



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 653**

51 Int. Cl.:
C07D 301/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08726515 .3**

96 Fecha de presentación : **06.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2142523**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.2010**

54 Título: **Procedimiento de epoxidación directa usando un sistema de catalizador mixto.**

30 Prioridad: **10.04.2007 US 784911**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2011

73 Titular/es:
LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.
Two Greenville Crossing
4001 Kennett Pike, Suite 238
Greenville, Delaware 19807, US

72 Inventor/es: **Grey, Roger, A. y**
Augustine, Steven, M.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 360 653 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de epoxidación directa usando un sistema de catalizador mixto.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un procedimiento de epoxidación que usa una mezcla de un sistema catalítico que produce epóxidos de hidrógeno, oxígeno y olefinas.

Antecedentes de la invención

Se han desarrollado muchos métodos diferentes para la preparación de epóxidos. Generalmente, los epóxidos se forman por la reacción de una olefina con un agente oxidante en presencia de un catalizador. La producción de óxido de propileno a partir del propileno y un agente oxidante de hidroperóxido orgánico, tal como el hidroperóxido de etilbenceno o hidroperóxido de terc-butilo, es una tecnología realizada comercialmente. Este procedimiento se realiza en presencia de un catalizador de molibdeno solubilizado, véase la patente de EE.UU. N^o. 3.351.635, o un titanio heterogéneo en el catalizador de sílice, véase la patente de EE.UU. N^o. 4.367.342. Otra tecnología comercialmente usada es la epoxidación directa del etileno al óxido de etileno por la reacción con oxígeno sobre un catalizador de plata. Lamentablemente, el catalizador de plata no resulta útil en la epoxidación comercial de olefinas superiores.

Además del oxígeno y de los hidroperóxidos de alquilo, otro agente oxidante útil para la preparación de epóxidos es el agua oxigenada. La patente de EE.UU. N^o. 4.833.260, 4.859.785, y 4.937.216, por ejemplo, describen la epoxidación de olefinas con agua oxigenada en presencia de un catalizador de silicato de titanio.

Mucha investigación actual se realiza con la epoxidación directa de olefinas con oxígeno e hidrógeno. En este procedimiento, se cree que el oxígeno y el hidrógeno reaccionan *in situ* para formar un agente oxidante. Se han propuesto muchos catalizadores diferentes para su uso en la epoxidación directa de olefinas superiores. Típicamente, el catalizador comprende un metal noble que es soportado en un silicato de titanio. Por ejemplo, el documento JP 4-352771 describe la formación de óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno e hidrógeno usando un catalizador que contiene un metal del Grupo VIII, tal como paladio en silicato de titanio cristalino. Se cree que el metal del Grupo VIII promueve la reacción del oxígeno y el hidrógeno para formar el agente oxidante agua oxigenada *in situ*. La patente de EE.UU. N^o. 5.859.265 describe un catalizador en el cual un metal platino, seleccionado de Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt, es soportado en un silicalito de titanio o vanadio. Otros ejemplos de catalizadores de epoxidación directos incluyen el oro soportado en silicatos de titanio, véase, por ejemplo, la solicitud PCT WO 98/00413. El documento WO 03/035632 describe un procedimiento de epoxidación directo usando una mezcla de catalizador que contiene un silicato de titanio y un catalizador soportado.

También se han descrito mezclas de sistemas catalíticos para la epoxidación de olefina con hidrógeno y oxígeno. Por ejemplo, el documento JP 4-352771 en el Ejemplo 13 describe el uso de una mezcla de silicato de titanio y Pd/C para la epoxidación de propileno. Las patentes de EE.UU. N^o. 6.498.259 y 6.307.073 también describen la epoxidación de olefina con hidrógeno y oxígeno en presencia de una mezcla catalítica que contiene una zeolita de titanio y un catalizador soportado que comprende un metal noble y un soporte. Además, trabajos recientes han demostrado que la eficacia de catalizadores soportados de Pd-Au para la síntesis de agua oxigenada a partir de hidrógeno y oxígeno. Véase *Journal of Catalysis*, **236** (2005) 69-79 y *Catalysis Communications*, **8** (2007) 247-250.

Una desventaja de los catalizadores de epoxidación directos descritos es que son propensos a producir subproductos no selectivos, tales como glicoles o éteres de glicol formados por la apertura de anillos del producto epóxido o subproducto alcano formado por la hidrogenación de olefina.

En suma, son necesarios nuevos procedimientos para la epoxidación directa de olefinas. Los procedimientos particularmente valiosos tendrían una buena productividad y selectividad frente a epóxidos, reduciendo la probabilidad de la formación de subproductos de alcano por la hidrogenación de olefinas.

Resumen de la invención

45 La invención es un procedimiento de epoxidación de olefinas que comprende la reacción de una olefina, hidrógeno y oxígeno en presencia de una zeolita de titanio o vanadio y un catalizador soportado. El catalizador soportado comprende paladio, oro y un vehículo de óxido inorgánico, que ha sido calcinado en presencia de oxígeno a una temperatura de 450 a 800 °C y que se ha reducido en presencia de hidrógeno a una temperatura mayor que 20 °C. Este procedimiento sorprendentemente da un subproducto de alcano muy reducido formado por la hidrogenación de la olefina.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la invención emplea una mezcla catalítica que comprende (1) una zeolita de titanio o vanadio y (2) un catalizador soportado que comprende paladio, oro y un vehículo de óxido inorgánico. Las zeolitas de titanio o vanadio comprenden la clase de sustancias zeolíticas en las que los átomos de titanio o vanadio son sustituidos por

una parte de los átomos de silicio en la estructura reticular de un tamiz molecular. Tales sustancias, y su producción, son conocidas en la técnica. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N^o. 4.410.501 y 4.666.692.

Las zeolitas de titanio o vanadio adecuadas son aquellos materiales cristalinos que tienen una estructura de tamiz molecular porosa con átomos de titanio o vanadio sustituidos en la estructura. La opción de la zeolita de titanio o vanadio empleada dependerá de varios factores, incluyendo el tamaño y la forma de la olefina que se epoxida. Por ejemplo, se prefiere usar una zeolita de titanio o vanadio de poro relativamente pequeño, tal como un silicalito de titanio si la olefina es una olefina alifática inferior, tal como etileno, propileno o 1-buteno. Cuando la olefina es el propileno, el uso de un silicalito de titanio TS-1 es especialmente ventajoso. Para una olefina voluminosa, tal como ciclohexeno, se puede preferir una zeolita de titanio o vanadio de poro más grande, tal como una zeolita con una estructura isomorfa con la zeolita beta.

Las zeolitas de titanio particularmente preferidas incluye la clase de tamices moleculares comúnmente denominados silicalitos de titanio, particularmente "TS-1" (con una topología MFI análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-5), "TS-2" (con una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-11), y "TS-3" (como se describe en la patente belga N^o. 1.001.038). Los tamices moleculares que contienen titanio y tienen estructuras de matriz isomorfa con la zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, y MCM-41 también son adecuados para su uso. Las zeolitas de titanio preferentemente no contienen ningún elemento distinto al titanio, silicio y oxígeno en la estructura reticular, aunque pueden estar presentes cantidades menores de boro, hierro, aluminio, sodio, potasio, cobre y otros similares.

Las zeolitas de titanio preferidas tendrán generalmente una composición correspondiente a la siguiente fórmula empírica $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$, donde x está entre 0,0001 y 0,5000. Más preferiblemente, el valor de x es de 0,01 a 0,125. La proporción molar de Si:Ti en la estructura reticular de la zeolita es ventajosamente de 9,5:1 a 99:1 (más preferiblemente de 9,5:1 a 60:1). También puede ser deseable el uso de zeolitas relativamente ricas en titanio.

La mezcla catalítica empleada en el procedimiento de la invención también comprende un catalizador soportado. El catalizador soportado comprende paladio, oro y un vehículo de óxido inorgánico. El vehículo de óxido inorgánico es preferiblemente un material poroso. Los vehículos de óxido inorgánico son famosos en la técnica. Los óxidos inorgánicos preferidos incluyen los óxidos de elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 13 o 14. Los vehículos de óxido inorgánico particularmente preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúminas, titanios, circonas, óxidos de niobio, óxidos de tántalo, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, titania-sílice amorfa, sílice de circona amorfa, niobia-sílice amorfa y otros similares. El vehículo puede ser una zeolita, pero no es una zeolita de titanio o vanadio. Los vehículos de óxido inorgánico particularmente preferidos incluyen alúmina, sílice, sílice-alúminas, titania, circona y niobia. El dióxido de titanio es el más preferido.

Preferiblemente, el vehículo de óxido inorgánico tiene un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 700 m²/g, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 m²/g. Preferiblemente, el volumen de poro del vehículo está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 mL/g, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 mL/g, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 mL/g. Preferiblemente, el tamaño de partículas promedio del vehículo de óxido inorgánico está en el intervalo de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 0,5 pulgadas (1,27 cm), más preferiblemente de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 0,25 pulgadas (0,635 cm), y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 1/16 pulgada (0,16 cm). El tamaño de partículas preferido depende del tipo de reactor que se use, por ejemplo, los tamaños de partículas más grandes son preferidos para una reacción de lecho fijo. El diámetro de poro promedio está típicamente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Å, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 350 Å.

El catalizador soportado también contiene paladio y oro. Típicamente, la cantidad de paladio presente en el catalizador soportado estará en el intervalo de 0,01 a 20 por ciento de peso, preferiblemente de 0,01 a 10 por ciento en peso, y más preferiblemente de 0,1 a 5 por ciento en peso. No se considera que la manera en la que el paladio se incorpora en el catalizador soportado sea particularmente crítica. Por ejemplo, un compuesto de paladio (por ejemplo, bromuro de tetraamina Pd) puede ser soportado en el vehículo por impregnación, adsorción, intercambio iónico, precipitación o similares.

No hay ninguna restricción particular en cuanto a la opción del compuesto de paladio o el complejo usado como la fuente de paladio en el catalizador soportado. Por ejemplo, los compuestos adecuados incluyen nitratos, sulfatos, haluros (p. ej., cloruros, bromuros), carboxilatos (p. ej. acetato), y complejos de amina de paladio.

El catalizador soportado usado en el procedimiento de la invención también contiene oro. La cantidad típica de oro presente en el catalizador soportado estará preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 10 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,01 a 5 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 0,1 a 2 por ciento en peso. Aunque la opción del compuesto de oro usado como fuente de oro en el catalizador soportado no es crítica, los compuestos adecuados incluyen haluros de oro (p. ej., cloruros, bromuros, yoduros), nitratos, sulfatos, carboxilatos (p. ej., acetato), cianuros y sulfitos y complejos de organoamina de oro, así como compuestos que

contienen una mezcla de dichos ligandos. Se puede añadir el oro al vehículo antes, durante o después de la adición de paladio. Puede usarse cualquier método adecuado para la incorporación de oro en el catalizador soportado. Como con la adición de paladio, el oro puede ser soportado en el vehículo por impregnación o similar. También se puede usar las técnicas de humectación incipiente y precipitación de la deposición para incorporar el oro.

- 5 Preferiblemente, el catalizador soportado de la invención también contiene plomo. La cantidad preferida del plomo presente en el catalizador soportado estará en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 10 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,01 a 5 por ciento en peso, y lo más preferiblemente de 0,1 a 2 por ciento en peso. Preferiblemente, la proporción en peso de paladio y plomo en el catalizador está en el intervalo de 1 a 100. Aunque la opción del compuesto de plomo usado como fuente principal en el catalizador no es crítica, los compuestos adecuados incluyen carboxilatos de plomo (p. ej., acetato), haluros (p. ej., cloruros, bromuros, yoduros), nitratos, cianuros y sulfitos. El plomo se puede añadir a la zeolita de titanio o vanadio antes, durante, o después de la adición de paladio, se prefiere añadir el promotor de plomo al mismo tiempo que se introduce el paladio. Puede usarse cualquier método adecuado para la incorporación de plomo en el catalizador. Como con la adición de paladio, el plomo puede ser soportado en la zeolita de titanio o vanadio o el vehículo por impregnación. También se pueden usar técnicas de humectación incipiente para incorporar el plomo.

Después de la incorporación de paladio y oro (y opcionalmente, plomo), se recupera el catalizador soportado. Los métodos de recuperación del catalizador adecuados incluyen la filtración y el lavado, la evaporación rotatoria y otros similares. El catalizador soportado se seca típicamente a una temperatura mayor que aproximadamente 50°C. La temperatura secante es preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C. El catalizador soportado puede comprender además una aglomerante o similar y puede ser moldeado, secado por pulverización, conformado o extruido en cualquier forma deseada antes de su uso en la epoxidación.

Después de la formación de catalizador soportado y antes de su uso en el procedimiento de epoxidación de la invención, el catalizador soportado se trata termalmente en presencia de oxígeno y luego se reduce. La calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera de oxígeno pura, pero es preferiblemente llevarla a cabo en una atmósfera que contenga oxígeno, tal como el aire o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, tal como el nitrógeno. El catalizador soportado también puede ser pirolizado en presencia de un gas inerte, tal como el nitrógeno antes de su calcinación en una atmósfera que contenga oxígeno. La calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 450 a 800°C, preferiblemente de aproximadamente 550 a aproximadamente 650°C.

Después de la calcinación, el catalizador soportado se reduce después a una temperatura de al menos 20°C en presencia de hidrógeno molecular. El intervalo de temperaturas de 50°C a 500°C es especialmente adecuado. El hidrógeno molecular puede ser combinado con otros gases, tales como el nitrógeno y otros similares. Preferiblemente, la corriente de gas comprenderá de aproximadamente 1 a 30 por ciento de hidrógeno en volumen, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 4 por ciento de hidrógeno en volumen. El tiempo de reducción no es crítico, los tiempos de calentamiento típicos, sin embargo, son de 0,1 a 48 horas.

Pueden usarse en el procedimiento de epoxidación la zeolita de titanio o vanadio y el catalizador soportado como una mezcla de polvos o como una mezcla de bolitas. Además, la zeolita de titanio o vanadio y el catalizador soportado también pueden estar peletizados o extruidos antes de su uso en la epoxidación. Si se peletiza o extruye, la mezcla catalítica puede comprender además un aglomerante o similar y puede moldearse, secarse por pulverización, formarse o extruirse en alguna forma deseada antes de su uso en la epoxidación. La proporción en peso de zeolita de titanio o vanadio:catalizador soportado no es particularmente crítica. Sin embargo, es preferida una proporción de zeolita de titanio o vanadio:catalizador soportado de 0,01-100 (gramos de zeolita de titanio o vanadio por gramo de catalizador soportado), siendo más preferida una proporción de 1 a 20, y más preferida una proporción de 5 a 15.

El procedimiento de la invención comprende poner en contacto una olefina, oxígeno e hidrógeno en presencia de la mezcla catalítica. Las olefinas adecuadas incluyen cualquier olefina con al menos un doble enlace carbono-carbono, y generalmente de 2 a 60 átomos de carbono. Preferiblemente la olefina es un alqueno acíclico de 2 a 30 átomos de carbono; el procedimiento de la invención es particularmente adecuado para epoxidar olefinas C_2-C_6 . Puede estar presente más de un doble enlace, como en un dieno o trieno, por ejemplo. La olefina puede ser un hidrocarburo (es decir, sólo contener átomos de carbono y hidrógeno) o puede contener grupos funcionales, tales como grupos haluro, carboxilo, hidroxilo, éter, carbonilo, ciano o nitro, o similares. El procedimiento de la invención es especialmente útil para convertir el propileno en óxido de propileno.

También se requieren oxígeno e hidrógeno para el procedimiento de epoxidación. Aunque sea adecuada cualquier fuente de oxígeno e hidrógeno, son preferidos oxígeno molecular e hidrógeno molecular.

La epoxidación según la invención se realiza a una temperatura eficaz para conseguir la epoxidación de la olefina deseada, preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 0-250°C, más preferiblemente, 20-100°C. La proporción molar de hidrógeno y oxígeno puede estar, por lo general, en el intervalo de $H_2:O_2$ = de 1:10 a 5:1 y es especialmente favorable de 1:5 a 2:1. La proporción molar de oxígeno y olefina es por lo general de 2:1 a 1:20, y preferiblemente de 1:1 a 1:10. También puede usarse un gas vehículo en el procedimiento de epoxidación. Como

gas vehículo, puede usarse cualquier gas inerte deseado. La proporción molar de la olefina y el gas vehículo está entonces por lo general en el intervalo de 100:1 a 1:10 y especialmente de 20:1 a 1:10.

Como vehículo del gas inerte, son adecuados gases nobles, tales como el helio, neón, y argón además del nitrógeno y del dióxido de carbono. Los hidrocarburos saturados con 1-8, especialmente 1-6, y preferiblemente con 1-4 átomos de carbono, p. ej., metano, etano, propano y n-butano, también son adecuados. El nitrógeno y los hidrocarburos C₁-C₄ saturados son gases vehículo inertes preferidos. También pueden usarse mezclas de los gases vehículo inertes mencionados.

Específicamente, en la epoxidación de propileno, el propano puede ser suministrado de tal modo que, en la presencia de un exceso apropiado de gas vehículo, los límites explosivos de mezclas de propileno, propano, hidrógeno y oxígeno son evitados sin peligro y así ninguna mezcla explosiva puede formarse en el reactor o en líneas de alimentación y de descarga.

La cantidad de catalizador usado puede ser determinada según la proporción molar de titanio contenido en la zeolita de titanio y la olefina que se suministra por unidad de tiempo. Típicamente, hay catalizador suficiente para proporcionar una relación de titanio/olefina por proporción de alimentación molar hora de 0,0001 a 0,1.

Según sea la olefina que reacciona, la epoxidación según la invención puede realizarse en fase líquida, fase gaseosa o en una fase supercrítica. Cuando se usa un medio de reacción líquido, el catalizador está preferiblemente en la forma de una suspensión o lecho fijo. El procedimiento se puede realizar usando un flujo continuo, semi-continuo o discontinuo de la operación.

Si la epoxidación se realiza en una fase líquida (o supercrítica o subcrítica), es ventajoso trabajar a una presión de 1-100 bares (10^5 - 10^7 Pa) y en presencia de uno o varios disolventes. Los disolventes adecuados incluyen cualquier sustancia química que sea un líquido en condiciones de reacción, incluyendo, pero no limitado, a hidrocarburos oxigenados, tales como alcoholes, éteres, ésteres y cetonas, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tales como tolueno y hexano, nitrilos, tal como el acetonitrilo, CO₂ líquido (en estado supercrítico o subcrítico) y agua. Los disolventes preferibles incluyen agua, CO₂ líquido e hidrocarburos oxigenados, tales como alcoholes, éteres, ésteres, cetonas y otros similares. Los disolventes oxigenados preferidos incluyen alcoholes alifáticos C₁-C₄ inferiores, tales como metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, o sus mezclas y agua. Se pueden usar alcoholes fluorados. Es particularmente preferible usar mezclas de los alcoholes citados con agua.

Si la epoxidación se realiza en una fase líquida (o supercrítica), es ventajoso usar un tampón. El tampón será típicamente añadido al disolvente para formar una disolución reguladora. La solución reguladora se emplea en la reacción para inhibir la formación de glicoles o éteres de glicol durante la epoxidación. Los tampones son conocidos en la técnica.

Los tampón útiles en esta invención incluyen cualquier sal adecuada de oxiácidos, cuya naturaleza y proporciones en la mezcla sean tales que el pH de sus disoluciones pueda estar en el intervalo de 3 a 10, preferiblemente de 4 a 9 y más preferiblemente de 5 a 8. Las sales adecuadas de oxiácidos contienen un anión y un catión. La parte aniónica de la sal puede incluir aniones, tales como fosfato, sulfato, carbonato, bicarbonato, carboxilatos (p. ej., acetato, ftalato y otros similares), citrato, borato, hidróxido, silicato, aluminosilicato o similares. La parte catiónica de la sal puede incluir cationes, tales como el amonio, alquilamonios (p. ej., tetra alquilamonios, piridinius y otros similares), metales alcalinos, metales alcalino-térreos o similares. Los ejemplos de cationes incluyen los cationes NH₄, NBU₄, NMe₄, Li, Na, K, Cs, Mg y Ca. Los tampones más preferidos incluyen tampón fosfato de amonio y fosfato de metal alcalino. Los tampones pueden contener preferiblemente una combinación de más de una sal adecuada. Típicamente, la concentración de tampón en el disolvente es de aproximadamente 0,0001 M a aproximadamente 1 M, preferiblemente de aproximadamente 0,001 M a aproximadamente 0,3 M. El tampón útil en esta invención también puede incluir la adición de gases de amoniaco al sistema de reacción.

Los ejemplos siguientes ilustran simplemente la invención. Los expertos en la técnica reconocerán muchas variaciones que están dentro del ámbito de las reivindicaciones.

EJEMPLO 1: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd-Au (Pb)

Catalizador 1A (Pd-Au/TiO₂): Se añade tetracloro aurato de sodio acuoso (16,54 g, 19,95 % en peso de Au) y tetracloro paladato de disodio acuoso (27,86 g, 19,74 en peso de Pd) con agitación a 1,2 L de agua desionizada en un matraz de fondo redondo. Se añade entonces polvo de bicarbonato sódico (12,5 g) a esta disolución seguido de TiO₂ secado por pulverización (500 g, tamaño promedio 35 micras, aire calcinado a 700°C, 43 m²/g). El pH de la mezcla se ajusta a 7,3 añadiendo partes sólidas de bicarbonato sódico (aproximadamente 100 g en total) y la mezcla de reacción se agita por la rotación del matraz a 25 revoluciones por minuto en un ángulo de 45 grados durante 18 horas a 23°C. Los sólidos se filtran, se lavan una vez con 1,2 L de agua desionizada, y luego se calcinan en aire en un horno mufla calentando a 10°C/min a 110°C durante 4 horas y luego calentando a 2°C/min a 300°C durante 4 horas. Los sólidos calcinados se lavan entonces más de ocho veces con 1,2 L de partes de agua desionizada y se secan al vacío (2 torr; 133 Pa) a 50°C durante 4 horas. Los sólidos se calcinan entonces en aire en un horno mufla calentando a 10°C/min a 110°C durante 4 horas y luego calentando a 2°C/min a la temperatura de

calcinación mostrada en la Tabla 1 durante 4 horas. Los sólidos se transfieren entonces a un tubo de cuarzo y se tratan con una corriente de hidrógeno/nitrógeno al 4 % de volumen (100 centímetros cúbicos/hora) a la temperatura de reducción mostrada en la Tabla 1 (típicamente 100°C) durante 1 hora, seguido del nitrógeno como catalizador enfriado a la temperatura ambiente. Los sólidos finales contienen 1 % en peso de Pd, 0,6 % en peso de Au, 58 % en peso de Ti, y menos de 20 ppm de cloruro.

Catalizador 1B (Pd-Au-Pb/TiO₂): Se añade con agitación tetracloro aurato de sodio acuoso (16,62 g, 19,95 % en peso de Au), tetracloro paladato de disodio acuoso (27,86 g, 19,74 % en peso de Pd), y nitrato de plomo en polvo (5,2 g) a 1,2 L de agua desionizada en un matraz de fondo redondo. Se añade TiO₂ secado por pulverización (500 g, tamaño promedio 35 micras, aire calcinado a 700°C, 43 m²/g) después a esta disolución y el pH de la mezcla se ajusta a 5,96 añadiendo partes sólidas de bicarbonato sódico (aproximadamente 16 g en total). La mezcla de reacción se agita por la rotación del matraz a 25 revoluciones por minuto en un ángulo de 45 grados durante 6 horas a 40°C. Los sólidos se filtran, se lavan una vez con 1,2 L de agua desionizada, y luego se calcinan en aire en un horno mufla calentando a 10°C/min a 110°C durante 4 horas y luego calentando a 2°C/min a 300°C durante 4 horas. Los sólidos calcinados se lavan entonces ocho veces más con 1,2 L de partes agua desionizada y se secan al vacío (2 torr; 133 Pa) a 50°C durante 4 horas. Los sólidos se calcinan entonces al aire en un horno mufla calentando a 10°C/min a 110°C durante 4 horas y luego calentando a 2°C/min a la temperatura de calcinación mostrada en la Tabla 1 durante 4 horas. Los sólidos se transfieren entonces a un tubo de cuarzo y se tratan con una corriente de hidrógeno/nitrógeno al 4 % en volumen (100 centímetros cúbicos/hora) a 100°C durante 1 hora, seguido del nitrógeno como catalizador enfriado a la temperatura ambiente. Los sólidos finales contienen 0,9 % en peso de Pd, 0,6 % en peso de Au, 0,5 % en peso de Pb, 58 % en peso de Ti, y menos de 20 ppm de cloruro.

Catalizador 1C (Pd-Au/Al₂O₃): Se calcina una mezcla Pd-Au en polvo alúmina (conteniendo 0,9 % en peso de Pd y 0,53 % en peso de Au, área superficial = 4 m²/g) en aire en un horno mufla calentando a 10°C/min a 110°C durante 4 horas y luego calentando a 2°C/min a la temperatura de calcinación mostrada en la Tabla 1 durante 4 horas. Los sólidos se transfieren entonces a un tubo de cuarzo y se tratan con una corriente de hidrógeno/nitrógeno al 4 % en volumen (100 centímetros cúbicos/hora) a la temperatura de reducción mostrada en la Tabla 1 (típicamente 100°C) durante 1 hora, seguida de nitrógeno como catalizador enfriado a la temperatura ambiente.

EJEMPLO RELATIVO 2: PREPARACIÓN DE CATALIZADOR Pd/TiO₂

Se añade tetracloro paladato de disodio acuoso (27,86 g, 19,74 % en peso de Pd) con agitación a 1,2 L de agua desionizada en un matraz de fondo redondo, seguido del TiO₂ secado por pulverización (500 g, tamaño promedio 35 micras, aire calcinado a 700°C, 43 m²/g). El pH de la mezcla se ajusta a 6,0 añadiendo partes sólidas de bicarbonato sódico (aproximadamente 15,5 g en total) y la mezcla de reacción se agita por la rotación del matraz a 25 revoluciones por minuto en un ángulo de 45 grados durante 4 horas a 40°C. Los sólidos se filtran, se lavan una vez con 1,2 L de agua desionizada, y luego se calcinan en el aire en un horno mufla calentando a 10°C/min a 110°C durante 4 horas y luego calentando a 2°C/min a 300°C durante 4 horas. Los sólidos calcinados se lavan entonces ocho veces más con 1,2 L de partes de agua desionizada y se secan al vacío (2 torr; 133 Pa) a 50°C durante 4 horas. Los sólidos se calcinan entonces en el aire en un horno mufla calentando a 10°C/min a 110°C durante 4 horas y luego calentando a 2°C/min a la temperatura de calcinación mostrada en la Tabla 2 durante 4 horas. Los sólidos se transfieren entonces a un tubo de cuarzo y se tratan con una corriente de hidrógeno/nitrógeno al 4 % en volumen (100 centímetros cúbicos/hora) a 100°C durante 1 hora, seguido del nitrógeno como catalizador enfriado a la temperatura ambiente. Los sólidos finales contienen 0,9 % en peso de Pd.

EJEMPLO RELATIVO 3: PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Pd/TS-1

Se añade TS1 secado por pulverización (15,778 libras (5,89 kg); 20 % en peso de aglomerante de sílice, 2,1 % en peso de Ti, calcinado a 550°C) a agua desionizada (17,89 L) en un tanque de mezcla de 50 y se agita con un agitador a 500 revoluciones por minuto. El pH de la mezcla se ajusta hasta 7,0 utilizando hidróxido de amonio acuoso al 3 %, después se añade una disolución acuosa de nitrato de tetraamina paladio (0,166 libras (0,075 kg) de Pd, diluida a 1 litro) durante un período de un minuto por una inyección subsuperficial, con agitación. El pH de la mezcla se mantiene en 7,0 durante la adición de paladio añadiendo una disolución de hidróxido de amonio al 3 %. Después de la adición de paladio, el pH se ajusta hasta 7,5 con hidróxido de amonio y la mezcla se agita a 30°C durante 60 minutos manteniendo el pH en 7,4. La mezcla se filtra y se lava (tres veces con 17 L de agua desionizada) y los sólidos se secan al vacío a 50°C hasta que se obtiene un peso constante. Los sólidos se calcinan entonces en aire en un horno mufla calentando a 10°C/min a 110°C durante 4 horas y luego calentando a 2°C/min a la temperatura de calcinación mostrada en la Tabla 2 durante 4 horas. Los sólidos se transfieren entonces a un tubo de cuarzo y se tratan con una corriente de hidrógeno/nitrógeno al 4 % en volumen (100 centímetros cúbicos/hora) a 100°C durante 1 hora, seguido del nitrógeno como catalizador enfriado a la temperatura ambiente. El Catalizador Relativo 3 contiene 0,1 % en peso de Pd.

EJEMPLO 4: REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

Se carga un reactor de acero inoxidable de 300 centímetros cúbicos con una mezcla catalítica del catalizador de Pd soportado (0,07 g) y el polvo TS1 (0,63 g, 2 % en peso de Ti) [o sólo 0,7 g de Pd/TS-1 del Ejemplo Relativo 3], un tampón (13 g, fosfato de amonio acuoso 0,1 M, pH = 6), y metanol (100 g). El reactor se carga después a 300 psig

($2,1 \times 10^6$ KPa) de una alimentación que consiste en hidrógeno al 2 %, oxígeno al 4 %, propileno al 5 %, metano al 0,5 % y nitrógeno en equilibrio (% en volumen). La presión en el reactor se mantiene en 300 psig ($2,1 \times 10^6$ KPa) vía un regulador de presión trasero con los gases de alimentación pasados continuamente por el reactor a 1600 centímetros cúbicos/minuto (medido a 23°C y a una presión de una atmósfera). A fin de mantener un nivel de disolvente constante en el reactor durante el proceso, las alimentaciones de oxígeno, nitrógeno y propileno se pasan por un matraz de acero inoxidable de dos litros (saturador) precediendo al reactor que contiene 1,5 litros de metanol. El reactor se agita a 1500 revoluciones por minuto. La mezcla de reacción se calienta a 60°C y las aguas residuales gaseosas se analizan por CG en línea cada hora y el líquido analizado por CG autónoma al final del proceso de 18 horas. El óxido de propileno y los equivalentes (POE), que incluyen óxido de propileno ("OP"), propilenglicol ("PG"), y éteres de metilo de propilenglicol (PM), son producidos durante la reacción, además del propano formado por la hidrogenación de propileno. Los resultados de los análisis de CG se usan para calcular las selectividades mostradas en las Tablas 1 y 2.

Los resultados de epoxidación (véanse las Tablas 1 y 2) muestran que una mezcla del sistema catalítico (TS-1 + Pd-Au (Pb) / óxido inorgánico) muestra que hay una reducción significativa del propano cuando se calcina a temperaturas en el intervalo de 450-800°C.

TABLA 1: Diferencia de Temperaturas en la Selectividad del Propano

Catalizador	Productividad del Catalizador ¹	T de Calcinación (°C)	T de Reducción (°C)	Selectividad del Propileno (%) ²
1 A *	0,7	300	100	68
1A	0,37	550	100	80
1A	0,41	550	400	79
1A	0,36	600	100	84
1A	0,36	650	100	84
1A	0,35	700	100	82
1A	0,34	750	100	77
1A	0,3	800	100	67
1 B *	0,57	300	100	69
1 B *	0,47	400	100	78
1B	0,49	450	100	82
1B	0,5	500	100	83
1B	0,5	600	100	92
1B	0,48	625	100	89
1B	0,5	650	100	90
1B	0,43	700	100	88
1B	0,32	750	100	88
1 C *	0,54	300	100	50
1 C *	0,49	350	100	58
1C	0,44	450	100	72
1C	0,43	550	100	75
1C	0,33	600	100	74
1C	0,35	600	400	69

¹ Productividad = gramos de POE producidos/gramos de catalizador por hora.

² Selectividad de Propileno = $100 - (\text{moles de propano} / \text{moles de POE} + \text{moles de propano}) * 100$.

* Ejemplo relativo

20

TABLA 2: Diferencia Catalítica en la Selectividad de Propano

Catalizador	Productividad del Catalizador ¹	T de Calcinación/ Reducción (°C)	Selectividad de Propileno (%) ²	Diferencia en Sel. de Propileno (600 vs. 300)
1 A *	0,7	300/100	68	16
1A	0,36	600/100	84	
1 B *	0,57	300/100	69	23
1B	0,5	600/100	92	

ES 2 360 653 T3

Catalizador	Productividad del Catalizador ¹	T de Calcinación/ Reducción (°C)	Selectividad de Propileno (%) ²	Diferencia en Sel. de Propileno (600 vs. 300)
1 C *	0,54	300/100	50	24
1C	0,33	600/100	74	
2 *	0,36	300/100	74	7
2 *	0,44	600/100	81	
3 *	0,37	300/100	68	12
3 *	0,27	600/100	80	

¹ Productividad = gramos de POE producidos/gramos de catalizador por hora.

² Selectividad de Propileno = $100 - (\text{moles de propano} / \text{moles de POE} + \text{moles de propano}) * 100$.

* Ejemplo relativo

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un epóxido que comprende la reacción de una olefina, hidrógeno y oxígeno en presencia de una zeolita de titanio o vanadio y un catalizador soportado que comprende paladio, oro y un vehículo de óxido inorgánico, en el que antes de su uso en el procedimiento, el catalizador soportado es calcinado en presencia de oxígeno a una temperatura dentro del intervalo de 450 a 800 °C y reducido en presencia de hidrógeno a una temperatura mayor que 20 °C.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador soportado es calcinado a una temperatura dentro del intervalo de 550 a 650 °C.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la zeolita de titanio es un silicalito de titanio.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador soportado contiene de 0,01 a 10 por ciento en peso de paladio y de 0,01 a 5 por ciento en peso de oro.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador soportado comprende además plomo.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el vehículo de óxido inorgánico es seleccionado del grupo que consiste en titanias, circonas, niobias, sílices, alúminas, sílice-alúminas, óxidos de tántalo, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, titania-sílices, sílices de circonita, niobia-sílices y sus mezclas.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el vehículo de óxido inorgánico es el dióxido de titanio.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción es realizada en presencia de un disolvente oxigenado seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, agua y sus mezclas.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la olefina es una olefina C2-C6.
10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la reacción es realizada en presencia de un tampón.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la olefina es el propileno, la zeolita de titanio o vanadio es un silicalito de titanio, el vehículo de óxido inorgánico es el dióxido de titanio, la reacción es realizada en un disolvente oxigenado, y la reacción produce óxido de propileno.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el catalizador soportado es calcinado a una temperatura dentro del intervalo de 550 a 650 °C.
13. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el catalizador soportado comprende además plomo.
14. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el disolvente oxigenado es seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, agua y sus mezclas.
15. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la reacción es realizada en presencia de un tampón.