação no estágio (III) do processo inventivo.

(d) A corrente obtida de (c), compreendendo propeno, propano e oxigênio pode ser submetida a um tratamento adequado tal como um tratamento de absorção onde propeno e propano são absorvidos em um agente de absorção adequado tal como metanol. O oxigênio restante pode ser diluído com um gás adequado tal como um gás inerte. Propeno desorvido, compreendendo oxigênio e opcionalmente propano, pode ser alimentado como corrente de alimentação no estágio (III) do processo inventivo.

(e) O produto de fundo obtido de (b), compreendendo, por exemplo, água, peróxido de hidrogênio não reagido e opcionalmente outros de altos pontos de ebulição é alimentado em um estágio de hidrogenação.

No geral, a presente invenção também descreve o uso de um catalisador de cobre suportado, no geral e até o ponto em que as modalidades preferidas estão envolvidas da maneira definida anteriormente, para reduzir oxigênio compreendido em misturas de gás, preferivelmente em misturas de gás obtidas da reação de epoxidação, em particular das misturas de gás obtidas da epoxidação de propeno.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FIGURAS

[232] Figura 1: mostra um trocador de calor que pode ser usado para a reação em (III). Através de (1), mistura (GII) é alimentada no trocador de calor, através de (2), a corrente do produto é obtida. Ar (3) é prensado no aparelho, que é horizontalmente configurado. A seta curva denota a direção de rotação do propulsor (M). Os tubos através do qual a alimentação é passada, contém o catalisador.

[233] Figura 2: mostra um trocador de calor que pode ser usado para a reação em (III). Através de (1), mistura (GII) é alimentada no trocador de calor, através de (2), a corrente do produto é obtida. Ar (3) é extraído no aparelho, que é horizontalmente configurado. A seta curva denota a direção de rotação do propulsor (M). Os tubos através dos quais a alimentação é

passada, contém o catalisador.

[234] Figura 3: mostra um trocador de calor que pode ser usado para a reação em (III). Através de (1), mistura (GII) é alimentada no trocador de calor, através de (2), a corrente do produto é obtida. Ar (3) é extraído no aparelho, que é verticalmente configurado. A seta curva denota a direção de rotação do propulsor (M). Os tubos através dos quais a alimentação é passada, contém o catalisador.

[235] Figura 4: mostra um trocador de calor que pode ser usado para a reação em (III). Através de (1), mistura (GII) é alimentada no trocador de calor, através de (2), a corrente do produto é obtida. Ar (3) é prensado no aparelho, que é verticalmente configurado. A seta curva denota a direção de rotação do propulsor (M). Os tubos através dos quais a alimentação é passada, contém o catalisador.

[236] Figura 5: mostra um reator de eixo de leito fixo adiabático com retromistura sem resfriamento direto da mistura da reação que pode ser usado para a reação em (III). A mistura (GII) é alimentada como corrente de alimentação (1) no reator (2) de onde a corrente do produto (3) é obtida. Uma porção (4) é separada de (3) para obter uma porção (5) que é resfriada em um trocador de calor (6) e subsequentemente misturada de novo com a corrente de alimentação (1).

[237] Figura 6: mostra uma cascata de três reatores de eixo de leito fixo adiabático serialmente acoplados (1), (3) e (5) com trocadores de calor (2) e (4) para resfriamento intermediário e um trocador de calor (6) para resfriamento final. No primeiro reator (1), (GII) é alimentado como corrente de alimentação (7). A partir do trocador de calor usado para o resfriamento final, a corrente do produto (8) é obtida.

[238] Figura 7: mostra um reator de leito fixo adiabático (R) em que um oxigênio contendo a corrente (O) é introduzido. Antes de a corrente (O) ser alimentada no reator, hidrogênio (H) é misturado. O reator efluente (P)

que é essencialmente livre de oxigênio é usado para aquecer a corrente (O) em trocador de calor (E). Durante o início da reação em (R) em um processo contínuo, nenhum efluente está disponível para aquecer a corrente (O). Com este propósito, (O) é eletricamente aquecido em trocador de calor elétrico (C).

[239] Figura 8: mostra as frações de volume de propeno, propano, oxigênio, medidas na saída do reator, dependendo do tempo de corrida em decorrência de um experimento de acordo com o exemplo 2 para reduzir oxigênio compreendido na mistura GII por reação com hidrogênio. Na figura 8, os símbolos ▲ ◇ ● significam a concentração de oxigênio, propano e propeno componentes expressados em % em volume na entrada da corrente do reator como medida por cromatografia gasosa e TOS significa "Tempo na Corrente", medido após o início com um catalisador fresco.

[240] O processo inventivo é ilustrado pelos seguintes exemplos.

### EXEMPLOS

#### Epoxidação de propeno (exemplar)

[241] Uma corrente que consiste em 54,5 g/h de propileno de grau químico (96 % em peso) foi epoxidado com 74,7 g/h de peróxido de hidrogênio aquoso bruto (40 % em peso) na presença de uma corrente de metanol (299 g/h) a uma pressão de 20 bar. Epoxidação foi realizada na presença de 100 g de catalisador TS-1. O rendimento de óxido de propileno, com base em peróxido de hidrogênio, foi 93,2 % a conversões de peróxido de hidrogênio de 99,8 %. O catalisador TS-1 foi na forma de fios tendo um diâmetro médio de cerca de 1,5 mm, e um comprimento médio de cerca de 5 mm, os fios que consistem em silicalita-1 de titânio como material cataliticamente ativo (cerca de 75 % em peso) contido em uma matriz de sílica amorfa mesoporosa (cerca de 25 % em peso). Epoxidação foi realizada em modo de leito fixo isotérmico a uma temperatura média de leito de cerca de 50°C.

[242] A separação dos componentes leves, metanol e água do principal produto da reação foi realizada em uma torre de destilação com 40

bandejas. A uma pressão de topo de 1,1 bar, uma corrente de topo da torre de destilação foi obtida dando uma corrente (17,5 g/h) contendo 83 % em peso de propeno, 12 % em peso de propano, 0,6 % em peso de oxigênio, 3,3 % em peso de metanol, e 1 % em peso de água. Óxido de propileno, metanol e água foram tirados do fundo da torre de destilação.

#### Preparação de um catalisador de cobre

[243] Um catalisador de cobre foi preparado de acordo com o exemplo de EP 0 427 062 A2, catalisador 2, página 4, linhas 41 a 50.

#### Hidrogenação (1º exemplo; projeto em escala não industrial)

[244] O equipamento usado compreende controladores de fluxo de massa para dosar gases e bomba de HPLC para dosar líquidos. A redução de oxigênio por conversão com hidrogênio na presença de propeno, água e metanol é realizada continuamente no tubo de reação com um diâmetro interno de 18 mm e um comprimento de 600 mm. O reator de leito fixo é eletricamente aquecido. A temperatura é controlada por meio de termopares na camisa de aquecimento. O reator é cheio com 33 g de catalisador de cobre supramencionado na forma de tabletes de 3 mm \* 5 mm. O volume restante é cheio com material inerte (esferas de esteatita com um diâmetro de 1,5 a 2,5 mm) acima e abaixo do catalisador em partes iguais. Assim, o leito catalisador é centralizado no tubo de reação. A pressão é ajustada a 15 bar por meio de uma válvula reguladora na saída do reator. Para evitar condensação, os tubos que vão para dentro e para fora do reator são aquecidos (temperatura aproximada 100°C). A corrente de gás que entra no reator e o influente do reator são analisados por cromatografia gasosa.

[245] Como corrente contendo propeno e oxigênio, foi empregada uma corrente que continha 95,5 % em peso de propeno, 0,6 % em peso de propano, 2,9 % em peso de oxigênio, 0,8 % em peso de metanol e 0,2 % em peso de água, que foi submetida a hidrogenação. Tais correntes servem como um exemplo para uma corrente que pode essencialmente ser obtida realizando

uma reação de epoxidação similar à epoxidação conforme descrito anteriormente, seguido, por exemplo, por um estágio intermediário da maneira descrita no contexto da presente invenção em que o teor de oxigênio é aumentado.

[246] Passando a seção inerte do reator, esta corrente (50 NI/h) é pré-aquecida até a temperatura da camisa de aquecimento que é ajustada a 215°C.

[247] Uma conversão de oxigênio de pelo menos 99,7 % é obtida, correspondente a um teor de oxigênio do efluente do reator de 100 ppm. Conversão de hidrogênio foi acima de 73 %, conversão de propeno (devido a hidrogenação em propano) foi cerca de 0,9 %.

[248] Conforme mostrado na figura 8, a reação é estável no período de mais que 200 horas, com excelentes valores de conversão durante o período total.

[249] Após um tempo total na corrente de 1.250 horas, o catalisador foi removido e sua resistência ao esmagamento foi medida em um aparelho Z2.5 (Zwick Company) usando uma força de teste preliminar (também conhecida como “pré-carga”, “carga menor” ou German “Vorkraft”) de 0,5 N, uma velocidade de força de teste preliminar (“Vorkraft-Geschwindigkeit”) de 10 mm/minuto e uma velocidade de teste (German “Prüfgeschwindigkeit”) de 1,6 mm/minuto. Tabletes foram tirados tanto da primeira metade (lado de entrada) quanto da segunda (lado de saída) do reator e ambos mostraram uma resistência ao esmagamento de 20 N (média de 10 medições simples). Observou-se que a superfície de BET do catalisador usado era entre 45 e 50 m<sup>2</sup>/g, comparado com a superfície de BET do catalisador recém-empregada sendo 295 m<sup>2</sup>/g.

#### Hidrogenação (2º Exemplo, projeto em escala industrial)

[250] A redução de oxigênio por conversão com hidrogênio na presença de propeno, água e metanol foi realizada continuamente em um

reator de feixe de tubo com 552 tubos. Os tubos foram de 4 m de comprimento e tiveram um diâmetro interno de 34 mm. O reator foi instalado em uma posição vertical, o meio de reação escoou para dentro dos tubos em uma direção de fluxo descendente. O lado da carcaça do reator foi resfriado por um meio de transferência de calor. Antes do início da reação, o reator foi aquecido até uma temperatura de aproximadamente 180°C pelo meio de transferência de calor. A temperatura foi controlada por meio de multitermopares em dois dos tubos do reator, por termopares na entrada e saída do lado do tubo do reator e na entrada e saída do lado da carcaça do reator. Cada tubo de reação foi cheio com 2,59 kg do catalisador de cobre supramencionado na forma de tabletes de 3 mm x 5 mm, resultante em um leito de reação de 3,4 metros de altura. O volume restante foi cheio com material inerte (esferas de esteatita com um diâmetro de 1,5 a 2,5 mm) a uma altura de 0,5 m acima e 0,1 m abaixo do leito catalisador. A pressão foi ajustada a 15,5 bar por meio de um válvula reguladora na saída do reator. A temperatura de entrada do reator foi aproximadamente 187°C, a temperatura de saída foi aproximadamente 196°C. A temperatura do meio de transferência de calor no lado da carcaça foi mantida em aproximadamente 194°C.

[251] Uma corrente gasosa contendo propeno e oxigênio de 11,6 t/h que foi obtida realizando uma reação de epoxidação similar à epoxidação conforme descrito anteriormente, contendo 92,6 % em peso de propeno, 3,7 % em peso de propano, 0,3 % em peso de oxigênio e 2,8 % em peso de metanol foi primeiro submetida a uma condensação parcial a uma pressão de 16,1 bar a uma temperatura de 37,3°C. Após a separação da fase líquida uma corrente gasosa de 3,1 t/h foi obtida, contendo 92,9 % em peso de propeno, 2,8 % em peso de propano, 1,4 % em peso de oxigênio e 1,0 % em peso de metanol. Antes de entrar no reator supradescrito, esta corrente foi misturada com uma corrente de 11,6 kg/h de hidrogênio (grau técnico, pureza > 99,5 %) e uma corrente de 308 kg/h de água (como vapor) em um misturador estático.

[252] Uma conversão de oxigênio de pelo menos 90,2 foi obtida, correspondente a um teor de oxigênio do efluente do reator de 800 ppm. A conversão de hidrogênio foi a 28 % e a conversão de propeno (devido a hidrogenação em propano) foi abaixo de 1 %.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir óxido de propileno, caracterizado pelo fato de que compreende:

(I) reagir propeno com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador de zeólito para dar uma mistura (GI) compreendendo óxido de propileno, propeno não reagido e oxigênio;

(II) separar óxido de propileno da mistura (GI) para dar uma mistura (GII) compreendendo propeno e oxigênio;

(III) adicionar hidrogênio na mistura (GII) e reduzir o oxigênio compreendido na mistura (GII) parcialmente ou totalmente por reação com hidrogênio na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida em um suporte, em que o cobre está presente no suporte em uma quantidade 30 a 80 % em peso com base no catalisador total e calculado como CuO.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, no catalisador empregado em (III), cobre está presente em uma quantidade 40 a 50 % em peso, com base no catalisador total e calculado como CuO.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador empregado em (III) é um material inorgânico compreendendo silício, oxigênio e um ou mais elementos selecionados do grupo que consiste em metais alcalinos e metais alcalinos terrosos.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende de 99 % a 100% em peso de silicato de magnésio, com base no peso total do suporte.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o cobre é o único metal cataliticamente ativo no catalisador empregado em (III).

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o catalisador empregado em (III) compreende adicionalmente um ou mais promotores selecionados do grupo que consiste em Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn e misturas dos mesmos.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que em (I), o catalisador de zeólito é um catalisador de zeólito contendo titânio e metanol é usado como solvente.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a mistura (GII) compreende adicionalmente propano.

9. Processo de acordo com reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a mistura (GII) compreende de 1,0 a 5 % em peso de oxigênio, de 85 a 97,5 % em peso de propeno, e de 0,5 a 10 % em peso de propano, em cada caso com base no peso total da mistura (GII).

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que em (III) hidrogênio é adicionado em quantidade de maneira que a razão molar de hidrogênio para oxigênio seja na faixa de 0,1:1 a 4,5:1.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que em (III) a redução é realizada a uma temperatura de 100 a 500°C, preferivelmente de 175 a 250°C, e uma pressão de 0,1 a 100 bar, preferivelmente de 10 a 20 bar.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a mistura (GIII) resultante de (III) é usada parcialmente ou totalmente para aquecer parcialmente ou totalmente a mistura (GII) a uma temperatura de 150 a 300°C.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a mistura (GIII) resultante de (III) tem um

teor de oxigênio de não mais que 800 ppm.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que pelo menos o estágio (III) é realizado como um processo continuamente operado com um tempo de operação de 200 horas ou mais, preferivelmente 500 horas ou mais, mais preferivelmente 1.000 horas ou mais.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente:

(IV) separar propeno da mistura (GIII) resultante de (III) e re-introduzir o propeno separado em (I).

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que, entre os estágios (II) e (III), a mistura (GII) é comprimida de uma pressão de 1 a 5 bar até uma pressão de 15 a 20 bar.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que compreende:

(I) reagir propeno com peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador de silicalita de titânio, preferivelmente um catalisador de silicalita-1 de titânio (TS-1), para dar uma mistura (GI) compreendendo de 8 a 13 % em peso de óxido de propileno, de 2 a 7 % em peso de propeno não reagido, de 0,01 a 1 % em peso de propano, e de 0,02 a 0,5 % em peso de oxigênio;

(II) separar óxido de propileno da mistura (GI) para dar, opcionalmente após um ou mais estágios intermediários, uma mistura (GII) compreendendo de 85 a 97,5 % em peso de propeno, de 0,5 a 10 % em peso de propano, e de 1,0 a 5 % em peso de oxigênio, em cada caso com base no peso total da mistura (GII);

(III) adicionar hidrogênio na mistura (GII) e reduzir o oxigênio compreendido na mistura (GII) parcialmente ou totalmente por reação com

hidrogênio na presença de um catalisador compreendendo cobre na forma elementar e/ou óxida e um ou mais promotores suportados no silicato de magnésio, o catalisador tendo uma superfície de BET determinada de acordo com DIN 66131 de 20 a 300 m<sup>2</sup>/g, e um teor de cobre de 40 a 50 % em peso, com base no peso de catalisador total e calculado como CuO, para obter uma mistura (GIII) com um teor de oxigênio de 800 ppm no máximo;

(IV) separar propeno da mistura (GIII) e re-introduzir o propeno separado, com um teor de oxigênio preferido de 10 ppm no máximo, em (I),

em que em (III), a reação de redução é realizada a uma temperatura de 175 a 250°C, e a uma pressão na faixa de 10 a 20 bar, e em que em (III), o hidrogênio é adicionado em uma quantidade de maneira que a razão molar de hidrogênio para oxigênio seja na faixa de 0,3:1 a 3,5:1.

Fig. 1

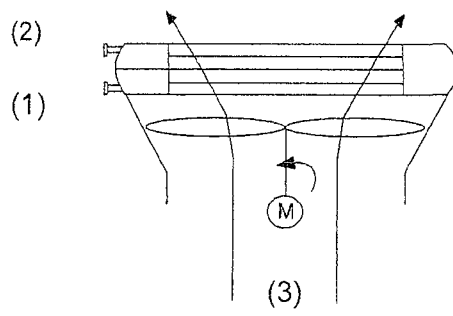


Fig. 2

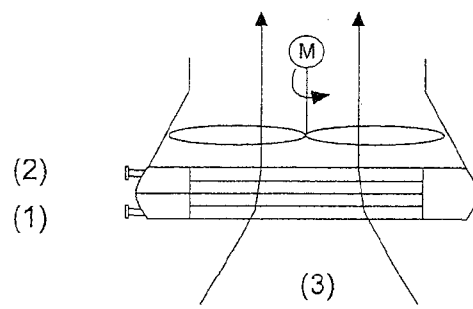


Fig. 3

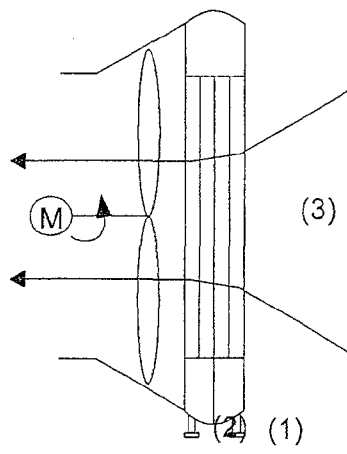


Fig. 4

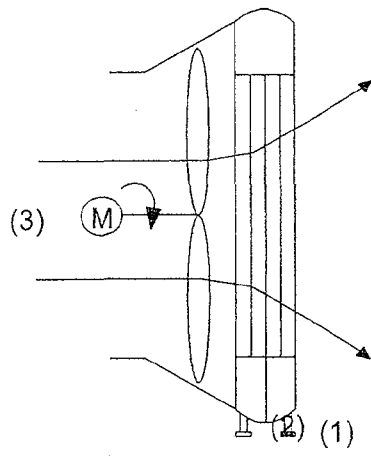


Fig. 5

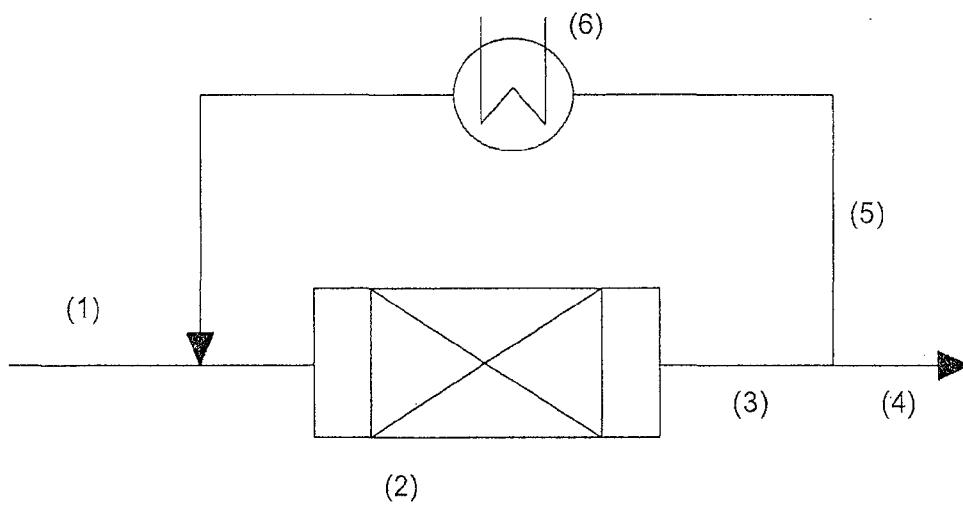


Fig. 6

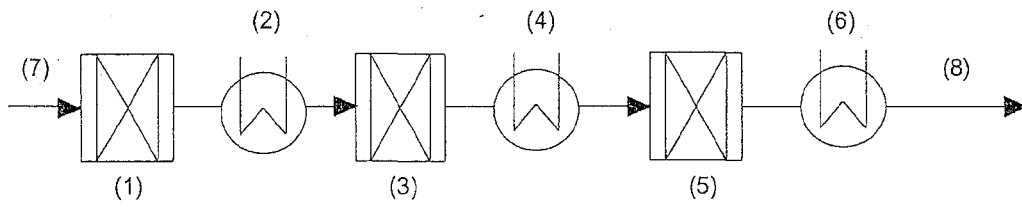


Fig. 7

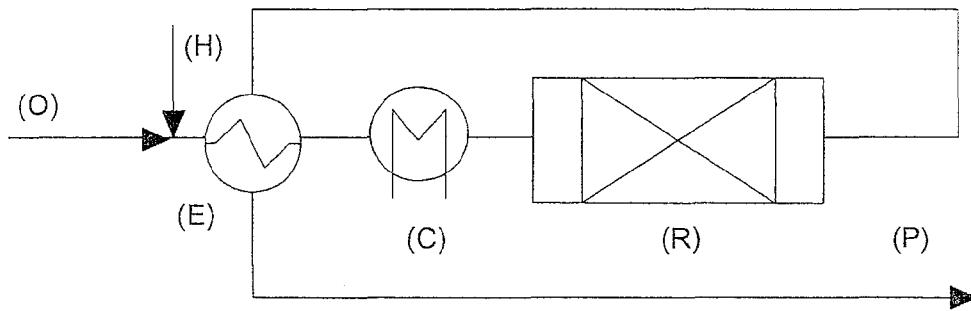


Fig. 8

