

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 548**

51 Int. Cl.:

B01J 23/52 (2006.01)

B01J 23/66 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07844932 .9**

96 Fecha de presentación: **07.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2086674**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54 Título: **PROCESO DE HIDROOXIDACIÓN USANDO UN CATALIZADOR PREPARADO A PARTIR DE UN COMPLEJO DE AGREGADOS DE ORO.**

30 Prioridad:
17.11.2006 US 859738 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.01.2012

73 Titular/es:
Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:
DHINGRA, Sandeep;
SCHRODEN, Rick;
WATSON, Keith;
BARTON, David;
BOWMAN, Robert;
ITO, Larry;
TRENT, David y
WEINER, Heiko

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 372 548 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de hidrooxidación usando un catalizador preparado a partir de un complejo de agregados de oro

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de Estados Unidos número de serie 60/859.738 presentada el 17 de noviembre de 2006.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la hidrooxidación de olefinas, como propileno, por oxígeno en presencia de hidrógeno para formar óxidos de olefinas, como óxido de propileno.

10 Los óxidos de olefinas, como el óxido de propileno, se usan para alcoxilar alcoholes para formar poliéter-polioles, que encuentran amplia utilidad en la fabricación de poliuretanos y elastómeros sintéticos. Los óxidos de olefinas también son intermedios importantes en la fabricación de alquilenglicoles, como propilenglicol, y alcanolaminas, como isopropanolamina, que son útiles como disolventes y tensioactivos.

15 La oxidación directa de olefinas que tienen tres o más átomos de carbono (olefinas C₃₊) con oxígeno ha sido objeto de intenso interés industrial durante décadas. Se ha enfocado mucho esfuerzo en la oxidación directa de propileno a óxido de propileno por oxígeno. Dicho proceso ha sido propuesto para reemplazar procesos indirectos de varias etapas practicados actualmente, incluidas las rutas bien conocidas de clorhidrina e hidroperóxidos orgánicos a óxido de propileno. Se sabe que los catalizadores de plata pueden catalizar la oxidación directa de propileno a óxido de propileno con oxígeno, con una selectividad no mayor que aproximadamente 70 por ciento en moles. Desafortunadamente, el proceso produce cantidades importantes de subproductos de oxidación parcial, incluidas acroleína, acetona y propionaldehído, así como subproductos de oxidación fuerte, a saber, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

25 En los últimos diez años muchas patentes han descrito la oxidación directa de olefinas que tienen tres o más átomos de carbono con oxígeno en presencia de hidrógeno para formar óxidos de olefinas. Se han descrito catalizadores para la hidrooxidación, que comprenden oro, plata y metales nobles, como paladio y platino, y opcionalmente uno o más promotores, como metales alcalinos, alcalinotérreos y de las tierras raras, depositados sobre un soporte que contiene titanio, como titania o un titanosilicato zeolítico. En particular, el oro u oro combinado con plata y/o un metal noble (por ejemplo, un catalizador bimetalico con paladio) ha sido el objeto de una actividad considerable de patentes, describiendo algunas patentes oro oxidado como especie catalíticamente activa y describiendo otras patentes oro metálico de un tamaño de partículas mayor que 1 nanómetro (nm) y menor que aproximadamente 100 nm como especie catalíticamente activa. Un grupo representativo de patentes dirigidas a la hidrooxidación de olefinas C₃₊ usando catalizadores que comprenden oro, plata y/o un metal noble depositado sobre un soporte que contiene titanio incluyen las siguientes: EP-A1-0.709.360, WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415, US 6.255.499, WO 03/062196, WO 96/02323, WO 97/25143 y WO 97/47386. En la técnica anterior antes mencionada, los catalizadores se preparan por impregnación o precipitación a partir de una o más soluciones de sales solubles de oro, plata y/o uno o más metales nobles y sales solubles de uno o más promotores. La técnica anterior antes mencionada describe, para dichos procesos de hidrooxidación, una alta selectividad hacia óxidos de olefinas, lo más particularmente, hacia el óxido de propileno. Se puede conseguir una selectividad hacia el óxido de propileno mayor que aproximadamente 90 por ciento en moles y también se han descrito selectividades hacia el óxido de propileno superiores a 95 por ciento en moles.

40 La solicitud de patente US-A-1-2004/0180787 describe una composición que contiene partículas de oro de un diámetro medio de 2-3 nanómetros (nm) embebidas en un aerogel de titania (TiO₂) que está compuesto de partículas de titania de 10-12 nm de tamaño. La composición se prepara formando un sol que contiene coloides de oro protegidos por un ligando de tiolato en una solución de síntesis de aerogel o ambigel de un compuesto precursor de titania y envejeciendo y secando el sol.

45 La solicitud de patente DE-A1-19609301 describe complejos de agregados de oro-ligandos de fosfina, por ejemplo un complejo de agregados de Au₅₅-ligandos depositados sobre TiO₂ para uso aparente en una reacción catalítica iniciada electromagnéticamente, mencionada en general para reacciones de isomerización, hidrogenación, desproporcionamiento y alquilación, así como para oxidar α-olefinas a epóxidos.

50 *Journal of Catalysis*, 243 (2006), 64-73, describe una composición que contiene un complejo de agregados de Au₁₃-ligandos depositados sobre TiO₂, en el que los ligandos comprenden trifenilfosfina (Ph₃P) y un tiolato.

55 A pesar de dichos avances, es necesario resolver varios problemas de la técnica anterior antes de que la ruta de hidrooxidación pueda reemplazar a los actuales procesos de fabricación para preparar óxidos de olefinas. En primer lugar es necesario mejorar la eficiencia del hidrógeno. El hidrógeno es un reactante necesario para producir el óxido de olefina. Por cada mol de óxido de olefina producida, el proceso de hidrooxidación de olefinas produce un equivalente estequiométrico de agua. También se puede formar agua adicional mediante una o más reacciones secundarias no deseables, por ejemplo, por oxidación directa de hidrógeno con oxígeno. La eficiencia del hidrógeno

se puede calcular midiendo la relación molar de agua a óxido de olefina, por ejemplo, agua a óxido de propileno (H_2O/PO) en la corriente del producto. Deseablemente, esta relación es 1/1 pero en la práctica, en cualquier momento de la operación del proceso, se observa usualmente una relación mayor. Además, con los catalizadores usuales de la técnica anterior, se puede incrementar inaceptablemente con el tiempo la formación de agua y la relación molar de agua a óxido de olefina. Aunque es informativo seguir la relación molar de agua a óxido de olefina a intervalos a lo largo del proceso, la relación molar acumulada de agua a óxido de olefina puede ser más indicativa de la eficiencia global del hidrógeno. Para los fines de la presente invención, el término "relación molar acumulada de agua/óxido de olefina" significa la relación molar media de agua/óxido de olefina en el tiempo total del ensayo, preferiblemente la media de las mediciones de las concentraciones de agua y óxido de olefina en la corriente del producto tomadas por lo menos cada tres horas, preferiblemente por lo menos cada dos horas y más preferiblemente cada hora. En procesos de la técnica anterior, la relación molar acumulada de agua/óxido de olefina se incrementa y con frecuencia es superior a aproximadamente 10/1, que es un valor inaceptablemente alto.

En segundo lugar, los procesos de la técnica anterior funcionan a una temperatura típicamente entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 170°C. Fuera de este intervalo de temperatura, y con frecuencia dentro de este intervalo dependiendo del catalizador, los procesos de la técnica anterior tienen menor selectividad hacia los óxidos de olefinas y mayor selectividad hacia productos de oxidación parcial no deseables (por ejemplo, propionaldehído, acetona y acroleína), productos de hidrogenación (por ejemplo, propano) y agua. Además, los catalizadores de la técnica anterior tienden a desactivarse rápidamente cuando se incrementa la temperatura. Es deseable operar a temperaturas mayores, por ejemplo, a 160°C o más, con actividad y selectividad estables, porque se puede utilizar, si se desea, un coproducto (corriente) de agua más caliente en operaciones corriente abajo. La integración del calor resultante de esto puede ser beneficiosa para la economía y manejo general de la planta.

En tercer lugar, en determinaciones de la economía global de los procesos de hidrooxidación, se debe tener en cuenta la cantidad de oro, plata y metal noble presentes en el catalizador. El oro, plata y metales nobles son notablemente costosos; por lo tanto, toda disminución de las cantidades requeridas para el catalizador de hidrooxidación proporcionará un valor añadido.

En cuarto lugar, y lo que es más importante, la actividad de los catalizadores de hidrooxidación de la técnica anterior disminuye con el tiempo y alcanza un nivel reducido de actividad después de algunos días. En ese momento, se debe parar el proceso de hidrooxidación y regenerar el catalizador. En la técnica hay necesidad de estabilizar la actividad del catalizador durante un tiempo mayor de funcionamiento, para incrementar los intervalos entre regeneraciones del catalizador e incrementar la vida útil del catalizador. En la presente memoria, el término "vida útil del catalizador" se refiere al tiempo medido desde el inicio del proceso de hidrooxidación hasta el momento en el que el catalizador, después de una o más regeneraciones, ha perdido actividad suficiente por lo que aquél se hace inaceptable, en particular, desde un punto de vista comercial.

T. Alexander Nijhuis et al., en *Industrial Engineering and Chemical Research*, 38 (1999), 884-891, describen un catalizador que contiene partículas de oro sobre la superficie exterior de un soporte de titanosilicato, para la hidrooxidación de propileno con oxígeno en presencia de hidrógeno para formar óxido de propileno. El catalizador se prepara por deposición-precipitación convencional a partir de una solución acuosa de cloruro de oro (III).

Además, varias referencias, como las ilustradas por T. V. Choudhary et al., *Journal of Catalysis*, 207 (2002), 247-255, describen catalizadores compuestos de nanopartículas de oro soportadas sobre titanía y preparados a partir de complejos de agregados de oro-ligandos de fosfina. La solicitud de patente WO 2005/030382 describe un catalizador heterogéneo que comprende partículas de oro sobre un medio soporte, como alúmina recubierta con óxido de titanio, en el que las partículas de oro se han depositado físicamente por vapor con una relación de longitud de penetración en el intervalo de aproximadamente 1×10^{-9} a aproximadamente 0,1. Estas referencias no mencionan procesos de hidrooxidación.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Esta invención proporciona un proceso de hidrooxidación para preparar un óxido de olefina directamente a partir de una olefina y oxígeno en presencia de hidrógeno. El proceso comprende poner en contacto una olefina que tiene tres o más átomos de carbono con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones del proceso suficientes para producir el correspondiente óxido de olefina. El catalizador de hidrooxidación empleado en el proceso de esta invención comprende nanopartículas de oro depositadas sobre partículas de un soporte nanoporoso de titanosilicato, preparándose el catalizador mediante un proceso que comprende depositar un complejo de agregados de oro-ligandos sobre un soporte nanoporoso de titanosilicato bajo condiciones suficientes para formar un precursor del catalizador, y después calentar y/o tratar químicamente el precursor del catalizador bajo condiciones suficientes para formar el catalizador de hidrooxidación.

El proceso novedoso de esta invención es útil para producir un óxido de olefina directamente a partir de una olefina que tiene tres o más átomos de carbono y oxígeno en presencia de hidrógeno. Las ventajas del proceso de esta invención se discuten a continuación; pero dicha discusión no debe suponer limitación alguna en el proceso reivindicado en esta invención. Como primera ventaja, el proceso de esta invención consigue típicamente una actividad estable del catalizador durante un período de tiempo prolongado de funcionamiento de más de

aproximadamente 25 días y preferiblemente de más de aproximadamente 30 días. El tiempo prolongado de funcionamiento incrementa beneficiosamente los intervalos entre regeneraciones del catalizador por lo que se incrementa la vida útil del catalizador. Además, en realizaciones preferidas, el proceso de esta invención produce beneficiosamente el óxido de olefina con una selectividad mayor que aproximadamente 90 por ciento en moles y preferiblemente mayor que aproximadamente 93 por ciento en moles, durante el tiempo mantenido de funcionamiento. Otros productos de la oxidación pueden incluir dióxido de carbono, acroleína, acetona, acetaldehído y propionaldehído que, como se indicará más adelante, se producen en cantidades aceptables si es que se producen. En comparación con procesos de la técnica anterior, el proceso de esta invención puede operar a temperaturas mayores sin disminuir esencialmente la selectividad hacia el óxido de olefina y sin incrementar la cantidad de subproductos de oxidación parcial. Aunque en la práctica, los procesos de la técnica anterior operan típicamente a temperaturas de aproximadamente 70°C a aproximadamente 170°C, el proceso de esta invención, en la práctica, opera a una temperatura de aproximadamente 160°C a aproximadamente 300°C con lo que proporciona mayor flexibilidad de temperatura. Como el agua es un coproducto del proceso de la invención, si se desea, operar a temperaturas mayores puede proporcionar un número mayor de créditos de vapor de agua. En consecuencia, el proceso de esta invención se puede integrar en un diseño total de planta en el que el calor derivado del vapor de agua se usa para realizar procesos adicionales, por ejemplo, la separación del óxido de olefina del agua coproducida. En comparación con procesos de la técnica anterior, el proceso de esta invención tiene una mejor eficiencia del hidrógeno, medida por la relación acumulada de agua/óxido de olefina. En la presente invención, en el tiempo total de funcionamiento se puede conseguir una relación molar acumulada de agua /óxido de olefina menor que aproximadamente 8/1, preferiblemente menor que aproximadamente 6/1. El proceso de esta invención se puede realizar ventajosamente con una carga menor de oro sobre el soporte de titanosilicato sin pérdida de actividad del catalizador en comparación con procesos de la técnica anterior. Se puede emplear, con ventaja económica, una carga de oro de aproximadamente 10 a aproximadamente 20.000 partes por millón (ppm), preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000 ppm.

En un segundo aspecto, esta invención proporciona una composición de un catalizador novedoso que comprende nanopartículas de oro depositadas sobre partículas de un soporte nanoporoso de titanosilicato, preparándose el catalizador mediante un proceso que comprende depositar un complejo de agregados de oro-ligandos sobre un soporte nanoporoso de titanosilicato bajo condiciones suficientes para formar un precursor del catalizador y después calentar y/o tratar químicamente el precursor del catalizador bajo condiciones suficientes para formar la composición del catalizador.

La composición del catalizador antes mencionado se prepara mediante un método que comprende depositar un complejo de agregados de oro-ligandos sobre un soporte nanoporoso de titanosilicato bajo condiciones suficientes para formar una composición del precursor del catalizador y después calentar y/o tratar químicamente la composición del precursor del catalizador bajo condiciones suficientes para formar una composición del catalizador que comprende nanopartículas de oro depositadas sobre partículas de un soporte nanoporoso de titanosilicato.

En un tercer aspecto, esta invención proporciona una composición del precursor del catalizador que comprende un complejo de agregados de oro-ligandos depositados sobre partículas de un soporte nanoporoso de titanosilicato.

La composición del precursor del catalizador de esta invención se emplea beneficiosamente para preparar la composición del catalizador de esta invención, que se puede emplear eficazmente en el proceso de hidrooxidación antes mencionado en el que una olefina que tiene tres o más átomos de carbono se convierte directa y selectivamente en el correspondiente óxido de olefina con oxígeno en presencia de hidrógeno.

DIBUJOS

La figura 1 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en función del tiempo en el proceso de esta invención ilustrado en el ejemplo 1, en el que se oxida propileno por oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de una realización del catalizador de esta invención preparado a partir de un compuesto de agregados de Au₉-ligandos.

La figura 2 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en la realización del proceso ilustrado en el ejemplo 1.

La figura 3 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en función del tiempo en el proceso de la invención ilustrado en el ejemplo 2 que usa una realización del catalizador de esta invención preparado a partir de un compuesto de agregados de Au₉-ligandos.

La figura 4 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en la realización del proceso ilustrado en el ejemplo 2.

La figura 5 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en el proceso de esta invención ilustrado en el ejemplo 3 que usa una realización del catalizador de esta invención preparado a partir de un complejo de agregados de Au-ligandos marca Nanogold[®]

La figura 6 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en la realización del proceso ilustrado en el ejemplo 3.

5 La figura 7 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en la realización del proceso ilustrado en el ejemplo 4, en el que se hace reaccionar propileno con oxígeno en presencia de hidrógeno y un catalizador preparado a partir de un complejo de agregados mixtos de Pt-Au₆.

La figura 8 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en función del tiempo en el proceso de esta invención ilustrado en el ejemplo 5 que usa una realización del catalizador de esta invención preparado a partir de un complejo de agregados de Au-ligandos cargados positivamente marca Nanoprobos.

10 La figura 9 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en la realización del proceso ilustrado en el ejemplo 5.

15 La figura 10 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en función del tiempo en el proceso de esta invención ilustrado en el ejemplo 6 que usa una realización del catalizador de esta invención preparado a partir de un complejo de agregados cargados negativamente de Au-ligandos marca Nanoprobos.

La figura 11 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en la realización del proceso ilustrado en el ejemplo 6.

20 La figura 12 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en función del tiempo en el proceso de esta invención ilustrado en el ejemplo 7 que usa una realización del catalizador de esta invención preparado a partir de un complejo de agregados de Au₅₅-ligandos.

La figura 13 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en la realización del proceso ilustrado en el ejemplo 7.

25 La figura 14 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en función del tiempo en el proceso de esta invención ilustrado en el ejemplo 8 que usa una realización del catalizador de esta invención preparado a partir de un complejo de agregados de Au-ligandos marca Nanogold®.

La figura 15 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en la realización del proceso ilustrado en el ejemplo 8.

30 La figura 16 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en función del tiempo en un proceso comparativo descrito en el experimento comparativo 1 que usa un catalizador que contiene ácido cloroacético.

La figura 17 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en el proceso comparativo ilustrado en el experimento comparativo 1.

35 La figura 18 proporciona una gráfica de la conversión de propileno en función del tiempo y una gráfica de la selectividad hacia el óxido de propileno en función del tiempo en el proceso comparativo descrito en el experimento comparativo 2 que usa un catalizador que contiene ácido cloroáurico.

La figura 19 proporciona una gráfica de la relación molar acumulada de agua a óxido de propileno en función del tiempo en el proceso comparativo ilustrado en el experimento comparativo 2.

40 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El novedoso proceso de hidrooxidación de esta invención comprende poner en contacto una olefina que tiene tres o más átomos de carbono con oxígeno en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones del proceso suficientes para preparar el correspondiente óxido de olefina. Opcionalmente, los reaccionantes que comprenden la olefina, oxígeno e hidrógeno se pueden alimentar con uno o más diluyentes, como se describirá más adelante. Las cantidades molares relativas de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional pueden ser cualesquiera que sean suficientes para preparar el óxido de olefina deseado. En una realización preferida de esta invención, la olefina es una olefina C₃₋₁₂, que se convierte en el correspondiente óxido de olefina C₃₋₁₂. En una realización más preferida, la olefina es una olefina C₃₋₈, que se convierte en el correspondiente óxido de olefina C₃₋₈. En la realización más preferida, la olefina es propileno y el óxido de olefina es óxido de propileno.

50 El catalizador de hidrooxidación empleado en el proceso de esta invención comprende nanopartículas de oro depositadas sobre partículas de un soporte nanoporoso de titanosilicato, preparándose el catalizador mediante un proceso que comprende depositar un complejo de agregados de oro-ligandos sobre un soporte nanoporoso de

titanosilicato bajo condiciones suficientes para formar un precursor del catalizador y después calentar y/o tratar químicamente el precursor del catalizador bajo condiciones suficientes para formar el catalizador.

5 Para los fines de esta invención, el término "nanopartículas de oro" se refiere, en sentido amplio, a partículas de oro que tienen un diámetro (o dimensión mayor en el caso de partículas no esféricas) que varía de más de 0,6 nm a menos de 50 nm, preferiblemente de más de 0,7 nm a menos de 10 nm.

10 Para los fines de esta invención, el término "soporte que contiene titanio" se refiere a cualquier sólido en el que el titanio es un componente integral de la estructura principal del sólido o en el que el titanio está injertado en la estructura principal del sólido o en el que está presente una combinación de titanio integral e injertado. El término "nanoporoso" referido al soporte que contiene titanio se refiere a la presencia de canales, poros y/o cavidades en la estructura principal del soporte; teniendo los citados canales, poroso o cavidades un diámetro (o dimensión mayor) de 0,2 a 50 nm. No hay limitación alguna en cuanto a la distribución de los canales, poros y/o cavidades, que pueden estar distribuidos de forma regular o irregular por toda la estructura principal del sólido. Los propios canales pueden ser uni-, bi- o tridimensionales.

15 En la presente memoria, el término "ligando" se refiere a cualquier molécula neutra orgánica o inorgánica o ion con carga eléctrica unido a uno o más átomos metálicos, en este caso, oro o cualquier otro metal del catalizador, como plata o metales nobles, como paladio o platino. En la presente memoria, el término "ligando" incluye singular y plural y, por lo tanto, puede incluir un complejo de agregados que contienen sólo un ligando o un complejo de agregados que contienen dos o más ligandos, que pueden ser iguales o diferentes.

20 En la presente memoria, el término "complejo" significa un compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas y/o iones ricos electrónicamente (ligandos) con uno o más átomos o iones (por ejemplo, metálicos) pobres electrónicamente. En este caso, el o los átomos pobres electrónicamente son oro o una combinación de oro, plata y un metal noble, como se explicará más adelante. Este planteamiento no implica que todos los átomos de oro o de otros metales presentes en el complejo de agregados sean pobres electrónicamente. Algunos de los átomos de oro y/o de otros metales pueden ser pobres electrónicamente y estar unidos a uno o más ligandos mientras que los átomos de oro y/o metales pueden no ser pobres electrónicamente y estar unidos a otros átomos metálicos pero no a ligandos.

En la presente memoria, el término "agregado" se refiere a una colección o grupo de átomos de oro que comprende una pluralidad de dos o más átomos de oro.

30 En una realización preferida, el complejo de agregados de oro-ligandos tiene un diámetro (o dimensión mayor) mayor que el tamaño de poros del soporte nanoporoso de titanosilicato. Esta realización preferida asegura sustancialmente que el complejos de agregados de oro-ligandos y, en consecuencia, las nanopartículas de oro no pueden entrar en los poros, canales o cavidades del soporte nanoporoso de titanosilicato y, por lo tanto, permanece sustancialmente sobre la superficie exterior del soporte.

35 En otra realización preferida, el complejo de agregados de oro-ligandos comprende un complejo de agregados de oro-ligandos que tienen uno o más ligandos seleccionados del grupo que consiste en aminas, iminas, amidas, imidas, fosfinas, tioles, tiolatos y mezclas de estos ligandos. En otra realización preferida, el complejo de agregados de oro-ligandos comprende un complejo de agregados de oro-ligandos de organofósforo, más preferiblemente, un complejo de agregados de oro-ligandos de organofosfinas.

40 En otra realización preferida, el titanosilicato nanoporoso es un titanosilicato nanoporoso con la estructura cristalográfica MFI. El titanosilicato con estructura MFI tiene un tamaño máximo de poros de aproximadamente $0,54 \pm 0,04$ nm. En una realización más preferida en la que el titanosilicato nanoporoso tiene una estructura MFI, el complejo de agregados de oro-ligandos tiene un diámetro (o dimensión mayor) mayor que 0,54 nm (5,4 Angstroms).

45 También en otra realización, el catalizador de hidrooxidación comprende además un promotor, definido como cualquier metal elemental o ion metálico que aumenta el rendimiento del catalizador, como se detallará más adelante. Más preferiblemente, el promotor se selecciona de plata, elementos de los grupos 1 y 2, lantánidos y actínidos y las sales y/u otros compuestos de estos elementos, así como mezclas de los mismos, referenciados en el CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75ª edición, CRC Press, 1994.

En otro aspecto, esta invención proporciona una composición de un precursor del catalizador que comprende un complejo de agregados de oro-ligandos depositados sobre partículas de un soporte nanoporoso de titanosilicato.

50 En el proceso de esta invención se puede emplear cualquier olefina que contenga tres o más átomos de carbono o una mezcla de dichas olefinas. Son adecuadas monoolefinas así como compuestos que contienen dos o más enlaces olefínicos, como los dienos. La olefina puede ser un hidrocarburo simple que contiene sólo átomos de carbono e hidrógeno o, alternativamente, la olefina puede estar sustituida en cualquiera de los átomos de carbono con un sustituyente inerte. El término "inerte", usado en la presente memoria, requiere que el sustituyente sea sustancialmente no reactivo en el proceso de esta invención. Los sustituyentes inertes adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, haluros, éter, éster, alcohol y restos aromáticos; preferiblemente cloro, éter C₁₋₁₂, éster C₁₋₁₂, alcohol C₁₋₁₂ y restos aromáticos C₁₋₁₂. Ejemplos no limitativos de olefinas que son adecuadas para el proceso de

esta invención incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, 2-metilpropeno, 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno y, análogamente, los diversos isómeros de metilpenteno, etilbuteno, hepteno, metilhexeno, etilpenteno, propilbuteno, los octenos, incluido preferiblemente 1-octeno, y otros análogos superiores de estos; así como butadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, alcohol alílico, alil éter, alil etil éter, butirato de alilo, acetato de alilo, alilbenceno, alil fenil éter, alil propil éter y alilanisol. Preferiblemente la olefina es una olefina C_{3-12} sustituida o no sustituida, más preferiblemente una olefina C_{3-8} sustituida o no sustituida. Lo más preferiblemente la olefina es propileno. Muchas de las olefinas antes mencionadas se pueden conseguir comercialmente; otras se pueden preparar por procesos químicos conocidos por los expertos en la materia.

La cantidad de olefina empleada puede variar dentro de un intervalo amplio con la condición de que se produzca en el proceso el correspondiente óxido de olefina. En general, la cantidad de olefina depende de las características específicas del procedimiento, incluidas, por ejemplo, el diseño del reactor, la olefina específica y consideraciones económicas y de seguridad. Los expertos en la materia sabrán cómo determinar un intervalo adecuado de concentraciones de olefina para las características específicas del proceso. A la luz de la descripción de la presente memoria, la cantidad de olefina es típicamente mayor que aproximadamente 1, preferiblemente mayor que aproximadamente 5 y más preferiblemente mayor que aproximadamente 10 por ciento en moles, basado en el número total de moles de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional. Típicamente, la cantidad de olefina es menor que aproximadamente 99, preferiblemente menor que aproximadamente 80 y más preferiblemente menor que aproximadamente 60 por ciento en moles, basado en el número total de moles de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional.

También se requiere oxígeno para el proceso de esta invención. Es aceptable cualquier fuente de oxígeno, incluidos aire u oxígeno molecular esencialmente puro. Pueden ser adecuadas otras fuentes de oxígeno, incluidos ozono y óxidos de nitrógeno, como óxido nitroso. Se prefiere oxígeno molecular. La cantidad de oxígeno empleado puede variar dentro de un amplio intervalo siempre que la cantidad sea suficiente para producir el óxido de olefina deseado. Preferiblemente la cantidad de oxígeno es mayor que aproximadamente 0,01, más preferiblemente mayor que aproximadamente 1 y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 5 por ciento en moles, basado en el número total de moles de olefina, hidrógeno, oxígeno y diluyente opcional. Preferiblemente la cantidad de oxígeno es menor que aproximadamente 30, más preferiblemente menor que aproximadamente 25 y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 20 por ciento en moles, basado en el número total de moles de olefina, hidrógeno, oxígeno y diluyente opcional. Por encima de aproximadamente 20 por ciento en moles, la concentración de oxígeno puede estar dentro del intervalo inflamable para mezclas de olefina-oxígeno-hidrógeno.

También se requiere hidrógeno para el procedimiento de esta invención. En ausencia de hidrógeno, la actividad del catalizador disminuye significativamente. Se puede alimentar al proceso de esta invención cualquier fuente de hidrógeno incluido, por ejemplo, hidrógeno molecular obtenido de la deshidrogenación de hidrocarburos y alcoholes. En una realización alternativa de esta invención, el hidrógeno se puede generar *in situ* en el reactor de oxidación de la olefina, por ejemplo, deshidrogenando alcanos, como propano o isobutano, o alcoholes, como isobutanol. Alternativamente, se puede usar hidrógeno para generar un complejo de catalizador-hidruro o un complejo de catalizador-hidrógeno que puede proporcionar al proceso el hidrógeno necesario. La cantidad traza de hidrógeno presente en el aire es despreciable para proporcionar la cantidad necesaria de hidrógeno al proceso de esta invención. Se debe alimentar al proceso o generar *in situ* en el proceso una fuente de hidrógeno adicional.

Se puede emplear cualquier cantidad de hidrógeno en el procedimiento siempre que la cantidad sea suficiente para producir el óxido de olefina. Las cantidades adecuadas de hidrógeno son típicamente mayores que aproximadamente 0,01, preferiblemente mayores que aproximadamente 0,1 y más preferiblemente mayores que aproximadamente 3 por ciento en moles, basado en el número total de moles de olefina, hidrógeno, oxígeno y diluyente opcional. Las cantidades adecuadas de hidrógeno son típicamente menores que aproximadamente 50, preferiblemente menores que aproximadamente 30 y más preferiblemente menores que aproximadamente 20 por ciento en moles, basado en el número total de moles de olefina, hidrógeno, oxígeno y diluyente opcional.

Además de los reaccionantes anteriores, puede ser deseable emplear un diluyente, aunque el uso de éste es opcional. Puesto que el proceso de esta invención es exotérmico, un diluyente proporciona beneficiosamente un medio de retirar y disipar el calor producido. Además, el diluyente proporciona un régimen aumentado de concentraciones en el que los agentes reaccionantes no son inflamables. El diluyente puede ser cualquier gas o líquido que no inhiba el proceso de esta invención. El diluyente específico elegido dependerá de la manera en que se realice el proceso. Por ejemplo, si el proceso se realiza en fase gaseosa, entonces los diluyentes gaseosos adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, helio, nitrógeno, argón, metano, dióxido de carbono, vapor de agua y mezclas de los mismos. Si el proceso se realiza en fase líquida, entonces el diluyente puede ser cualquier líquido estable a la oxidación y térmicamente estable. Ejemplos de diluyentes líquidos adecuados incluyen alcoholes alifáticos, preferiblemente alcoholes alifáticos C_{1-10} , como metanol y t-butanol; alcoholes alifáticos clorados, preferiblemente alcanos C_{1-10} clorados, como cloropropanol; hidrocarburos clorados, preferiblemente hidrocarburos C_{1-10} clorados, como dicloroetano y bencenos clorados, incluidos clorobenceno y diclorobenceno; hidrocarburos aromáticos, preferiblemente hidrocarburos aromáticos C_{6-15} , como benceno, tolueno y xilenos; éteres, preferiblemente éteres C_{2-20} , incluidos tetrahidrofurano y dioxano; así como poliéteres, poliésteres y polialcoholes líquidos.

Si se usa un diluyente en la fase gaseosa, la cantidad de diluyente es típicamente mayor que aproximadamente 0, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,1 y más preferiblemente mayor que aproximadamente 17 por ciento en moles, basado el número total de moles de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente. Si se usa un diluyente en la fase gaseosa, la cantidad de diluyente es típicamente menor que aproximadamente 90, preferiblemente menor que aproximadamente 80 y más preferiblemente menor que aproximadamente 70 por ciento en moles, basado en el número total de moles de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente. Si se usa un diluyente (o disolvente) líquido en la fase líquida, la cantidad de diluyente (o disolvente) es típicamente mayor que aproximadamente 0 y preferiblemente mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso, basado en el peso total de olefina y diluyente. Si se usa un diluyente líquido en la fase líquida, la cantidad de diluyente líquido es típicamente menor que aproximadamente 99 y preferiblemente menor que aproximadamente 95 por ciento en peso, basado en peso total de olefina y diluyente.

Las concentraciones antes descritas de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente se basan adecuadamente en los diseños del reactor y parámetros del proceso descrito en la presente memoria. Los expertos en la materia reconocerán que, en otras diversas realizaciones técnicas del proceso, se pueden emplear adecuadamente concentraciones distintas de las descritas en la presente memoria.

El catalizador que se emplea beneficiosamente en el proceso de hidroxidación de esta invención comprende nanopartículas de oro depositadas sobre un soporte nanoporoso de titanosilicato. El oro está presente predominantemente en forma de oro metálico (oro elemental o de valencia cero). En este contexto, el término "predominantemente" significa mayor que aproximadamente 80 por ciento, preferiblemente mayor que aproximadamente 85 por ciento y más preferiblemente mayor que aproximadamente 90 por ciento en peso de oro metálico. También puede estar presente oro oxidado, en cualquier estado de oxidación, desde mayor que 0 hasta +3, como especie transitoria durante el ciclo de hidroxidación catalítica o en alguna forma estabilizada. Para determinar el estado de oxidación del oro se puede emplear cualquier técnica analítica capaz de medir estados de oxidación y/o sus cantidades relativas, incluidas, por ejemplo, espectroscopia de fotoelectrones irradiados con rayos X (XPS) o dispersión Mie medida con un espectrómetro de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-VIS DRS). Se prefiere la XPS que se puede captar con un instrumento XPS Kratos Axis 165 o con un instrumento XPS PHI 5400 o con cualquier otro equivalente.

Se puede emplear beneficiosamente espectroscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para visualizar las partículas de oro presentes en la composición del catalizador en su forma virgen o usada, así como en la composición del precursor del catalizador. Para este fin se puede emplear cualquier microscopio electrónico de transmisión que tenga una resolución punto a punto de 2 Angstroms o mayor. Para determinar la media o mediana (dependiendo de la preferencia del analista) del tamaño de partículas se emplean típicamente estadísticas de recuento por TEM. (El "tamaño medio de partículas" se calcula dividiendo la suma de de los tamaños de todas las partículas de la muestra por el número de partículas de la muestra. La "mediana del tamaño de partículas" es el tamaño en el que el 50 por ciento de las partículas son de menor tamaño y el 50 por ciento de las partículas son de mayor tamaño). Como referencia sobre estadísticas de recuento por TEM, véase A. K. Dayte et al., *Catalysis Today*, 111 (2000), 59-67. Típicamente la composición del catalizador de esta invención comprende una distribución de nanopartículas de oro cuyo diámetro (o dimensión mayor en el caso de partículas no esféricas) varía desde mayor que aproximadamente 0,6 nm y preferiblemente desde mayor que aproximadamente 0,7 nm hasta típicamente menor que aproximadamente 50 nm, preferiblemente hasta menor que aproximadamente 20 nm, preferiblemente hasta menor que aproximadamente 10 nm y aún más preferiblemente hasta menor que aproximadamente 8 nm, medido por HRTEM. En una realización más preferida, el tamaño medio de las partículas de oro del catalizador virgen varía desde aproximadamente 0,8 nm hasta menor que aproximadamente 8,0 nm, medido por HRTEM. Las nanopartículas de oro no están limitadas a morfología específica alguna. Se puede encontrar cualquier forma, incluidas, por ejemplo, bicapas, láminas planas, hemisferas, formas achatadas (por ejemplo, esferas aplastadas), octaedros y variaciones truncadas de estas formas.

Adicionalmente, se puede obtener espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X (XAFS) con una fuente de luz de rayos X del tipo de sincrotrón [por ejemplo, Advanced Photon Source (de Argonne National Laboratory) o National Synchrotron Light Source (de Brookhaven National Laboratory)] para proporcionar información sobre la media o mediana del tamaño de las partículas de oro en cualquier forma del catalizador (virgen o usado) o del precursor del catalizador. La técnica depende de la medición del número de coordinación (o número de átomos de oro contiguos), que está relacionado con el tamaño de las partículas de oro. La XAFS también puede proporcionar información sobre el estado medio de oxidación del oro.

En realizaciones preferidas del catalizador de esta invención en las que el soporte tiene un tamaño de poros entre 0,2 y 1 nm, las nanopartículas de oro están situadas sustancialmente sobre la superficie exterior o externa de las partículas del soporte nanoporoso de titanosilicato. Para los fines de esta invención, la "superficie exterior" del soporte nanoporoso de titanosilicato comprende la superficie externa o envoltura que rodea a las partículas o aglomerados del soporte. La superficie exterior incluye todas las prominencias y también la superficie de fisuras que son más anchas que profundas. Por el contrario, la "superficie interior o interna" comprende las paredes de todos los poros, canales, cavidades y fisuras que son más profundas que anchas. Con referencia a las nanopartículas de oro que están situadas sustancialmente sobre la superficie exterior del soporte en realizaciones preferidas de esta invención, el término "sustancialmente" significa que más de aproximadamente 90 por ciento y preferiblemente que más de aproximadamente 95 por ciento de las nanopartículas de oro están situadas sobre la superficie exterior del

soporte. En consecuencia, menos de 10 por ciento y preferiblemente menos de aproximadamente 5 por ciento de las nanopartículas de oro están presentes sobre la superficie interior del soporte de titanosilicato.

El tamaño y situación de las nanopartículas de oro se pueden observar por microscopía electrónica de transmisión (TEM) o por microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM), preferiblemente por tomografía mediante microscopía electrónica de transmisión (tomografía TEM). La tomografía TEM proporciona una determinación de la estructura tridimensional mediante microscopía electrónica. La muestra se observa mediante TEM a diferentes ángulos de rotación, por ejemplo, 0°, 15°, 20°, 40°, etc.; y de la recopilación resultante de fotografías los expertos pueden determinar si una partícula de oro está situada sobre una superficie exterior o sobre una pared interior. La tomografía TEM se puede realizar usando un FEI Tecnai-12 TEM (FEI COMPANY[®], número de serie D250) operando a 120 kV. El microscopio está equipado típicamente con una platina CAMPUS[®] controlada totalmente por ordenador. Se puede usar un programa de tomografía marca FEI para controlar las condiciones de formación de la imagen y titulación durante la adquisición de la corrección. La alineación de la serie de corrección y la reconstrucción del volumen 3-D se pueden realizar con el programa Inspect3D[®] (FEI Company[®]). Se puede usar el programa Amira[®] (versión 3.1.1, FEI Company[®]) para la visualización y manipulación del volumen 3-D.

Se proporcionan las siguientes publicaciones para la capacitación de mediciones TEM y tomografía TEM: D. B. Willams y C. B. Carter *Transmission Electron Microscopy I-Basics*, capítulo 1, Plenum Press, Nueva York, 1996; FEI Company, *Advanced Tecnay TEM software for easy acquisition, reconstruction and visualization*; B. P. Flannery, H. W. Deckmean, W. G. Robergy y K. L. D'Amico, *Science* 1987, 237, 1439; W. Hoppe y R. Hegerl, *Three-dimensional structure determination by electron microscopy (nonperiodic specimens)* en P. W. Hawkes (Ed.), *Computer Processing of Electron Microscope Images*, Springer, Berlin, Heidelberg, Nueva York, 1980; J. Frank, *Three-dimensional Electron Microscopy of Macromolecular Assemblies*, Academic Press, San Diego, 1996; P. A. Midgley y M. Weyland, "3D Electron Microscopy in the Physical Sciences: the Development of Z-contrast and EFTEM tomography," *Ultramicroscopy*, 2003, 96, 413-431.

El proceso de esta invención proporciona beneficiosamente operaciones prácticas a niveles bajos de carga de oro en el catalizador, en comparación con procesos de la técnica anterior. En general la carga de oro es mayor que aproximadamente 10 ppm, preferiblemente mayor que aproximadamente 50 ppm y más preferiblemente mayor que aproximadamente 100 ppm, basada en el peso total de la composición del catalizador. Típicamente la carga de oro es menor que aproximadamente 20.000 ppm, preferiblemente menor que aproximadamente 5.000 ppm y más preferiblemente menor que aproximadamente 1.000 ppm, basada en el peso total de la composición del catalizador.

"Soporte que contiene titanio" puede ser cualquier sólido en el que un componente integral de la estructura principal del sólido es titanio o en el que titanio está injertado o depositado sobre una estructura sólida o en el que está presente una combinación de titanio estructural e injertado o depositado. El término "nanoporoso" cuando describe un soporte que contiene titanio se refiere a la presencia de canales, poros y/o cavidades en la estructura principal del soporte, de un ancho (o dimensión mayor) que varía de 0,2 a 50 nm. Dichas estructuras porosas tienen microporos, que son poros cuyo ancho no es mayor que 2 nm, y mesoporos, que son poros cuyo ancho está entre 2 y 50 nm. En el término "nanoporoso" no se incluyen espacios vacíos grandes, entre partículas o interiores a una partícula, de un ancho mayor que 50 nm. Como se ha mencionado antes, la distribución de los canales, poros y/o cavidades puede ser regular o irregular y los poros y/o canales pueden ser uni-, bi- o tridimensionales. Un soporte que contiene titanio puede ser cristalino, cuasicristalino o amorfo. En dichos soportes, el titanio está esencialmente en forma de titanio no metálico.

La distribución del ancho de los poros en un soporte que contiene titanio puede ser determinada a partir de isoterma de adsorción usando, por ejemplo, gas nitrógeno a la temperatura del punto de ebullición del nitrógeno a la presión atmosférica ambiental. La superficie específica del soporte puede ser determinada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) de adsorción de gases. Para un estudio más completo de estas técnicas, véase el método de ensayo ASTM D 3663-78 y K. S. W. Sing, et al., "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems - with special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure & Applied Chemistry*, volumen 57, número. 4 (1985), páginas 63-619. En general, un soporte nanoporoso que contiene titanio tiene una superficie específica mayor que aproximadamente 5 m²/g, preferiblemente mayor que aproximadamente 50 m²/g y más preferiblemente mayor que aproximadamente 150 m²/g, determinada por el método BET.

Los soportes incluyen, sin carácter limitativo, sílices amorfas y cristalinas que contienen titanio, como silicalita o MCM-41, alúminas, metalosilicatos, como aluminosilicatos y preferiblemente titanosilicatos, silicatos de metales promotores, como los silicatos de elementos de los grupos 1 y 2 y de lantánidos y actínidos, y otros óxidos refractarios o materiales soportes convencionales.

El soporte también puede ser titanatos estequiométricos o no estequiométricos de metales promotores, de naturaleza cristalina o amorfa y que tienen una superficie específica mayor que aproximadamente 5 m²/g, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen titanatos de metales de los grupos 1 y 2 y de lantánidos y actínidos. Convenientemente, el titanato de metal promotor se selecciona del grupo que consiste en titanato magnésico, titanato cálcico, titanato bórico, titanato de estroncio, titanato sódico, titanato potásico, titanato de litio, titanato de cesio, titanato de rubidio y los titanatos de erbio, lutecio, torio y uranio. Como soporte, también se puede emplear un

óxido de titanio cristalino o amorfo, incluidos anastasa, rutilo y las fases de bruquita de dióxido de titanio, que tienen una superficie específica mayor que aproximadamente 5 m²/g.

En la solicitudes de patentes WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415 y US-B1-6.255.499 se describen soportes que contienen titanio.

- 5 En los casos en los que el titanio está fijado sobre o en el soporte, la carga de titanio puede ser cualquiera que proporcione un catalizador activo en el proceso de esta invención. La carga de titanio es típicamente mayor que aproximadamente 0,02 por ciento en peso y preferiblemente mayor que aproximadamente 0,1 por ciento en peso, basada en el peso del soporte, incluido el ligante, como se indicará más adelante. La carga de titanio es típicamente menor que aproximadamente 35 por ciento en peso y preferiblemente menor que aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el peso del soporte incluido el ligante. Se debe entender que en casos en los que el titanio es un componente estequiométrico del soporte, como en titanatos de un metal promotor, el porcentaje en peso de titanio en el soporte puede ser mayor que 35 por ciento en peso.

- 15 El soporte que contiene titanio de la presente invención comprende un titanosilicato nanoporoso, aún más preferiblemente un titanosilicato zeolítico. Un soporte aún más preferido que contiene titanio comprende un titanosilicato nanoporoso seleccionado de TS-1, TS-2, Ti-β, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-SBA-15 y Ti-SBA-3. El titanosilicato más preferido comprende un titanosilicato cuasicristalino que tiene una estructura MFI, ortorrómbica a temperatura ambiente (21°C), determinada por difracción de rayos X (XRD). Dicho soporte y su método de preparación se describen en la patente de Estados Unidos número 6.255.499.

- 20 La relación atómica de silicio a titanio (Si:Ti) del titanosilicato usado como soporte preferido puede ser cualquier relación que proporcione un catalizador activo y selectivo de hidrooxidación en el proceso de esta invención. Una relación atómica Si:Ti generalmente ventajosa es igual o mayor que aproximadamente 5:1, preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 50:1. Una relación atómica Si:Ti generalmente ventajosa es igual o menor que aproximadamente 1.000:1, preferiblemente igual o menor que 300:1.

- 25 En el catalizador de esta invención se puede emplear cualquier combinación o mezcla de los titanosilicatos antes descritos como soportes.

- 30 El titanosilicato usado como soporte puede tener cualquier forma adecuada para partículas de catalizadores, por ejemplo, perlas, gránulos, esferas, panales de miel, monolitos, extrudidos y películas. Opcionalmente, el titanosilicato usado como soporte puede estar extrudido, unido o soportado sobre un segundo soporte con el fin de unir entre sí las partículas del catalizador y/o mejorar la resistencia del catalizador o resistencia a la atrición. Por ejemplo, puede ser deseable preparar una película fina del soporte de titanosilicato sobre un soporte secundario que se conforma en forma de perla, gránulo o extrudido. Los soportes secundarios adecuados incluyen carbono y óxidos refractarios, como sílice, titania, alúmina, aluminosilicatos y magnesia; materiales cerámicos, incluidos carburos y nitruros cerámicos, así como soportes metálicos. En general, la cantidad de soporte secundario varía de aproximadamente 0 a aproximadamente 95 por ciento en peso, basado en el peso combinado de catalizador (oro y soporte de titanosilicato) y soporte secundario, con la siguiente condición. Cuando el aglutinante o soporte secundario es titania, típicamente la titania total está presente en una cantidad no mayor que aproximadamente 35 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador, incluido el soporte secundario. Salvo que se indique lo contrario, el aglutinante añadido, mezclado físicamente, extrudido o incorporado en el soporte de titanosilicato debe ser considerado como componente del soporte de titanosilicato.

- 40 Las partículas del soporte nanoporoso de titanosilicato, excluido el aglutinante, tienen preferiblemente un diámetro (o dimensión mayor) mayor que aproximadamente 50 nm y menor que aproximadamente 2 micrómetros (μm). Más preferiblemente las partículas del soporte nanoporoso de titanosilicato, incluido el ligante, tienen un diámetro (o dimensión mayor) mayor que aproximadamente 50 nm y menor que aproximadamente 1 μm.

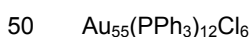
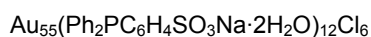
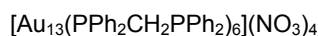
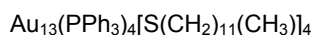
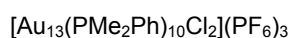
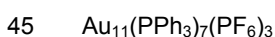
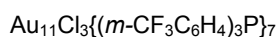
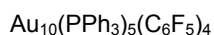
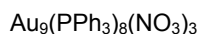
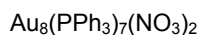
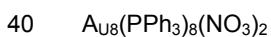
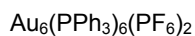
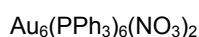
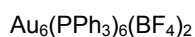
- 45 Actualmente, el catalizador de hidrooxidación de esta invención se prepara preferiblemente por un proceso que comprende depositar un complejo de agregados de oro-ligandos sobre el soporte nanoporoso de titanosilicato bajo condiciones suficientes para preparar un precursor del catalizador y después calentar y/o tratar químicamente el precursor del catalizador bajo condiciones suficientes para formar la composición del catalizador de hidrooxidación de esta invención. En realizaciones preferidas de esta invención, se emplea preferiblemente un complejo de agregados de oro-ligandos que tiene un diámetro (o dimensión mayor) mayor que el tamaño de poros del soporte nanoporoso de titanosilicato. Dicho complejo no puede acceder esencialmente a los poros, canales o cavidades del soporte y, por lo tanto, en estas realizaciones preferidas, el complejo se une sustancialmente a la superficie exterior del soporte. Los complejos de agregados de oro-ligandos proporcionan varias ventajas con respecto a suspensiones coloidales de oro de la técnica anterior usadas en la preparación de catalizadores de hidrooxidación. En primer lugar, los complejos de agregados de oro-ligandos tienden a ser sólidos aislables de una forma relativamente pura y monodispersa. Como otros compuestos estables, los complejos de agregados de de oro-ligandos se pueden manipular sin esfuerzos intensos para evitar su contacto con oxígeno y/o agua. Sin embargo, se recomienda ciertos métodos preferidos de manipulación descritos más adelante.

Los agregados típicos de oro presentes en el complejo de agregados de oro-ligandos contienen 2, preferiblemente más de aproximadamente 4 y más preferiblemente más de aproximadamente 5 átomos de oro. Los agregados típicos contienen menos de aproximadamente 10.000 y preferiblemente menos de aproximadamente 500 átomos de oro. Particularmente preferidos son los complejos de agregados de oro-ligandos que se depositan sobre el soporte de titanosilicato y que contienen el siguiente número de átomos de oro: Au₃, Au₄, Au₅, Au₆, Au₇, Au₈, Au₉, Au₁₀, Au₁₁, Au₁₂, Au₁₃, Au₂₀, Au₅₅ y Au₁₀₁. Actualmente el más preferido es Au₅₅. Cuando se incrementa el número de átomos de oro en el agregado, puede haber dificultades en la preparación de agregados exactamente monodispersos. Así, se espera alguna variación en el número de átomos de oro. En el caso de agregados de 20 o más átomos de oro, se puede esperar una variación de ± 10 por ciento en el número de átomos de oro; por ejemplo, Au₂₀, Au₅₅ y Au₁₀₁ se definen mejor como Au_(20 \pm 2), Au_(55 \pm 5) y Au_(101 \pm 10).

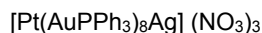
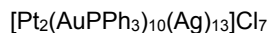
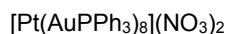
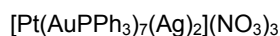
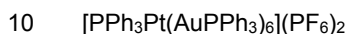
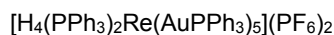
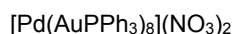
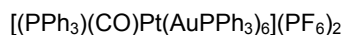
Opcionalmente, el complejo de agregados de oro-ligandos puede comprender un número de otros átomos metálicos que pueden estar presentes en complejos de agregados mixtos de oro-plata o de oro-metal noble, en los que el metal noble se selecciona de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y/o platino, preferiblemente complejos de agregados de oro/plata, oro/paladio y/u oro/platino y ligandos. Aunque puede estar presente un metal noble, éste puede contribuir a una mayor hidrogenación de la olefina, por ejemplo, a una mayor formación de propano a partir de propileno. En consecuencia, cuando esté presente un metal noble, como paladio o platino, se añade beneficiosamente plata al catalizador (esto es, Au/Ag/metal noble) para disminuir la hidrogenación. En realizaciones preferidas de esta invención, el complejo de agregados de oro-ligandos excluye un metal noble seleccionado de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y mezclas de estos metales.

Esta invención no está limitada a cómo están unidos los átomos en el agregado de oro. Los átomos de oro pueden estar unidos entre sí directamente mediante enlaces Au-Au o, alternativamente, un átomo de oro puede estar unido a otro átomo de oro mediante un átomo intermedio, como oxígeno o azufre, como en Au-O-Au, o un átomo de oro puede estar unido a otro átomo metálico, como plata o metal noble, directamente (por ejemplo, Au-Ag o Au-Pd) o mediante un átomo intermedio como se ha indicado antes.

Ejemplos no limitativos de ligandos adecuados para el complejo de agregados de oro-ligandos incluyen ligandos de organofósforo, como ligandos de organomonofosfina, organopolifosfina, organomonofosfito y organopolifosfito, así como tiolatos [por ejemplo, S(CH₂)₁₁(CH₃)], tioles [por ejemplo, HS(CH₂)₁₁(CH₃)], aminas (por ejemplo, aminas primarias y secundarias y aminoalcoholes), iminas, amidas (por ejemplo, palmitoilamido), imidas (por ejemplo, maleimido, succinimido, ftalimido), monóxido de carbono y haluros (F, Cl, Br, I) y mezclas de estos ligandos. Un ligando preferido es un ligando de organofósforo, especies más preferidas de los cuales incluyen triorganofosfinas, como triarilfosfinas, trialquifosfinas, alquildiarilfosfinas y dialquilarilfosfina, más preferiblemente aquellas en las que cada alquilo es un alquilo C₁₋₂₀ y cada arilo es un arilo C₆₋₂₀. Ejemplos no limitativos de complejos adecuados de agregados de oro-ligandos para uso en esta invención incluyen:



en los que "Ph" es fenilo y "Me" es metilo, así como compuestos y complejos de agregados de oro-ligandos disponibles comercialmente de varias compañías, como Strem Chemicals y Nanoprobes Incorporated, incluidos los complejos de agregados de oro-ligandos identificados con los números 2010, 2022 y 2023 en el catálogo de Nanoprobes. Especies adecuadas no limitativas de complejos de agregados mixtos de oro-metal noble y ligandos incluyen:



en los que "Ph" es fenilo. También se pueden emplear convenientemente mezclas de cualquiera de los complejos antes mencionados de agregados de oro-ligandos, incluidos complejos de agregados de oro sólo, oro-plata, oro-metal noble y oro-metal noble-plata y ligandos. Por supuesto, los ligandos fosfina de las fórmulas antes mencionadas pueden ser sustituidos por cualquier otro ligando de triorganofosfina equivalente, como tri(tolil)fosfina o bis(difenilfosfino)metano. Además, cualquiera de los aniones de las fórmulas preferidas antes mencionadas puede ser sustituido por un anión equivalente. Un complejo más preferido de agregados de oro-ligandos es el complejo marca Nanogold[®] que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 1,4 nm y que puede ser adquirido de Nanoprobes Incorporated.

Antes de depositarse sobre el soporte, el complejo de agregados de oro-ligandos puede ser analizado, por ejemplo, por espectroscopia de infrarrojo y/o espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) en solución (por ejemplo, RMN ¹H, ¹³C o ³¹P) para la caracterización de los ligandos y del complejo. Los complejos de agregados de oro-ligandos, incluidos los complejos de agregados mixtos de oro/metal noble-ligando, se pueden adquirir de suministradores comerciales o, alternativamente, se pueden sintetizar mediante métodos descritos en la técnica. Las siguientes publicaciones proporcionan descripción de síntesis de complejos de agregados de oro-ligandos y su caracterización: A. N. Nesmeyanov et al., *Journal of Organometallic Chemistry*, 1980, 201, 343-349; C. E. Briant et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981, 201; C. E. Briant et al., *Journal of Organometallic Chemistry*, 1983, 254, C18-C20; J. W. A. Van der Velden et al., *Inorganic Chemistry*, 1983, 22, 1913-1918.; G. Schmid et al., *Polyhedron*, 1988, 7, 605-608; L. N. Ito et al., *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 2.026-2.028; L. N. Ito et al., *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 3.696-3.701; G. Schmid, *Inorganic Syntheses*, 1990, 27, 214-18; V. Ramamoorthy et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 1.526-1.527; A. Laguna et al., *Organometallics*, 1992, 11, 2.759-2.760; D. H. Rapoport et al., *J. Phys. Chem. B.*, 1997, 101, 4.175-4.183; M. G. Warner et al., *Chem. Mater.*, 2000, 12, 3.316-3.320; K. Nunokawa, K. al., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2003, 76, 1.601-1.602; Y. Negishi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 6.518-6.519; y Y. Shichibu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 13.464-13.465.

No hay limitación alguna sobre el método de depositar el complejo agregados de oro-ligandos sobre el soporte de titanosilicato siempre que el catalizador producido tenga actividad en el proceso de hidrooxidación de esta invención. Ejemplos no limitativos de métodos adecuados de deposición incluyen impregnación, precipitación-deposición, secado por pulverización, intercambio iónico, reacción sólido-sólido y liofilización. Se prefiere la impregnación, que implica humedecer el soporte hasta un grado de humedad incipiente o hasta un grado de humedad mayor o menor, según se desee, con una solución, suspensión o coloide que contenga al complejo de agregados de oro-ligandos. Las condiciones de la impregnación pueden variar de acuerdo con el complejo específico de agregados de oro-ligandos, su concentración en la solución o suspensión y el soporte particular empleado. Si se desea, se puede tratar el soporte con varias impregnaciones.

En general, la temperatura de la deposición varía desde menos de la temperatura ambiente (como, por ejemplo, aproximadamente -100°C) hasta aproximadamente 300°C. Los disolventes adecuados incluyen, pero sin carácter

limitativo, agua y disolventes orgánicos, incluyendo estos últimos alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanol), ésteres, cetonas (por ejemplo, acetona), hidrocarburos alifáticos y aromáticos e hidrocarburos halogenados (por ejemplo, cloruro de metileno) y alquilglicoles, como etilenglicol y dietilenglicol. También se pueden emplear convenientemente mezclas de agua y disolventes orgánicos. Típicamente, cuando se use una solución, la concentración del complejo de agregados de oro-ligandos varía desde aproximadamente 0,00001M hasta el punto de saturación, preferiblemente desde aproximadamente 0,0001M hasta aproximadamente 0,5M. Opcionalmente, la solución puede contener aditivos catiónicos y/o aniónicos, incluidos, por ejemplo, iones metálicos promotores (por ejemplo, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} y Sm^{3+} , como se indicará más adelante, así como especies aniónicas, como haluros, sulfatos, fosfatos, carbonatos, boratos, nitratos y carboxilatos, como acetatos, lactatos, citratos, maleatos y cinamatos, y mezclas de estos iones. En general, la deposición se realiza a la presión del aire ambiente. Cuando se haya completado la deposición, la composición del precursor del catalizador se puede aislar por métodos convencionales. La solución de la deposición se puede filtrar, centrifugar o decantar para recuperar el precursor del catalizador, o el disolvente se puede evaporar o destilar para recuperar el precursor del catalizador. La composición resultante de precursor del catalizador se puede secar a temperatura ambiente, si se desea, y almacenar para su uso posterior. Se prefiere almacenarla al aire en un congelador para reducir su exposición a la humedad.

La composición del precursor del catalizador que comprende el complejo de agregados de oro-ligandos depositados sobre partículas del soporte nanoporoso de titanosilicato se puede caracterizar por cualquier método analítico moderno. Por ejemplo, para identificar la composición química del precursor del catalizador se puede usar análisis de activación de neutrones (NAA) o fluorescencia de rayos X (XRF). Para visualizar agregados con ligandos todavía unidos se puede usar STM. Para determinar el estado de oxidación del oro se puede usar XPS. Para la determinación de oro u otros metales a concentraciones bajas también puede ser útil espectroscopia de electrones de pérdida de energía y alta resolución (HREELS).

Después el precursor del catalizador se calienta y/o trata químicamente bajo condiciones suficientes para formar el catalizador de esta invención. Calentar en una atmósfera inerte es un método adecuado. Las atmósferas inertes incluyen nitrógeno, helio, neón, argón y otros gases nobles, así como diluyentes, incluidos metano, dióxido de carbono, vapor de agua y alcanos, como propano. Alternativamente, también es adecuado y preferible calentar y tratar químicamente de modo simultáneo, como calcinar bajo un agente oxidante o calentar bajo un agente reductor, como se describirá más adelante. La temperatura del calentamiento depende del ligando particular implicado, pero puede variar desde más de aproximadamente 50°C, preferiblemente desde más de aproximadamente 100°C, hasta aproximadamente 800°C, más preferiblemente desde aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 500°C. En el caso de los complejos preferidos de agregados ligandos de fosfinas, la temperatura preferida de calentamiento varía desde aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 400°C.

También se emplea convenientemente un tratamiento químico, con o sin calentamiento. El tratamiento químico implica poner en contacto la composición del precursor del catalizador con un reactivo químico, por ejemplo, un agente reductor o un agente oxidante. Ejemplos no limitativos de agentes oxidantes adecuados incluyen oxígeno puro, aire, ozono, óxidos de nitrógeno, peróxido de hidrógeno y mezclas de estos oxidantes. Opcionalmente, el agente oxidante se puede diluir con un gas inerte, como los indicados anteriormente. El agente oxidante preferido es aire o una mezcla de oxígeno y gas(es) inerte(s), como helio. Ejemplos no limitativos de agentes reductores adecuados incluyen hidrógeno, alquenos (preferiblemente alquenos C_{1-10} , como propileno), borohidruro sódico, diborano, formaldehído, nitrito sódico, ácido oxálico, monóxido de carbono, peróxido de hidrógeno y mezclas de estos reductores. Hay que indicar que el peróxido de hidrógeno puede actuar como agente oxidante o como agente reductor. Un agente reductor preferido es hidrógeno, diluido opcionalmente con un gas inerte. Si se usa un gas inerte diluyente con el agente oxidante o con el agente reductor, la concentración del agente oxidante o reductor en el diluyente puede variar convenientemente desde aproximadamente 1 por ciento hasta aproximadamente 99 por ciento, en volumen. Como procedimiento opcional, la composición del precursor se puede lavar con peróxido de hidrógeno o puede reaccionar en solución o suspensión con borohidruro sódico. Alternativamente, el precursor del catalizador se puede convertir en el catalizador de esta invención calentándolo bajo hidrógeno u oxígeno *in situ* en el reactor de hidrooxidación antes de empezar el proceso de hidrooxidación. Un tratamiento más preferido implica calentar el catalizador *in situ* bajo hidrógeno o hidrógeno diluido con un gas inerte, preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 300°C.

El calentamiento y/o tratamiento químico se realiza durante un tiempo suficiente para formar el catalizador de hidrooxidación de esta invención. Típicamente, es suficiente un periodo de tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 5 horas. Dependiendo de las condiciones particulares del calentamiento y/o tratamiento químico y de la temperatura de aquél, se puede o no romper el enlace oro-ligando. Para confirmar que el ligando no se ha separado de la composición del precursor durante el calentamiento y/o tratamiento químico puede ser útil la fluorescencia de rayos X (XRF); sin embargo, la separación del ligando **no** es un requisito para obtener un catalizador activo de hidrooxidación de esta invención.

Opcionalmente, las composiciones de catalizador y precursor del catalizador de esta invención pueden contener un promotor o una combinación de promotores. Como promotor se puede emplear cualquier metal elemental, ion metálico o combinación de estos que aumente el rendimiento del catalizador en el proceso de hidrooxidación de esta invención. Factores que contribuyen a aumentar el rendimiento del catalizador incluyen, pero sin carácter limitativo,

mayor conversión de la olefina, mayor selectividad hacia el óxido de olefina, menor productividad de agua, mayor vida útil del catalizador y menor relación molar agua/óxido de olefina, preferiblemente H₂O/PO. Típicamente, la valencia de los iones promotores varía desde +1 hasta +7, aunque también pueden estar presentes especies metálicas (valencia cero). Ejemplos no limitativos de promotores adecuados incluyen los metales de los grupos 1 a 12 de la tabla periódica de los elementos, así como los lantánidos y actínidos, referenciados en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75ª edición, CRC Press, 1994. Preferiblemente el promotor se selecciona de plata, metales del grupo 1, incluidos litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; metales del grupo 2, incluidos berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; lantánidos, incluidos lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio; y actínidos, específicamente torio y uranio. Más preferiblemente el promotor se selecciona de plata, magnesio, calcio, estroncio, bario, erbio, lutecio, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y combinaciones de estos metales.

Si se usa uno o más promotores, la cantidad total de promotores es en general mayor que aproximadamente 0,001 y preferiblemente mayor que aproximadamente 0,005 por ciento en peso, basado en el peso total de catalizador. La cantidad total de promotores es en general menor que aproximadamente 20 y preferiblemente menor que aproximadamente 15 por ciento en peso, basado en el peso total de catalizador.

Los promotores se pueden depositar sobre el soporte de titanosilicato simultáneamente con el complejo de agregados de oro-ligando o, alternativamente, en una etapa distinta, antes o después de que se haya depositado el complejo de agregados de oro-ligandos. Si el soporte de titanosilicato se ha de fabricar durante la preparación del catalizador, los promotores se pueden depositar sobre un material soporte que contiene titanio simultáneamente con una fuente de titanio o, alternativamente, en una etapa distinta, antes o después de depositar la fuente de titanio. Típicamente, los promotores se depositan a partir de una solución o suspensión acuosa u orgánica que contiene una o más sales metálicas usadas del promotor y, opcionalmente otros aditivos. Se puede usar cualquier sal del promotor; por ejemplo, haluros del promotor, como fluoruros, cloruros y bromuros; nitratos, boratos, silicatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y carboxilatos. También se pueden usar mezclas de las sales antes mencionadas. Si se emplea un disolvente orgánico, puede ser cualquiera de una variedad de disolventes orgánicos conocidos, incluidos, por ejemplo, alcoholes, ésteres, cetonas e hidrocarburos alifáticos y aromáticos. De ordinario, se pone en contacto el soporte con la solución de la sal del promotor bajo condiciones similares a las usadas para poner en contacto el soporte con la solución del complejo de agregados de oro-ligandos. Después de haberse depositado el promotor, es opcional un lavado y, si se hace, el líquido de lavado contiene preferiblemente sales de los promotores deseados. Después, el calentamiento en un gas inerte del soporte impregnado con el promotor o el calentamiento y/o tratamiento químico con un agente reductor o con un agente oxidante se puede realizar de una manera similar a la descrita anteriormente para el tratamiento posterior a la deposición del complejo de agregados de oro-ligandos.

El proceso de esta invención se puede realizar en un reactor de cualquier diseño convencional adecuado para procesos en fase gaseosa o líquida. Estos diseños incluyen en general reactores discontinuos, de lecho fijo, lecho de transporte, lecho fluidizado, lecho móvil, lecho percolador y de carcasa/haz tubular, así como reactores de flujo continuo e intermitente y oscilantes. La olefina, hidrógeno y oxígeno pueden contactar simultáneamente. Alternativamente, el proceso se puede realizar en etapas en las que primero el catalizador contacta con oxígeno y después el catalizador oxigenado contacta con una mezcla de propileno e hidrógeno. Preferiblemente el proceso se realiza en fase gaseosa y el reactor se diseña con características de transferencia de calor para la eliminación del calor producido. Los reactores preferidos diseñados para este fin incluyen reactores de lecho fijo, lecho móvil, lecho fluidizado y de carcasa/haz tubular, así como reactores oscilantes contruidos de una pluralidad de lechos de catalizador conectados en paralelo y usados de modo alternativo.

Las condiciones del proceso de oxidación aquí descrito pueden variar considerablemente dentro de un régimen inflamable y no inflamable. Sin embargo, es beneficioso reconocer las condiciones que distinguen entre mezclas inflamables y no inflamables de la olefina, hidrógeno y oxígeno. En consecuencia, se puede construir o consultar un diagrama de composición que, para una presión y temperatura dadas del proceso, muestra el intervalo inflamable y no inflamable de las composiciones reaccionantes, incluido el diluyente si se usa éste. Se cree que las mezclas de agentes reaccionantes más preferidas, especificadas anteriormente, se encuentran fuera del régimen inflamable cuando el procedimiento funciona a las temperaturas y presiones más preferidas especificadas a continuación. Sin embargo, es posible el funcionamiento dentro del régimen inflamable, cuando se diseña por un experto en la materia.

Usualmente el proceso se realiza a una temperatura mayor que aproximadamente 160°C, preferiblemente mayor que aproximadamente 180°C. Usualmente el proceso se realiza a una temperatura menor que aproximadamente 300°C, preferiblemente menor que aproximadamente 280°C. Usualmente la presión varía desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 3.448 kPa, preferiblemente desde aproximadamente 690 kPa hasta aproximadamente 2.069 kPa.

En reactores de flujo el tiempo de permanencia de los reaccionantes y la relación molar de reaccionantes a catalizador se determinan típicamente por la velocidad espacial. En procesos en fase gaseosa la velocidad espacial horaria gaseosa (GHSV) de la olefina puede variar dentro de un intervalo amplio, pero típicamente es mayor que aproximadamente 10 ml de olefina por ml de catalizador y hora (h⁻¹), preferiblemente mayor que aproximadamente

100 h⁻¹ y más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.000 h⁻¹. Típicamente, la GHSV de la olefina es menor que aproximadamente 50.000 h⁻¹, preferiblemente menor que aproximadamente 35.000 h⁻¹ y más preferiblemente menor que aproximadamente 20.000 h⁻¹. También, en procesos en fase gaseosa, la velocidad espacial horaria gaseosa (GHSV) total de la corriente de alimentación que comprende olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional puede variar dentro de un intervalo amplio, pero típicamente es mayor que aproximadamente 10 ml de gas por ml de catalizador y hora (h⁻¹), preferiblemente mayor que aproximadamente 100 h⁻¹ y más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.000 h⁻¹. Típicamente la GHSV de la corriente de alimentación que comprende olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional es menor que aproximadamente 50.000 h⁻¹, preferiblemente menor que aproximadamente 35.000 h⁻¹ y más preferiblemente menor que aproximadamente 20.000 h⁻¹. Igualmente, en procesos en fase líquida la velocidad espacial horaria ponderal (WHSV) del componente olefínico puede variar dentro de un intervalo amplio, pero típicamente es mayor que aproximadamente 0,01 g de olefina por g de catalizador y hora (h⁻¹), preferiblemente mayor que aproximadamente 0,05 h⁻¹ y más preferiblemente mayor que aproximadamente 0,1 h⁻¹. Típicamente, la WHSV de la olefina es menor que aproximadamente 100 h⁻¹, preferiblemente menor que aproximadamente 50 h⁻¹ y más preferiblemente menor que aproximadamente 20 h⁻¹. Las velocidades espaciales horarias gaseosa y ponderal del oxígeno, hidrógeno y componentes diluyentes se pueden determinar a partir de la velocidad espacial de la olefina teniendo en cuenta las proporciones molares relativas deseadas.

Quando una olefina que tiene por lo menos tres átomos de carbono contacta con oxígeno en presencia de hidrógeno y el catalizador antes descrito, se produce el correspondiente óxido (epóxido) de olefina con una alta selectividad y buena productividad. Un óxido de olefina preferido es óxido de propileno.

La conversión de olefina en el proceso de esta invención puede variar dependiendo de las condiciones específicas empleadas, incluidas la olefina específica, temperatura, presión, proporciones molares de reaccionantes y forma del catalizador. Para los fines de esta invención, el término "conversión" se define como el porcentaje de moles de olefina que reaccionan para formar productos. Típicamente se consigue una conversión de la olefina mayor que aproximadamente 1,0 por ciento en moles. Preferiblemente la conversión de la olefina es mayor que aproximadamente 1,5 por ciento en moles, más preferiblemente mayor que aproximadamente 20 por ciento en moles.

La selectividad hacia el óxido de olefina puede variar dependiendo de las condiciones específicas empleadas en el proceso. Para los fines de esta invención, el término "selectividad" se define como porcentaje de moles de olefina reaccionada que forma un producto particular, deseablemente el óxido de olefina. En realizaciones preferidas en las que el complejo de agregados de oro-ligandos excluye un metal noble, el proceso de esta invención produce óxidos de olefina con una selectividad inesperadamente alta. Típicamente la selectividad hacia el óxido de olefina es mayor que aproximadamente 80, preferiblemente mayor que aproximadamente 85 y más preferiblemente mayor que aproximadamente 90 por ciento en moles.

La productividad del catalizador, medida como gramos de óxido de propileno producido por kilogramo de catalizador y hora (g PO/kg cat.h) depende del catalizador específico usado y de las condiciones del proceso, como temperatura, presión y caudal de alimentación. La productividad es típicamente mayor que aproximadamente 200 g PO/kg cat.h, preferiblemente mayor que aproximadamente 250 g PO/kg cat.h y más preferiblemente mayor que aproximadamente 300 g PO/kg cat.h.

La eficiencia del hidrógeno es ventajosamente mayor que en procesos de la técnica anterior. En consecuencia, la relación molar acumulada de agua/óxido de propileno en la corriente de producto, tomada como valor medio durante todo el tiempo de funcionamiento, es baja. Más específicamente, la relación molar media acumulada de agua/óxido de olefina es típicamente mayor que aproximadamente 1:1 pero menor que aproximadamente 8:1, preferiblemente menor que aproximadamente 6:1.

El catalizador de esta invención tiene un vida útil mayor. En la presente memoria, el término "vida útil" se refiere al tiempo medido desde el inicio del proceso de oxidación hasta el momento en que el catalizador, después de una o más regeneraciones, ha perdido actividad suficiente para hacer inaceptable al catalizador, particularmente desde un punto de vista comercial. Como evidencia de su mayor vida útil, el catalizador permanece activo durante intervalos mayores, con actividad estabilizada y con poca desactivación, en comparación con catalizadores de hidrooxidación de la técnica anterior. Típicamente, en un reactor de lecho fijo, se puede conseguir un tiempo de funcionamiento mayor que aproximadamente 25 días, preferiblemente mayor que aproximadamente 30 días. En realizaciones más preferidas, el catalizador de esta invención funciona durante hasta aproximadamente 40 días con poca desactivación.

Quando su actividad haya disminuido hasta un nivel inaceptablemente bajo, en realizaciones preferidas, el catalizador de esta invención se puede regenerar. Con el catalizador de esta invención se puede usar cualquier método conocido de regeneración de catalizadores siempre que el catalizador quede reactivado para el proceso de hidrooxidación aquí descrito. Un método adecuado de regeneración comprende calentar el catalizador desactivado a una temperatura entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 500°C bajo una atmósfera de un gas de regeneración que contenga oxígeno, hidrógeno, agua, ozono, o una mezcla de estos gases, y opcionalmente un gas inerte como los identificados anteriormente. La temperatura preferida de regeneración varía entre aproximadamente

200°C y aproximadamente 400°C. Preferiblemente el oxígeno, hidrógeno o agua constituyen aproximadamente 2 a aproximadamente 100 por ciento en moles del gas de regeneración. El tiempo de regeneración depende del regenerante usado, pero típicamente puede variar desde más de aproximadamente 2 minutos hasta aproximadamente 20 horas.

- 5 La invención se aclarará además considerando los siguientes ejemplos, que pretenden ser puramente ejemplarizantes del uso de la invención. Otras realizaciones de la invención serán evidentes a los expertos en la materia a partir de una consideración de la memoria descriptiva o práctica de la invención aquí descrita. Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes se refieren a porcentajes en moles.

- 10 Para identificar las composiciones del catalizador y del precursor del catalizador se emplean los siguientes métodos analíticos.

Análisis elemental: Las concentraciones de Au, Ti, Si y metal promotor se determinan mediante análisis de activación de neutrones (NAA) y la concentración de P se determina mediante fluorescencia de rayos X (XRF).

- 15 Preparación de la muestra para la TEM: se trituran partículas del catalizador (tamiz U.S. 14/39; 1.410/595 µm) y se dispersan sobre placas de TEM de cobre con malla soporte de carbono lacey, adquiridas de T. Pella (por ejemplo, número de catálogo 01883).

Instrumentación para la TEM analítica: se usa una pistola TEM de emisión de campo (JEOL número de serie EM138714-25) para obtener imágenes de las nanopartículas de metal sobre soportes nanoporosos en modo convencional y de campo oscuro. La TEM funciona a un voltaje acelerador de 200 keV.

- 20 Las imágenes TEM convencionales se registran usando una cámara digital Gatan de varios barridos (modelo MSC794). También se capturan imágenes del campo oscuro anular de ángulo grande (HAADF) usando el programa Gatan Digiscan con un tamaño de imágenes de 512x512 ó 1.024x1.024 pixeles.

Método general de sintetizar un soporte de titanosilicato cristalino para el catalizador

- 25 Se sintetizan cristales de tamaño nanométrico (dimensión mayor media: 500 nm) usando ortosilicato de tetraetilo (TEOS), n-butóxido de titanio e hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), en una mezcla acuosa de reacción que tiene la siguiente composición molar: 1,0 Si : 0,0067 Ti : 25 H₂O : 0,16 TPA. Se añade TEOS (20,11 l) a una garrafa de 50 l purgada con nitrógeno. Por separado, se añaden TEOS (1,84 kg) y butóxido de titanio (239,5 g) a un recipiente agitado en una vitrina purgada con nitrógeno. La mezcla del recipiente se vierte después en una garrafa de 50 l que contiene el TEOS. Se cierra herméticamente la garrafa y se mezcla intensamente agitando. En una segunda garrafa de 50 l, se mezcla agua desionizada (41,79 kg) con TPAOH (8,57 kg). La mezcla de TPAOH/H₂O se cierra herméticamente y se mezcla intensamente. La solución resultante de TPAOH/H₂O se coloca en un refrigerador durante una noche y se mantiene fría colocándola sobre hielo hasta su uso posterior.

- 30 La mezcla de butóxido de titanio/TEOS se añade mediante carga en vacío a un reactor purgado con nitrógeno, con una camisa de refrigeración mantenida a una temperatura de -5°C. La solución fría de TPAOH/H₂O se bombea al reactor durante un período de aproximadamente 65 minutos, agitando a 150 rpm. Después de haberse completado la transferencia, se calienta el reactor a 60-65°C (durante un período de aproximadamente 20 minutos). Se mantiene esta temperatura durante 4,5 horas. La temperatura se incrementa a 160°C a la velocidad máxima de calentamiento (aproximadamente 50 minutos) y se mantiene durante 96 horas. Se enfría después el reactor a 20°C para recuperar los cristales de titanosilicato.

- 35 Los cristales de titanosilicato se recuperan por floculación. Usando una solución 1,0M de HNO₃, se ajusta a 8,0±0,2 el pH de la solución obtenida en la síntesis antes mencionada, añadiendo lentamente el ácido con agitación intensa y seguimiento simultáneo del pH. Después del ajuste del pH, la suspensión se centrifuga a aproximadamente 600 rpm. La suspensión de pH ajustado se filtra a través de una tela filtrante de polietileno para recuperar los cristales. El licor madre se recircula pasándolo varias veces a través de la tela filtrante hasta recuperar aproximadamente el 96 por ciento de los sólidos totales. Después se pasa agua desionizada nueva a través de la torta sólida para eliminar por lavado el exceso de TPAOH y precursor que no ha reaccionado. La torta sólida húmeda se dispersa en agua desionizada nueva. Una vez dispersados los cristales, la suspensión se agita continuamente a temperatura ambiente. El sólido final se recupera por centrifugación, como se ha descrito anteriormente, seguida de separación de los sólidos húmedos y secado en una atmósfera de aire a 80°C. Los sólidos resultantes se muelen y tamizan para aislar una fracción de malla U.S. 14/30. El material se calcina en un horno de mufla como sigue: subida desde la temperatura ambiente hasta 550°C a una velocidad de 2,5°C/min, mantenimiento a 550°C durante 10 horas y autoenfriamiento hasta la temperatura ambiente. Este procedimiento se realiza de modo estático, es decir, no se introduce intencionadamente aire en el horno. El producto comprende un titanosilicato nanoporoso de estructura MFI, determinada por XRD. El titanosilicato producido tiene una relación Si:Ti de 150:1, determinada por NAA.

Ejemplo 1

- 55 Se seca en una estufa a 110°C durante 1 hora una muestra del soporte nanoporoso de titanosilicato preparado como se ha descrito anteriormente. Se prepara una solución acuosa de acetato sódico (NaOAc) mezclando agua (75 g) y

NaOAc (0,737 g). Se añade gota a gota la solución de NaOAc (70,01 g) a un matraz que contiene el soporte de titanosilicato (100,00 g), agitando durante la adición. Se transfiere el matraz a una estufa de vacío y se coloca bajo vacío a temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido de dos ciclos de agitación y aplicación de vacío a temperatura ambiente durante 30 minutos. La muestra se calienta después bajo vacío a $70\pm 5^\circ\text{C}$ (tiempo de subida: 25 minutos) y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. Se corta el calentamiento y la muestra se enfría a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche. Se purga con nitrógeno la estufa de vacío y se retira la muestra. El material se vuelve a clasificar pasándolo por el tamiz de malla U.S. 14/30 ($1.410/595\ \mu\text{m}$) y se embotella.

Una porción del soporte de titanosilicato impregnado con NaOAc se seca en estufa a 110°C durante 1 hora. Se prepara un agregado de oro-ligandos mezclando $\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)_3$ (0,0040 g) con acetona (2,873 g) y metanol (0,900 g). Se añade el agregado de oro-ligandos (0,738 g) al soporte de titanosilicato impregnado con NaOAc (1,10 g). Se cubre la muestra y se deja en reposo durante 50 minutos y después se transfiere a una estufa de vacío y se calienta bajo vacío a 100°C durante 30 minutos. Después se enfría la muestra a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche, dando una composición del precursor del catalizador. Análisis elemental: Au 267 ± 5 ppm; Na 1.690 ± 90 ppm; Ti 4.770 ± 90 ppm; Si $43\pm 1\%$; P 31 ± 5 ppm.

La composición del precursor del catalizador se trata para formar un catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno como sigue. Se carga la composición del precursor del catalizador (0,5 g) en un reactor de flujo continuo y lecho fijo y se acondiciona como sigue para formar un catalizador de esta invención. Se inicia un flujo de hidrógeno (10% en volumen en helio). El reactor se calienta desde la temperatura ambiente hasta 250°C a una velocidad de $120^\circ\text{C}/\text{hora}$, se mantiene a 250°C durante 1 hora y después se enfría a 100°C . Después se alimenta helio al reactor, se calienta a 160°C y se mantiene esta temperatura durante 1 hora. Después, se reduce la temperatura a 140°C y se introduce una alimentación de propileno, oxígeno e hidrógeno (30 por ciento de propileno, 10 por ciento de oxígeno y 10 por ciento de hidrógeno, siendo helio el resto; velocidad espacial $250\ \text{cm}^3/\text{min}$; 690 kPa). La evaluación del catalizador se realiza manteniendo la temperatura a 140°C durante 8 horas, aumentándola hasta 160°C en un período de 8 horas y aumentándola después hasta aproximadamente 240°C . Se analizan los productos con un cromatógrafo de gases en línea. Los resultados se muestran en la tabla 1 y en las gráficas de las figuras 1 y 2. Las mediciones de conversión del propileno, selectividad hacia el óxido de propileno y relación molar acumulada de agua a óxido de propileno se realizan aproximadamente cada hora durante todo el tiempo del ensayo. Los valores ilustrados en la tabla y en las figuras son los valores anotados aproximadamente cada 12 y 24 horas (o dos veces al día) a partir del inicio del ensayo.

Tabla 1. Hidrooxidación de propileno con catalizador de Au/Na/TS^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Conversión de PO	Selectividad hacia PO	Productividad (g PO/kg cat.h)	H ₂ O/PO acumulada
0,5	140	0,18	99,4	42	4,80
1,0	220	1,15	91,6	246	4,08
1,5	237	1,55	89,7	326	4,29
2,0	237	1,55	89,8	326	4,34
2,5	237	1,55	90,4	129	4,35
3,0	237	1,54	90,1	128	4,35
3,5	237	1,53	89,9	320	4,36
4,0	237	1,51	90,0	318	4,36
4,5	237	1,50	90,3	316	4,36
5,0	237	1,49	90,0	314	4,37
5,5	237	1,47	90,1	309	4,38

ES 2 372 548 T3

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PO	Selectividad hacia PO	Productividad (g PO/kg cat.h)	H ₂ O/PO acumulada
6,0	237	1,45	90,1	306	4,39
6,5	237	1,44	90,1	303	4,40
7,0	237	1,43	89,7	298	4,41
7,5	237	1,40	90,1	295	4,42
8,0	237	1,41	89,8	295	4,43
8,5	237	1,38	89,8	290	4,45
9,0	237	1,38	89,5	289	4,46
9,5	237	1,38	89,7	289	4,47
10,0	237	1,38	89,6	288	4,48
10,5	237	1,36	89,7	285	4,49
11,0	237	1,35	89,5	283	4,51
11,5	237	1,34	89,5	281	4,52
12,0	237	1,33	89,3	278	4,53
12,5	237	1,32	89,5	275	4,55
13,0	237	1,32	89,3	275	4,56
13,5	237	1,30	89,4	272	4,58
14,0	237	1,30	89,5	271	4,59
14,5	237	1,29	89,1	268	4,61
15,0	237	1,29	89,3	268	4,62
15,5	237	1,28	89,2	266	4,64
16,0	237	1,28	89,2	267	4,65
16,5	237	1,26	89,2	263	4,66
17,0	237	1,27	88,9	263	4,68
17,5	237	1,26	89,2	262	4,69
18,0	237	1,25	89,2	260	4,71

ES 2 372 548 T3

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PO	Selectividad hacia PO	Productividad (g PO/kg cat.h)	H ₂ O/PO acumulada
18,5	237	1,25	89,0	259	4,72
19,0	237	1,24	89,2	258	4,73
19,5	237	1,24	89,0	258	4,75
20,0	237	1,24	88,9	258	4,76
20,5	237	1,23	89,0	255	4,78
21,0	237	1,22	88,9	254	4,79
21,5	237	1,21	89,0	252	4,80
22,0	237	1,21	88,8	252	4,81
22,5	237	1,21	89,0	251	4,83
23,0	237	1,21	88,6	250	4,84
23,5	237	1,20	88,8	249	4,85
24,0	237	1,20	88,7	249	4,86
24,5	237	1,19	88,6	247	4,88
25,0	237	1,18	88,8	245	4,89
25,5	237	1,18	88,7	244	4,90
26,0	237	1,17	88,8	243	4,91
26,5	237	1,17	88,7	243	4,92
27,0	237	1,16	88,7	240	4,93
27,5	237	1,16	88,5	240	4,94
28,0	237	1,16	88,4	240	4,96
28,5	237	1,16	88,3	240	4,97
29,0	237	1,16	88,6	240	4,97
29,5	237	1,15	88,5	237	4,98
30,0	237	1,14	88,6	236	4,99
30,5	237	1,14	88,6	235	4,99

ES 2 372 548 T3

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PO	Selectividad hacia PO	Productividad (g PO/kg cat.h)	H ₂ O/PO acumulada
31,0	237	1,14	88,4	235	5,00
31,5	237	1,14	88,5	235	5,01
32,0	237	1,13	88,5	233	5,02
32,5	237	1,12	88,6	232	5,03
33,0	237	1,12	88,4	231	5,04
33,5	237	1,11	88,5	229	5,05
34,0	237	1,11	88,5	230	5,06
34,5	237	1,11	88,3	230	5,07
35,0	237	1,11	88,3	229	5,08
35,5	237	1,11	88,3	228	2,31
36,0	237	1,10	88,1	226	5,10
36,5	237	1,09	88,4	225	5,10
37,0	237	1,09	88,3	224	5,11
37,5	237	1,09	88,1	224	5,12
38,0	237	1,08	88,1	222	5,13
38,5	237	1,08	87,8	222	5,14
39,0	237	1,08	88,1	221	5,15
39,5	237	1,07	88,2	220	5,16
40,0	237	1,07	88,1	220	5,16
40,5	237	1,07	88,0	219	5,17
41,0	237	1,06	87,8	217	5,18
41,5	237	1,06	87,8	217	5,19

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Un análisis elemental del catalizador usado revela la siguiente composición: Au 230±5 ppm; Na 1.670±90 ppm; Ti 4.670±90 ppm; Si 42±1%; P 5±2 ppm.

5 Los resultados demuestran una selectividad virtualmente plana hacia el óxido de propileno de aproximadamente 89 por ciento en moles a una temperatura operativa superior a 230°C y durante un tiempo de ensayo de aproximadamente 41 días. La relación molar acumulada de H₂O/PO aumenta lentamente desde sólo 4,3 hasta 5,2 durante el mismo período de 41 días. La conversión muestra un incremento inicial y un pico y después una disminución continua pero lenta.

Ejemplo 2

10 Se seca en estufa a 110°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato preparado como se ha descrito anteriormente. Se prepara una solución acuosa de acetato de cesio (CsOAc) mezclando agua (4,979 g) y CsOAc (0,052 g). Se añade gota a gota la solución de CsOAc (1,54 g) al soporte de titanosilicato (2,20 g). La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta bajo vacío a 70°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. Se corta el calentamiento y la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche. Después se purga con nitrógeno la estufa de vacío y la muestra se retira y embotella.

15 Se seca en estufa a 110°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato impregnado con CsOAc. Se prepara una solución de agregados de oro-ligandos mezclando Au₉(PPh₃)₈(NO₃)₃ (0,0040 g) con acetona (2,873 g) y metanol (0,900 g). Se añade la solución resultante de agregados de oro-ligandos (0,742 g) al soporte de titanosilicato/CsOAc (1,10 g). Se cubre la muestra y se mantiene durante 50 minutos. Después, se transfiere la muestra a una estufa de vacío y se calienta bajo vacío a 100°C durante 30 minutos. Después se enfría la muestra a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche, dando una composición del precursor del catalizador. Análisis elemental: Au 233±5 ppm; Cs 4.340±90 ppm; Ti 4.720±90 ppm; Si 41±1%; y P 24±3 ppm.

20 Después se acondiciona la composición del precursor del catalizador en un reactor de hidrooxidación de propileno para obtener una composición del catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno; realizándose tanto el acondicionamiento como la hidrooxidación de la manera descrita en el ejemplo 1. Los resultados se presentan en la tabla 2 y en las gráficas de las figuras 3 y 4.

Tabla 2. Hidrooxidación de propileno con un catalizador de Au/Cs/TS^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
0,5	140	0,12	100,0	5,13
1,0	220	1,28	93,3	4,49
1,5	228	1,53	93,2	4,07
2,0	228	1,53	93,3	3,92
2,5	228	1,52	93,0	3,86
3,0	228	1,50	93,2	3,82
3,5	228	1,50	93,1	3,79
4,0	228	1,49	93,1	3,78
4,5	228	1,48	93,1	3,77
5,0	229	1,49	92,9	3,77
5,5	228	1,47	93,1	3,77
6,0	228	1,48	93,0	3,78
6,5	228	1,46	92,9	3,78
7,0	228	1,46	93,0	3,78

ES 2 372 548 T3

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
7,5	228	1,44	93,0	3,79
8,0	228	1,44	92,9	3,80
8,5	228	1,43	92,9	3,81
9,0	228	1,41	92,9	3,81
9,5	228	1,47	92,7	3,82
10,0	228	1,48	92,4	3,83
10,5	228	1,48	92,4	3,84
11,0	228	1,41	92,6	3,85
11,5	228	1,42	92,6	3,86
12,0	228	1,41	92,7	3,87
12,5	228	1,41	92,6	3,88
13,0	228	1,41	92,4	3,90
13,5	228	1,40	92,7	3,91
14,0	228	1,40	92,5	3,92
14,5	228	1,39	92,6	3,93
15,0	228	1,39	92,4	3,94
15,5	228	1,40	92,4	3,95
16,0	228	1,38	92,3	3,96
16,5	228	1,38	92,5	3,97
17,0	228	1,37	92,4	3,98
17,5	228	1,37	92,3	4,00
18,0	228	1,36	92,2	4,01
18,5	227	1,36	92,2	4,02
19,0	228	1,36	92,4	4,03
19,5	228	1,35	92,3	4,04

ES 2 372 548 T3

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
20,0	228	1,35	92,2	4,05
20,5	228	1,35	92,2	4,06
21,0	228	1,34	6,49	4,07
21,5	228	1,35	6,49	4,08
22,0	228	1,34	92,0	4,09
22,5	229	1,33	92,0	4,10
23,0	227	1,31	92,0	4,11
23,5	227	1,32	92,0	4,12
24,0	228	1,31	92,0	4,12
24,5	228	1,32	92,0	4,13
25,0	228	1,31	6,49	4,14
25,5	228	1,32	91,8	4,15
26,0	228	1,30	6,49	4,16
26,5	228	1,31	91,8	4,17
27,0	229	1,30	91,8	4,18
27,5	228	1,31	92,0	4,19
28,0	228	1,29	91,7	4,19
28,5	228	1,29	92,0	4,20
29,0	229	1,28	91,9	4,20
29,5	228	1,29	92,0	4,21
30,0	228	1,27	92,0	4,22
30,5	228	1,27	92,0	4,22
31,0	228	1,28	91,9	4,23
31,5	228	1,27	6,49	4,24
32,0	228	1,25	92,2	4,25

ES 2 372 548 T3

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
32,5	228	1,28	91,9	4,25
33,0	228	1,27	91,9	4,26
33,5	229	1,26	91,9	4,27
34,0	228	1,26	92,0	4,27
34,5	228	1,26	91,7	4,28
35,0	228	1,26	91,8	4,29
35,5	229	1,26	91,6	4,29
36,0	227	1,24	91,6	4,30
36,5	228	1,23	91,5	4,31
37,0	228	1,22	91,9	4,31
37,5	228	1,23	92,2	4,32
38,0	228	1,23	91,4	4,33
38,5	228	1,22	91,6	4,33
39,0	228	1,22	91,7	4,34
39,5	228	1,24	91,6	4,34
40,0	229	1,22	91,6	4,35
40,5	229	1,22	91,5	4,35
41,0	228	1,22	91,7	4,36
41,5	228	1,23	91,6	4,36

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio; velocidad espacial 250 cm³/min; 690 kPa

Un análisis elemental del catalizador usado revela la siguiente composición: Au 230±5 ppm; Cs 4.220±90 ppm; Ti 4.790±90 ppm; Si 41±1%; P no detectable. La TEM del catalizador usado muestra nanopartículas de un tamaño medio de 4,4 nm.

5 Los resultados muestran una selectividad virtualmente plana hacia el óxido de propileno de aproximadamente 91 por ciento en moles a una temperatura operativa superior a 220°C y durante un tiempo de ensayo de aproximadamente 41 días. La relación molar acumulada de H₂O/PO aumenta sólo ligeramente desde 3,8 hasta aproximadamente 4,4 durante el mismo período de 41 días. La conversión muestra un incremento inicial y un pico y después una disminución continua pero lenta.

Ejemplo 3

Se seca en estufa a 110°C durante 1 hora una porción de un soporte de titanosilicato impregnado con CsOAc preparado como se ha descrito en el ejemplo 2. Se prepara una solución de agregados de oro agitando complejo de agregados de oro-ligandos marca Nanogold® (30 nmol; partículas de oro de 1,4 nm; Nanoprobes Incorporated, número de catálogo 2010) con metanol (0,81 g). Se pone la solución en un congelador durante 5 minutos y después se añade todo el volumen al soporte de titanosilicato(CsOAc (1,2 g). La muestra se cubre y se mantiene en el congelador durante 1 hora. La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se mantiene a temperatura ambiente durante 1 hora, se calienta hasta 105°C en un período de aproximadamente 30 minutos, se mantiene a 105°C durante 60 minutos, se enfría a temperatura ambiente y después se mantiene bajo vacío durante una noche, dando una composición del precursor del catalizador de esta invención. Análisis elemental: Au 286±5 ppm; Cs 4.380±90 ppm; Ti 4.870±90 ppm; Si 42±1%; y P 15±3 ppm. Después se acondiciona en el reactor la composición del precursor del catalizador para formar una composición del catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno, realizándose tanto el acondicionamiento como la hidrooxidación de la manera descrita en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 3 y en las figuras 5 y 6.

15 Tabla 3. Hidrooxidación de propileno usando un catalizador de Au/Cs/Ti^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
0,5	140	0,43	99,7	2,10
1,0	176	1,04	98,3	2,31
1,5	188	1,50	97,8	2,60
2,0	188	1,49	97,4	2,73
2,5	188	1,47	97,6	2,82
3,0	190	1,51	97,1	2,89
3,5	190	1,46	97,8	2,95
4,0	198	1,74	97,5	3,00
4,5	205	1,97	96,8	3,06
5,0	208	2,05	96,7	3,11
5,5	208	1,99	96,5	3,15
6,0	210	2,05	96,3	3,20
6,5	210	2,00	96,4	3,24
7,0	210	1,95	96,6	3,27
7,5	212	2,02	96,2	3,30
8,0	212	2,00	96,3	3,34
8,5	212	1,95	96,2	3,37
9,0	214	2,03	95,9	3,40

ES 2 372 548 T3

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
9,5	214	2,01	96,0	3,42
10,0	214	1,98	95,8	3,45
10,5	214	1,97	96,1	3,47
11,0	212	1,95	96,1	3,49
11,5	217	2,07	95,8	3,51
12,0	217	2,04	95,8	3,53
12,5	217	2,02	95,8	3,56
13,0	217	2,01	95,8	3,58
13,5	217	2,00	95,7	3,60
14,0	217	1,98	95,7	3,62
14,5	217	1,97	95,6	3,64
15,0	218	1,99	95,7	3,66
15,5	219	2,04	95,5	3,68
16,0	219	2,02	95,4	3,69
16,5	219	2,03	95,4	3,71
17,0	219	2,00	95,3	3,73
17,5	219	1,97	95,4	3,75
18,0	220	1,97	95,4	3,76
18,5	222	2,09	95,0	3,78
19,0	222	2,05	95,1	3,80
19,5	222	2,05	94,9	3,82
20,0	222	2,05	94,9	3,84
20,5	222	2,01	95,0	3,85
21,0	222	2,00	94,8	3,87
21,5	222	1,97	95,2	3,89

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
22,0	222	1,98	94,9	3,91
22,5	225	2,09	94,6	3,93
23,0	225	2,07	94,6	3,94
23,5	225	2,06	94,7	3,96
24,0	225	2,06	94,5	3,98
24,5	225	2,04	94,5	4,00

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio; velocidad espacial 250 cm³/min; 690 kPa

Un análisis elemental del catalizador usado revela la siguiente composición: Au 278±5 ppm; Cs 4.250±90 ppm; Ti 4.450±90 ppm; Si 40±1%; P 12±3 ppm. La TEM del catalizador usado muestra nanopartículas de oro de un tamaño medio de 2,3 nm.

- 5 Los resultados muestran una selectividad alta hacia el óxido de propileno, igual o mayor que 95 por ciento en moles, a una temperatura operativa superior a 200°C y durante un tiempo de ensayo de aproximadamente 25 días. Después de aproximadamente cuatro días iniciales, la conversión se mantiene en aproximadamente 2 por ciento por ajustes en la temperatura de reacción. La relación molar acumulada de agua/PO se mantiene en menos de 4 durante un período de más de 20 días.

Ejemplo 4

- 10 Se prepara un complejo de agregados de oro/metal noble-ligandos (PPh₃)Pt(AuPPh₃)₆(NO₃)₂ por un método descrito por A. M. Muetting et al. en *Inorganic Synthesis* (1992), 29, 279-298. Se disuelve el complejo (5,0 mg) en dicloruro de metileno (10 g) en un vial de vidrio, al que se añade un titanosilicato cristalino (1,00 g) que contiene acetato sódico (1,35% en peso). El titanosilicato cristalino es similar al titanosilicato usado en el ejemplo 1 anterior. Se agita manualmente el sólido en la solución durante un tiempo en el que el compuesto es adsorbido sobre el titanosilicato.
- 15 Se decanta del sólido el exceso de solución de cloruro de metileno y se aísla sobre un disco de secado la composición del precursor del catalizador. La composición del precursor se seca al aire durante 4 horas y después en una estufa de vacío a 70°C durante 1 hora. El sólido (0,50 g) se carga en un reactor tubular (de acero inoxidable 316; 0,635 cm de diámetro exterior) y se seca bajo una corriente de helio a 160°C durante 1 hora, formando un catalizador de esta invención. Después de enfriarlo a 140°C, el catalizador se evalúa en la hidrooxidación de
- 20 propileno de una manera similar al ejemplo 1 anterior, con la excepción de que la presión es 648 kPa en lugar de 690 kPa. Los resultados se muestran en la tabla 4 y en la figura 7.

Tabla 4. Hidrooxidación de propileno usando un complejo de Pt/Au^{1,2}

Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	Productividad (g PO/kg cat.h)	H ₂ O/PO acumulada
0,0	152	28,00	0,00	0	0,00
1,3	151	18,18	0,00	0	0,00
2,7	74	19,23	0,00	0	0,00
4,0	111	0,00	0,00	0	0,00
5,4	122	0,36	0,00	0	0,00

ES 2 372 548 T3

Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	Productividad (g PO/kg cat.h)	H ₂ O/PO acumulada
6,7	122	0,36	0,00	0	0,00
8,1	121	0,48	0,00	0	0,00
9,4	121	5,45	2,38	30	4,75
10,7	121	8,22	3,97	76	5,93
12,1	121	8,78	4,28	88	6,29
13,4	121	9,01	4,49	95	6,49
14,8	121	8,99	4,40	92	6,65
16,1	120	9,05	4,19	89	6,83
17,5	122	9,08	4,31	91	6,93
18,8	125	9,25	4,65	101	7,01
20,2	129	9,37	5,13	112	7,06
21,5	132	9,43	5,60	123	7,12
22,8	135	9,44	6,30	139	7,12
24,2	139	9,40	6,98	153	7,18
25,5	142	9,38	7,59	166	7,21
26,9	146	9,44	8,15	180	7,20
28,2	149	9,30	8,98	195	7,19
29,6	152	9,50	9,37	208	7,18
30,9	156	9,29	10,16	220	7,16
32,2	159	9,25	10,76	232	7,14
33,6	160	9,27	10,64	231	7,12
34,9	160	9,42	10,09	222	7,11
36,3	160	9,38	9,80	215	7,09
37,6	160	9,39	9,52	209	7,07
39,0	160	9,46	9,33	206	7,06
40,3	160	9,46	9,15	202	7,04

ES 2 372 548 T3

Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	Productividad (g PO/kg cat.h)	H ₂ O/PO acumulada
41,6	160	9,50	8,99	200	7,03
43,0	160	9,60	8,66	194	7,03
44,3	160	9,49	8,71	193	7,02
45,7	160	9,58	8,58	192	7,01
47,0	160	9,56	8,46	189	7,01
48,4	160	9,57	8,38	187	7,01
49,7	160	9,63	8,29	187	7,00
51,0	160	9,61	8,22	185	7,00
52,4	160	9,73	3,62	182	7,00
53,7	160	9,72	8,07	183	7,00
55,1	160	9,61	7,98	179	7,00
56,4	160	9,62	7,95	179	6,99
57,8	160	9,59	7,92	177	7,00
59,1	160	9,63	7,84	176	7,00
60,5	160	9,69	7,73	175	7,00
61,8	160	9,61	7,76	174	7,00
63,1	160	9,59	7,76	174	7,00
64,5	160	9,70	7,67	174	7,00
65,8	160	9,61	7,74	174	7,00
67,2	160	9,62	7,70	173	7,00
68,5	160	9,58	7,73	173	7,00
69,9	160	9,59	7,76	174	7,00

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio; velocidad espacial 250 cm³/min; 648 kPa

Los datos muestran que un catalizador preparado de un complejo de agregados mixtos de Au/Pt-ligandos de fosfina produce, después de iniciar la reacción, una conversión del propileno entre 9 y aproximadamente 10 por ciento durante un tiempo de ensayo de hasta 69,9 horas. La selectividad hacia el óxido de propileno varía y no supera el 10

por ciento; el producto principal es propano. Significativamente, después del inicio de la reacción, la relación molar acumulada de H₂O/PO permanece estacionaria entre 6 y 7 durante todo el tiempo de ensayo (69,9 horas).

Ejemplo 5

5 Se seca en estufa a 136°C durante 1 hora una porción de un soporte de titanosilicato impregnado con CsOAc preparado como se ha descrito en el ejemplo 2. Se prepara una solución de agregados de oro mezclando un complejo de agregados de oro-ligandos cargados positivamente Nanogold[®] (30 nmol; partículas de oro que contienen varios grupos amino primario por molécula; Nanoprobes Incorporated; número de catálogo 2022) con metanol frío (1,403 g). Se añade después la solución (0,77 g) al soporte de titanosilicato/CsOAc (1,10 g). La muestra se cubre y se mantiene a temperatura ambiente durante 30 minutos. La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta hasta 100°C, se mantiene a 100°C durante 60 minutos, se enfría a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche, dando una composición del precursor del catalizador de esta invención. Después se acondiciona en el reactor la composición del precursor del catalizador para formar una composición del catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno; realizándose tanto el acondicionamiento como la hidrooxidación de la manera descrita en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 5 y en las figuras 8 y 15 9.

Tabla 5. Hidrooxidación de propileno usando un complejo de agregados de Au^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
0,5	146	0,20	97,4	3,79
1,0	209	1,00	91,3	3,92
1,5	209	0,99	90,8	4,15
2,0	242	1,71	87,2	4,38
2,5	240	1,60	86,6	4,63
3,0	241	1,55	86,3	4,82
3,5	240	1,51	86,4	4,99
4,0	238	1,49	86,1	5,15
4,5	240	1,48	86,1	5,28
5,0	239	1,47	85,9	5,41
5,5	243	1,43	86,1	5,52
6,0	240	1,43	86,1	5,57
6,5	240	1,42	85,6	5,73

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio; velocidad espacial 250 cm³/min; 690 kPa

Ejemplo 6

Se repite el ejemplo 5 con la excepción de que usa un complejo de agregados de Au-ligandos cargados negativamente Nanogold[®] (30 nmol; partículas de oro de 1,4 nm que contienen varios ácidos carboxílicos por

molécula; Nanoprobes Incorporated; número de catálogo 2023) en lugar del complejo de agregados de Au-ligandos cargados positivamente Nanogold[®]. Los resultados se muestran en la tabla 6 y en las figuras 10 y 11.

Tabla 6. Hidrooxidación de propileno usando complejo de agregados de Au^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
0,5	143	0,26	96,8	2,65
1,0	199	1,19	95,9	2,45
1,5	210	1,50	95,3	2,44
2,0	227	2,02	94,0	2,47
2,5	230	2,01	93,8	2,54
3,0	233	2,02	93,4	2,60
3,5	236	2,03	93,2	2,67
4,0	236	1,95	93,0	2,73
4,5	239	2,02	92,5	2,78
5,0	239	1,98	92,5	2,84
5,5	239	1,96	92,3	2,88
6,0	240	1,95	92,4	2,91
6,5	240	1,92	92,3	2,96

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Ejemplo 7

- 5 Se seca en estufa a 136°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato impregnado con CsOAc preparado como se ha descrito en el ejemplo 2. Se prepara una solución de agregados de oro mezclando Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ (0,0040g; Strem Chemicals Incorporated) con cloroformo (4,616 g). Se añade la solución (1,420 g) al soporte de titanosilicato/CsOAc (1,20 g). La muestra se cubre y se mantiene a temperatura ambiente durante aproximadamente 50 minutos. La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta a 100°C, se mantiene a 100°C durante 30 minutos, se enfría a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche, dando una composición del precursor del catalizador de esta invención. La composición del precursor del catalizador se acondiciona en el reactor para formar una composición del catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno; realizándose tanto el acondicionamiento como la hidrooxidación de la manera descrita en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 7 y en las figuras 12 y 13.

15

ES 2 372 548 T3

Tabla 7. Hidrooxidación de propileno usando complejo de grupos de Au₅₅^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
0,5	143	0,17	93,9	5,78
1,0	219	1,49	93,2	4,33
1,5	235	2,01	91,7	4,13
2,0	236	2,01	91,5	4,10
2,5	237	2,01	91,4	4,10
3,0	237	1,98	91,4	4,12
3,5	237	1,97	91,1	4,15
4,0	238	1,99	91,0	4,18
4,5	240	2,05	90,7	4,22
5,0	240	2,04	90,5	4,25
5,5	240	2,04	90,5	4,29
6,0	240	2,00	90,2	4,33
6,5	240	1,98	90,3	4,37
7,0	240	1,99	90,0	4,41
7,5	240	1,97	90,0	4,46
8,0	240	1,94	90,0	4,50
8,5	240	1,90	90,0	4,54
9,0	240	1,92	89,5	4,58
9,5	240	1,87	89,6	4,62
10,0	240	1,85	89,7	4,66
10,5	240	1,83	89,7	4,70
11,0	240	1,80	89,6	4,74
11,5	240	1,79	89,3	4,79
12,0	240	1,79	89,1	4,84
12,5	240	1,78	88,9	4,89

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
13,0	240	1,75	89,1	4,94
13,5	240	1,71	89,1	4,99

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Ejemplo 8

Se seca en estufa a 136°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato impregnado con CsOAc preparado como se ha descrito en el ejemplo 2. Se prepara una solución de acetato bórico mezclando agua (4,704 g) y acetato bórico (0,0131 g). Se añade la solución de acetato bórico (0,387 g) al soporte de titanosilicato/CsOAc (0,55 g). La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta bajo vacío a 70°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. Se corta el calentamiento y la muestra se enfría a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche. Se seca en estufa a 136°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato/CsOAc. Se prepara una solución de agregados de oro mezclando complejo de agregados de Au-ligandos Nanogold[®] (30 nmol; partículas de oro de 1,4 nm; Nanoprobes Incorporated; número de catálogo 2010) con metanol frío (2,185 g). Se añade la solución (0,375 g) al soporte de titanosilicato/acetato bórico/CsOAc (0,55 g). La muestra se cubre y se mantiene en un congelador durante 50 minutos. La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta a 100°C, se mantiene a 100°C durante 60 minutos, se enfría a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche, dando una composición del precursor del catalizador de esta invención. Se acondiciona después la composición del precursor del catalizador en el reactor para formar una composición del catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno, realizándose tanto el acondicionamiento como la hidrooxidación de la manera descrita en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 8 y en las figuras 14 y 15.

Tabla 8. Hidrooxidación de propileno usando un complejo de agregados de oro^{1,2}

Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
5	142	0,09	90,0	0,00
10	141	0,08	95,5	0,00
15	218	0,69	6,49	0,40
20	229	1,06	92,8	1,08
25	254	1,74	91,1	1,56
30	255	1,96	90,8	1,96
35	255	1,99	91,2	2,17
40	255	2,00	91,4	2,36
45	256	2,01	91,3	2,51
50	255	1,97	91,1	2,60
55	254	1,88	91,1	2,70

Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
60	255	1,90	91,4	2,76
65	255	1,88	91,0	2,83

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Ejemplos 9 a 16

Se prepara una serie de catalizadores como sigue: Se seca en estufa a 136°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato preparado como se ha descrito anteriormente. Se prepara una solución acuosa de una sal de metal alcalino mezclando agua (5 g) y la sal de metal alcalino indicada a continuación: Ejemplo 9: acetato de litio (LiOAc), 0,018 g; Ejemplo 10: acetato sódico (NaOAc) 0,0224 g; Ejemplo 11: acetato potásico (KOAc) 0,0271 g; Ejemplo 12: acetato de rubidio (RbOAc) 0,0390 g; Ejemplo 13: carbonato de cesio (Cs₂CO₃) 0,0440 g; Ejemplo 14: formiato de cesio [CsOCH(O)] 0,048 g; Ejemplo 15: carbonato de cesio (CsHCO₃) 0,054 g; y Ejemplo 16: oxalato de cesio 0,048 g. La solución acuosa de la sal de metal alcalino se añade al soporte de titanosilicato al 70 por ciento de impregnación húmeda. La muestra se transfiere a una estufa de vacío y se mantiene bajo vacío a temperatura ambiente durante 30 minutos, se calienta bajo vacío a 70°C y se mantiene bajo vacío a 70°C durante 1 hora. Se corta el calentamiento y la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche. Se seca a 136°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato impregnado con la sal de metal alcalino. Se prepara una solución de agregados de oro mezclando complejo de agregados de oro-ligandos Nanogold[®] (Nanoprobes Incorporated número de catálogo 2010; partículas de oro de 1,4 nm; 60 nmol en los ejemplos 9-12; 30 nmol en los ejemplos 13-16) con metanol frío (2,173 g). Se añade después la solución (0,36-0,39 g) al soporte de titanosilicato impregnado con la sal de metal alcalino (0,56 g). La muestra se cubre y se mantiene en un congelador durante aproximadamente 90 minutos. La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta a 100°C, se mantiene a 100°C durante 30 minutos, se enfría a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche, dando una composición del precursor del catalizador de esta invención. Después se acondiciona la composición del precursor del catalizador en el reactor para formar una composición del catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno, realizándose tanto el acondicionamiento como la hidrooxidación de la manera descrita en el ejemplo 1. Los resultados se muestran para cada catalizador en las tablas 9 y 10.

Tabla 9. Hidrooxidación de propileno usando agregados de Au y diversos promotores^{1,2}

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (días)	Temperatura (°C)	PP Conversión	PO hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
9 (LiOAc)					
	0,5	144	0,25	98,2	2,04
	1,0	212	0,96	93,5	2,31
	2,0	240	1,84	86,3	3,06
	3,0	240	1,65	85,7	3,50
	4,0	240	1,55	85,5	3,75
	5,0	240	1,50	84,8	3,91

ES 2 372 548 T3

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (días)	Temperatura (°C)	PP Conversión	PO hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
9 (LiOAc)					
	6,0	240	1,42	84,8	4,03
10 (NaOAc)					
	0,5	146	0,30	98,9	1,79
	1,0	210	1,51	93,3	1,99
	2,0	231	1,98	91,5	2,45
	3,0	240	1,99	90,0	2,77
	4,0	240	1,82	89,7	3,00
	5,0	240	1,71	89,1	3,16
	6,0	240	1,61	89,2	3,27
11 (KOAc)					
	0,5	146	0,32	99,3	5,55
	1,0	210	1,64	93,2	3,76
	2,0	228	2,05	91,1	3,43
	3,0	235	2,01	90,8	3,50
	4,0	235	1,84	89,9	3,62
	5,0	235	1,74	89,9	3,71
	6,0	235	1,65	89,9	3,79
12 (RbOAc)					
	0,5	143	0,29	99,2	2,16
	1,0	183	0,82	96,3	2,13
	2,0	225	2,05	92,6	2,62

ES 2 372 548 T3

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (días)	Temperatura (°C)	PP Conversión	PO hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
9 (LiOAc)					
	3,0	231	2,06	91,1	2,93
	4,0	231	1,86	91,2	3,15
	5,0	231	1,75	91,5	3,31
	6,0	231	1,64	91,3	3,43

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Tabla 10. Hidrooxidación de propileno usando agregados de oro y diversos promotores^{1,2}

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
13 (Cs ₂ CO ₃)					
	5	142	0,24	97,6	2,71
	10	140	0,19	99,4	2,78
	20	199	1,03	95,5	2,71
	30	229	1,95	93,9	2,65
	40	231	1,89	93,8	2,67
	50	237	1,97	92,8	2,71
	60	237	1,88	92,8	2,75
	70	240	1,90	92,5	2,79
14 [CsOCH(O)]					
	5	144	0,02	40,9	39,33
	10	140	0,21	100,0	8,90
	20	199	1,08	95,7	5,12

ES 2 372 548 T3

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
13 (Cs ₂ CO ₃)					
	40	231	1,96	94,1	3,67
	60	237	1,99	93,4	3,36
	80	240	1,98	92,6	3,25
	100	240	1,86	92,7	3,20
	110	240	1,78	92,9	3,19
15 (CsHCO ₃)					
	5	142	0,25	92,8	6,15
	10	140	0,20	98,3	4,07
	20	198	1,01	95,4	3,28
	40	231	1,82	93,9	2,92
	60	237	1,86	92,9	2,92
	80	240	1,81	92,4	2,96
	100	240	1,71	6,49	3,01
	110	240	1,64	6,49	3,02
	16 (oxalato de Cs)				
5		142	0,24	96,6	4,18
10		141	0,20	97,2	3,38
20		199	1,02	96,6	2,94
40		231	1,87	94,3	2,72
60		237	1,90	93,3	2,74
80		240	1,86	92,9	2,81
100		240	1,76	92,9	2,85

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
13 (Cs ₂ CO ₃)					
	110	240	0,515 (1,69)	92,9	2,87

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Ejemplo 17

Se seca en estufa a 136°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato preparado como se ha descrito anteriormente. Se prepara una solución acuosa de cloruro de cesio (CsCl) mezclando agua (5,022 g) y cloruro de cesio (0,054 g). Se añade la solución de cloruro de cesio (1,053 g) al soporte de titanosilicato (1,50 g). La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se mantiene bajo vacío a temperatura ambiente durante 30 minutos, se calienta bajo vacío a 70°C y después se mantiene bajo vacío a 70°C durante 1 hora. Se corta el calentamiento y la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche. Se seca en estufa a 136°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato/CsCl. Se prepara una solución de agregados de oro mezclando complejo de agregados de Au-ligandos Nanogold® (30 nmol; partículas de oro de 1,4 nm; Nanoprobes Incorporated; número de catálogo 2010) con metanol frío (2,155 g). Se añade la solución (0,373 g) al soporte de titanosilicato/CsCl (0,55 g). La muestra se cubre y se mantiene en un congelador durante aproximadamente 60 minutos. La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta a 100°C, se mantiene a 100°C durante 30 minutos, se enfría a temperatura ambiente y después se mantiene bajo vacío durante una noche dando una composición del precursor del catalizador de esta invención. Después se acondiciona la composición del precursor del catalizador en el reactor para formar una composición del catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno, realizándose tanto el acondicionamiento como la hidrooxidación de la manera descrita en el ejemplo 1 anterior, con los resultados mostrados en la tabla 11.

Tabla 11. Hidrooxidación de propileno usando agregados de oro y diversos promotores^{1,2}

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
17 (CsCl)					
	5	141	0,12	90,9	6,35
	10	140	0,10	98,8	5,33
	20	224	1,07	93,0	4,37
	30	255	2,02	90,1	3,83
	40	256	2,00	89,9	3,69
	50	258	2,02	89,9	3,63
	60	258	1,95	90,1	3,61
	70	259	1,98	89,9	3,61

ES 2 372 548 T3

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada	
17 (CsCl)						
	80	259	1,96	89,8	3,61	
18 (CsCl) + (CsOAc)	5	140	0,15	94,2	6,25	
	10	140	0,12	97,1	2,21	
	20	224	1,20	93,5	4,06	
	30	244	1,96	92,5	3,52	
	40	246	1,96	92,5	3,36	
	50	249	1,99	6,49	3,28	
	60	249	1,95	92,2	3,24	
	70	251	2,00	91,7	3,22	
	80	251	1,97	91,8	3,22	
	19 (CsTFA)	5	215	2,07	94,7	1,49
		10	213	2,01	94,9	1,75
20		215	1,86	94,9	2,01	
30		215	1,78	95,0	2,17	
40		224	2,10	93,9	2,30	
50		225	1,98	94,1	2,41	
60		229	2,03	93,8	2,50	
70		228	1,97	94,1	2,57	
20 (CsTFA) + (CsOAc)						

Ejemplo (Promotor)	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
17 (CsCl)					
	5	214	2,10	94,8	1,42
	10	214	2,03	94,9	1,68
	20	215	1,89	95,4	1,95
	30	214	1,81	95,1	2,11
	40	225	2,12	94,3	2,24
	50	225	1,99	94,3	2,36
	60	227	2,05	93,8	2,45
	70	229	1,99	94,1	2,52

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Ejemplo 18

Se repite el ejemplo 17 con la excepción de que se mezclan cloruro de cesio (0,0228 g) y acetato de cesio (0,0261 g) con agua (5,001 g) y se impregna una porción de la solución acuosa resultante de CsCl/CsOAc (1,047 g) sobre el soporte de titanosilicato, en lugar de la solución de cloruro de cesio del ejemplo 17. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Ejemplo 19

Se repite el ejemplo 17 con la excepción de que se prepara una solución mezclando agua (35,013 g) y trifluoroacetato de cesio (Fluka, 6M, 0,304 ml) y se impregna la solución resultante de fluoroacetato de cesio (1,395 g) sobre el soporte de titanosilicato (2,00 g), en lugar de la solución de cloruro de cesio del ejemplo 17. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Ejemplo 20

Se repite el ejemplo 17 con la excepción de que se prepara una solución que contiene acetato de cesio y trifluoroacetato de cesio, que se deposita sobre el titanosilicato en lugar de la solución de cloruro de cesio. El procedimiento es el siguiente: Se prepara una solución acuosa de trifluoroacetato de cesio mezclando agua (35,013 g) y trifluoroacetato de cesio (Fluka, 6M, 0,304 ml). Se prepara una solución acuosa de acetato de cesio mezclando agua (17,500 g) y acetato de cesio (0,1830 g). Se prepara una solución combinada de acetato de cesio y trifluoroacetato de cesio mezclando 2,5 ml de la solución de trifluoroacetato de cesio y 2,5 ml de la solución de acetato de cesio. Después, la solución combinada (1,397 g) se deposita sobre el titanosilicato (2,00 g) y se continúa el procedimiento del ejemplo 17, esencialmente sin cambio. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Ejemplo 21

Se calcina a 500°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato impregnado con CsOAc preparado como se ha descrito en el ejemplo 2. Se prepara una solución de agregados de oro mezclando Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ (0,0040g; Strem Chemicals Incorporated) con cloroformo (4,616 g). Se añade la solución (1,442 g) al soporte calcinado (1,20 g). La muestra se cubre y se mantiene a temperatura ambiente durante aproximadamente 50 minutos. La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta a 100°C, se mantiene a 100°C durante 30 minutos, se enfría a temperatura ambiente y después se mantiene bajo vacío durante una noche dando una

composición del precursor del catalizador de esta invención. Se acondiciona la composición del precursor del catalizador en el reactor para formar la composición del catalizador de esta invención, que se ensaya en la hidrooxidación de propileno, realizándose tanto el acondicionamiento como la hidrooxidación de la manera descrita en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 12.

5 Tabla 12. Hidrooxidación de propileno usando agregados de Au₅₅ Cluster^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
0,5	143	0,20	94,8	7.70
1,0	219	1,61	91,8	5,31
2,0	233	2,01	90,4	4,94
3,0	234	1,99	90,3	4,92
4,0	235	2,01	90,1	4,94
5,0	237	2,04	89,4	4,99
6,0	237	1,99	89,5	5,05
7,0	237	1,99	89,1	5,12
8,0	237	1,95	89,0	5,19
9,0	237	1,90	89,1	5,27
10,0	237	1,86	88,7	5,34
11,0	237	1,86	88,6	5,42
12,0	237	1,85	88,2	5,53
13,0	237	1,80	88,1	5.63

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Experimento comparativo 1

10 Se prepara un catalizador de hidrooxidación de la técnica anterior a partir de ácido cloroáurico y se evalúa en la hidrooxidación de propileno con oxígeno en presencia de hidrógeno bajo condiciones exotérmicas del proceso. Se seca en estufa a 110°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato preparado como se ha descrito en el ejemplo 1 anterior. Se prepara una solución acuosa mezclando agua (5,01 g), acetato sódico (0,098 g) y tetracloroaurato (III) de hidrógeno trihidrato (HAuCl₄.3H₂O; 0,022g). Se añade la solución de oro (0,772 g) al soporte de titanosilicato (1,10 g). La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta a 70°C y después se mantiene bajo vacío a 70°C durante 1 hora. Se corta el calentamiento y la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche. Se ensaya después la muestra en la hidrooxidación de propileno de la manera descrita en el ejemplo 1 anterior. La temperatura del reactor se incrementa a 160°C y se mantiene durante todo el ensayo. Los resultados se muestran en la tabla 13 y en las figuras 16 y 17.

15

Tabla 13. Hidrooxidación de propileno usando ácido cloroáurico^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
1	160	2,05	98,0	2,59
5	160	1,72	96,7	3,98
10	160	1,37	95,7	5,01
15	160	1,12	95,2	5,71
20	160	0,95	94,7	6,22
25	160	0,82	94,2	6,61
30	160	0,74	93,3	6,90
35	160	0,68	92,8	7,15
40	160	0,61	93,0	7,39

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

5 Cuando se comparan la tabla 13 y las figuras 16 y 17 con las tablas y figuras anteriores representativas de esta invención, se ve que la actividad del catalizador de la técnica anterior se degrada más rápidamente y la relación molar acumulada de agua/PO se incrementa más rápidamente, en comparación con los catalizadores de esta invención.

Experimento comparativo 2

10 Se prepara un catalizador de hidrooxidación de la técnica anterior a partir de ácido cloroáurico y se evalúa en la hidrooxidación de propileno con oxígeno en presencia de hidrógeno usando ajustes de la temperatura para funcionar en condiciones de conversión esencialmente constante de propileno. Se seca en estufa a 110°C durante 1 hora una porción del soporte de titanosilicato preparado como en el ejemplo 1 anterior. Se prepara una solución acuosa

15 mezclando agua (5,00 g), acetato sódico (0,098 g) y tetracloroaurato (III) de hidrógeno trihidrato (0,022 g). La solución se transfiere a una estufa de vacío, se calienta a 70°C y se mantiene después bajo vacío a 70°C durante 1 hora. La muestra se transfiere a una estufa de vacío, se calienta a 70°C y después se mantiene bajo vacío a 70°C durante 1 hora. Se corta el calentamiento y la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente y se mantiene bajo vacío durante una noche. Se ensaya después la muestra en la hidrooxidación de propileno de la manera descrita en el ejemplo 1 anterior. La temperatura del reactor se incrementa a diversos intervalos para mantener conversiones de propileno entre aproximadamente 1,5 y 2,1 por ciento. Los resultados se muestran en la tabla 14 y en las figuras 18 y 19.

Tabla 14. Hidrooxidación de propileno usando ácido cloroáurico^{1,2}

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
1	153	1,66	98,8	2,46
2	152	1,55	99,1	2,78

ES 2 372 548 T3

Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
3	152	1,53	98,8	3,04
4	159	1,71	98,6	3,29
5	163	1,95	97,7	3,56
6	166	1,98	97,6	3,84
7	170	2,03	97,1	4,13
8	175	2,09	96,6	4,42
9	178	2,00	96,0	4,72
10	178	1,80	95,9	5,02
11	178	1,67	96,0	5,30
12	192	2,00	94,2	5,61
13	199	2,01	92,7	5,95
14	207	2,05	90,2	6,33
15	214	2,10	86,5	3,06
16	214	1,91	87,4	7,21
17	214	1,84	87,6	7,62
18	220	1,90	85,7	3,62
19	227	1,98	81,6	8,39
20	232	1,94	78,6	8,84
21	235	1,85	76,9	9,32
22	237	1,71	77,1	9,78

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

Cuando se comparan la tabla 14 y las figuras 18 y 19 con las tablas y figuras anteriores representativas de esta invención, se ve que la actividad de los catalizadores de la técnica anterior se degrada más rápidamente y la relación molar acumulada de agua/PO se incrementa más rápidamente en comparación con los catalizadores de esta invención.

Ejemplos 22 a 24

Se preparan tres catalizadores de agregados de metales mixtos. Se prepara una solución de complejos de agregados mezclando cloruro de metileno (15 ml) con un complejo de agregados de metales mixtos: Ejemplo 22: $\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8(\text{NO}_3)_2$, 16 mg; Ejemplo 23: $\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$, 15 mg; Ejemplo 24: $\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_3$, 14 mg. Se añade una porción del soporte de titanosilicato impregnado con NaOAc preparado como se ha descrito en el ejemplo 4 (2,00 g) a la solución del complejo de agregados con agitación intensa y se decanta el exceso de líquido. Se seca la muestra en una vitrina durante 1 hora y después bajo vacío a 70°C durante 1 hora. El precursor del catalizador se ensaya en la hidrooxidación de propileno como se ha descrito en el ejemplo 1 y los resultados se muestran en la tabla 15.

10 Tabla 15. Hidrooxidación de propileno usando agregados de Au-metal mixto^{1,2}

Ejemplo (agregado)	Tiempo (días)	Temperatura (°C)	Conversión de PP	Selectividad hacia PO	H ₂ O/PO acumulada
22 $(\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8(\text{NO}_3)_2)$					
	1	147	8,26	12,8	7,58
	2	160	10,6	12,6	6,38
	3	160	11,3	11,6	6,09
	4	160	11,7	10,7	5,98
23 $(\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8\text{Ag}(\text{NO}_3)_3)$					
	1	145	5,41	15,2	7,50
	2	160	6,16	18,0	7,07
	3	160	6,31	17,3	7,02
	4	160	6,51	16,1	7,04
24 $(\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_7\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_3)$					
	1	145	3,33	23,3	6,25
	2	160	3,94	25,6	6,34
	3	160	3,85	24,7	6,48
	4	160	3,84	23,8	6,62

1. PP = propileno; PO = óxido de propileno

2. Alimentación: 30% de propileno, 10% de oxígeno, 10% de hidrógeno, resto helio, velocidad espacial 250 cm³/min, 690 kPa

REIVINDICACIONES

1. Una composición de un catalizador que comprende nanopartículas de oro, en la que las nanopartículas son partículas que tienen un diámetro o, en el caso de partículas no esféricas, una dimensión mayor que varía de mayor que 0,6 nm a menor que 50 nm, depositadas sobre partículas de un soporte nanoporoso de titanosilicato, en el que nanoporoso significa que el soporte contiene canales, poros y/o cavidades en la estructura principal del soporte y dichos canales, poros o cavidades tienen un diámetro o dimensión mayor de 0,2 a 50 nm, y preparándose el catalizador por un proceso que comprende depositar un complejo de agregados de oro-ligandos sobre un soporte nanoporoso de titanosilicato bajo condiciones suficientes para formar un precursor del catalizador y después calentar y/o tratar químicamente el precursor del catalizador bajo condiciones suficientes para formar el catalizador.
2. La composición del catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en la que más del 80 por ciento en peso del oro es oro metálico.
3. La composición del catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que las nanopartículas de oro tienen un tamaño medio de partículas de 0,8 nm a menos de 8 nm.
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que más del 90 por ciento de las nanopartículas de oro están presentes sobre la superficie exterior de las partículas del soporte nanoporoso de titanosilicato y en la que el soporte tiene un tamaño de poros que varía de 0,2 a 1 nm.
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el oro está cargado sobre el soporte en una cantidad mayor que 10 ppm y menor que 20.000 ppm, basado en el peso total del catalizador.
6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el soporte nanoporoso de titanosilicato tiene una superficie específica mayor que 50 m²/g.
7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el titanosilicato nanoporoso se selecciona de TS-1, TS-2, Ti-β, Ti-MCM-48, Ti-SBA-15 y Ti-SBA-3.
8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el titanosilicato poroso tiene una estructura cristalina MFI y una relación atómica Si:Ti de mayor que 5:1 a menor que 1.000:1.
9. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la carga de titanio sobre el soporte de titanosilicato es mayor que 0,2 por ciento en peso y menor que 35 por ciento en peso, basado en el peso del soporte y cualquier ligando.
10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el ligando se selecciona de compuestos de organosfósforo, tiolatos, tioles, aminas, iminas, amidas, imidas, monóxido de carbono, haluros y mezclas de estos compuestos.
11. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el agregado de oro se selecciona del grupo que consiste en Au₃, Au₄, Au₆, Au₇, Au₈, Au₉, Au₁₀, Au₁₁, Au₁₂, Au₁₃, Au_{20±2}, Au_{55±5}, Au_{101±10} y mezclas de estos agregados, y opcionalmente en la que el agregado comprende además plata.
12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el complejo de agregados de oro-ligandos se selecciona de (Ph₃PAu)₃OBF₄, [(AuPPh₃)₃O]PF₆, Au₅(PPh₃)₄Cl, Au₆(PPh₃)₆(BF₄)₂, Au₆(PPh₃)₆(NO₃)₂, Au₆(PPh₃)₆(PF₆)₂, Au₈(PPh₃)₈(NO₃)₂, Au₈(PPh₃)₇(NO₃)₂, Au₉(PPh₃)₈(NO₃)₃, Au₁₀(PPh₃)₅(C₆F₅)₄, Au₁₁Cl₃{(m-CF₃C₆H₄)₃P}₇, Au₁₁(PPh₃)₇(PF₆)₃, [Au₁₃(PMe₂Ph)₁₀Cl₂](PF₆)₃, Au₁₃(PPh₃)₄[S(CH₂)₁₁(CH₃)₄], [Au₁₃(PPh₂CH₂PPh₂)₆](NO₃)₄, Au₅₅(Ph₂PC₆H₄SO₃Na·2H₂O)₁₂Cl₆, Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆, teniendo los complejos de agregados de oro-ligandos un tamaño medio de las partículas de oro de 1,4 nm, y mezclas de estos complejos; y en los que Ph es fenilo y Me es metilo.
13. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el complejo de agregados de oro-ligandos comprende un metal noble seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y mezclas de estos metales, y opcionalmente comprende además plata.
14. La composición de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el complejo de agregados de oro-ligandos se selecciona de [(PPh₃)(CO)Pt(AuPPh₃)₆](PF₆)₂, [(PPh₃)Pt(AuPPh₃)₆](NO₃)₂, [Pd(AuPPh₃)₆](NO₃)₂, [H₄(PPh₃)₂Re(AuPPh₃)₅](PF₆)₂, [PPh₃Pt(AuPPh₃)₆](PF₆)₂, [H(PPh₃)Pt(AuPPh₃)₇](NO₃), [Pt(AuPPh₃)₇(Ag)₂](NO₃)₃, [Pd(AuPPh₃)₈](PF₆)₂, [Pt(AuPPh₃)₈](NO₃)₂, [Pt(AuPPh₃)₈](PF₆)₂, [(PPh₃)Pt(AuPPh₃)₈(Ag)](NO₃)₂, [Pt₂(AuPPh₃)₁₀(Ag)₁₃]Cl₇ y mezclas de estos complejos.
15. Un proceso para preparar un óxido de olefina, que comprende poner en contacto una olefina que tiene por lo menos tres átomos de carbono con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador que tiene la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, realizándose el contacto bajo condiciones de reacción suficientes para formar el óxido de olefina.

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la olefina se selecciona de propileno, butadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, alcohol alílico, dialil éter, alil etil éter, butirato de alilo, acetato de alilo, alilbenceno, alil fenil éter, alil propil éter, alilanol y mezclas de estos compuestos.
- 5 17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16, en el que cuando el proceso se realiza en fase gaseosa, se emplea un diluyente seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón, metano, dióxido de carbono, vapor de agua y mezclas de estos gases; o en el que cuando el proceso se realiza en fase líquida, se emplea un diluyente seleccionado de hidrocarburos aromáticos C₆₋₁₅, hidrocarburos C₁₋₁₀ clorados, alcoholes alifáticos C₁₋₁₀, alcanos C₁₋₁₀ clorados, éteres C₂₋₂₀ y poliéteres, polialcoholes y poliésteres líquidos.
- 10 18. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que el proceso de hidroxidación se realiza a una temperatura mayor que 160°C y menor que 300°C y a una presión entre la atmosférica y 3.448 kPa.
- 15 19. Una composición de un precursor del catalizador que comprende un complejo de agregados de oro-ligandos depositados sobre partículas de un soporte nanoporoso de titanosilicato, en el que nanoporoso significa que el soporte contiene canales, poros y/o cavidades en la estructura principal del soporte y dichos canales, poros o cavidades tienen un diámetro o dimensión mayor de 0,2 a 50 nm.
20. La composición del precursor del catalizador de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el complejo de agregados de oro-ligandos tiene un diámetro o dimensión mayor superior a 0,54±0,04 nm.

FIG 1

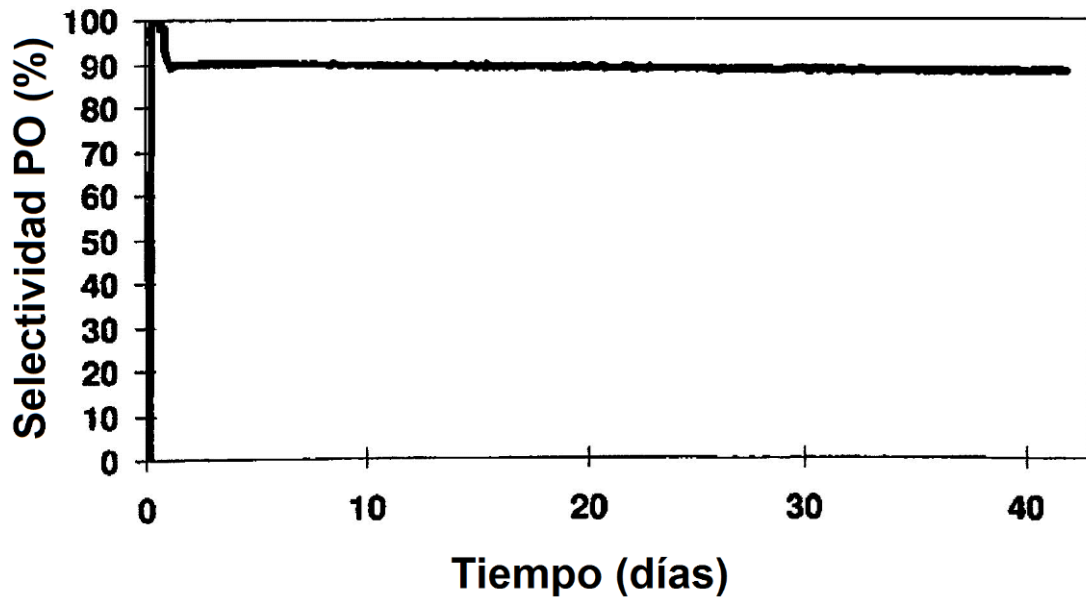
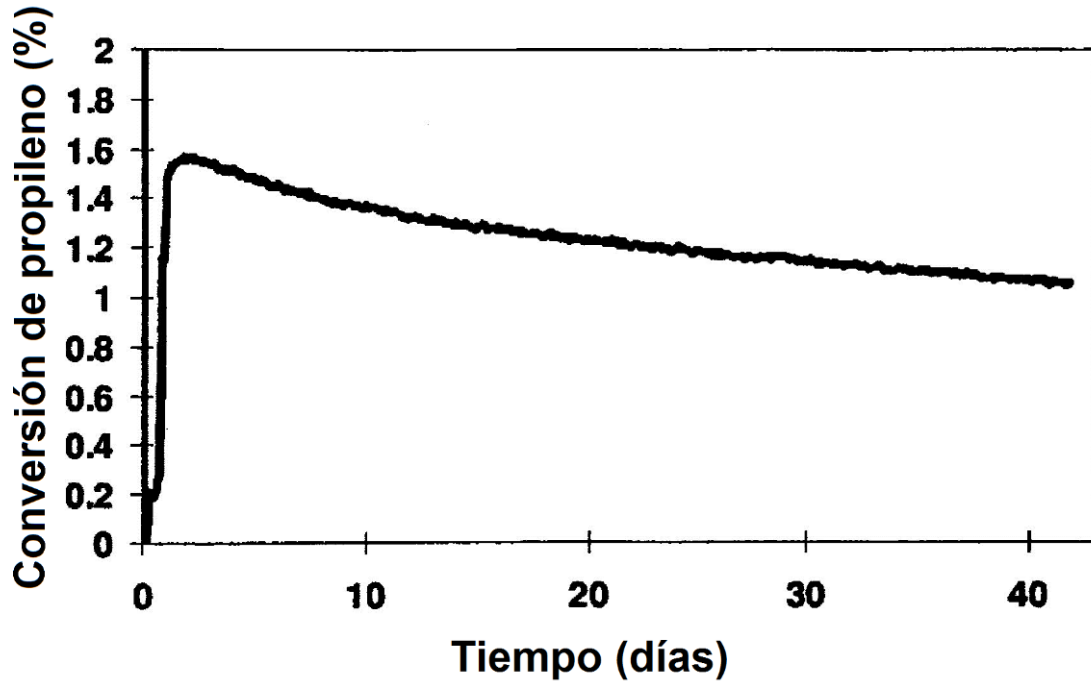


FIG 2

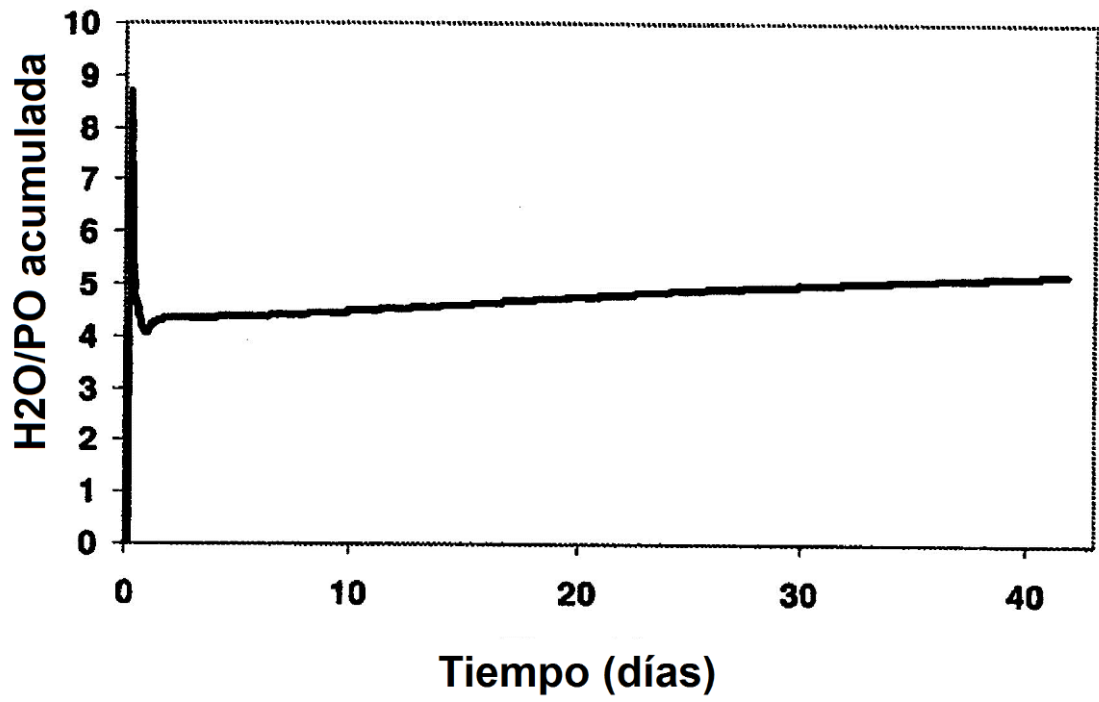


FIG 3

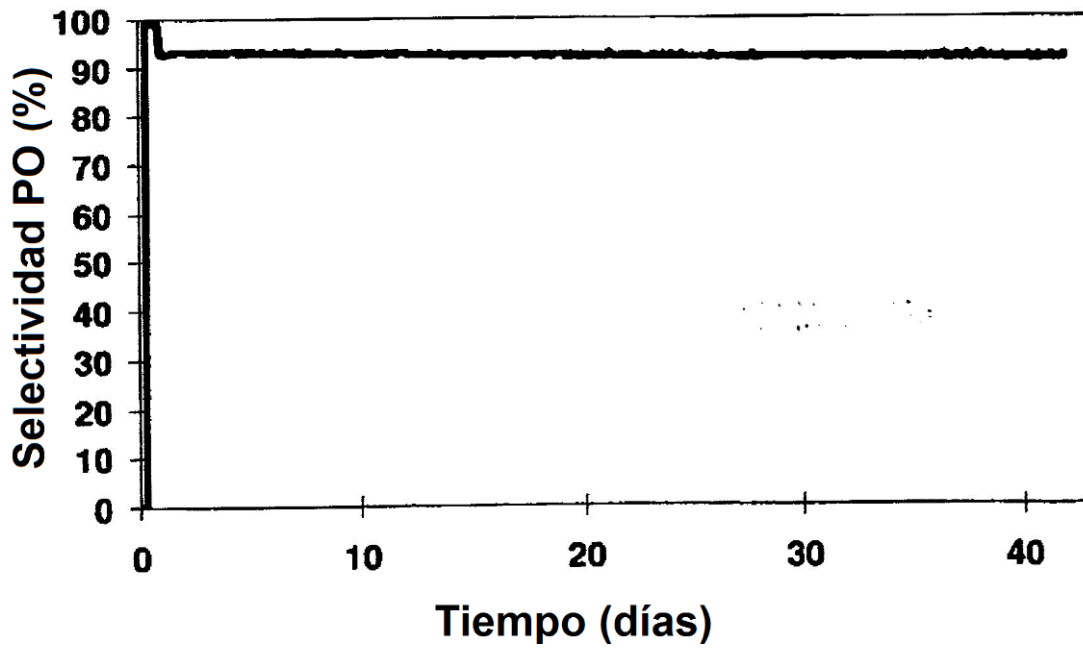
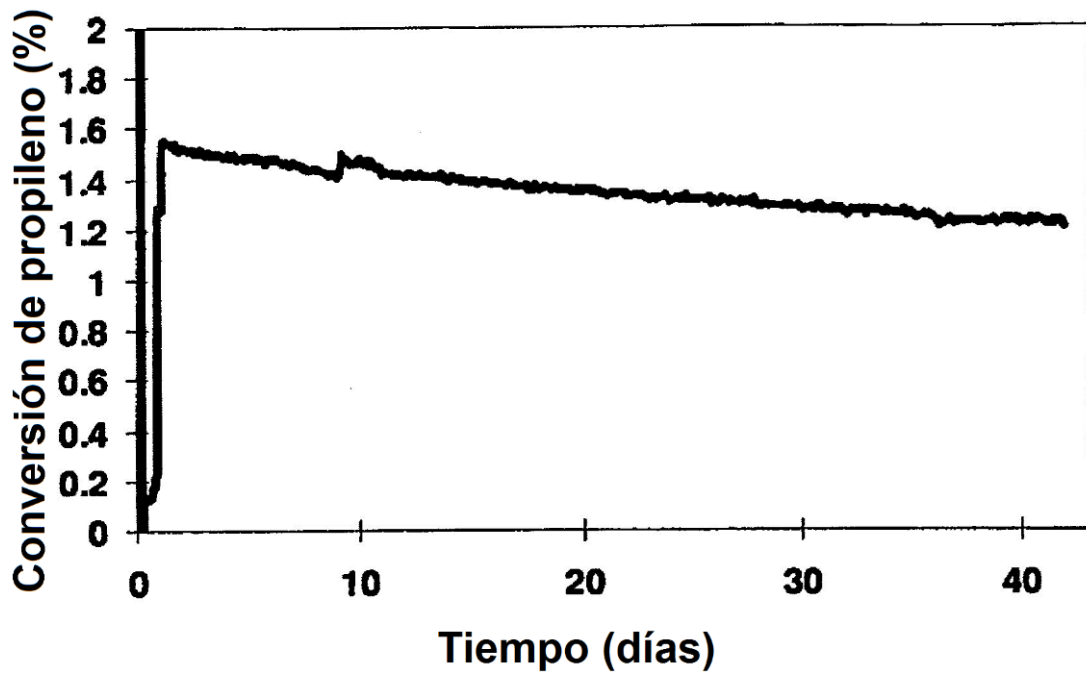


FIG 4

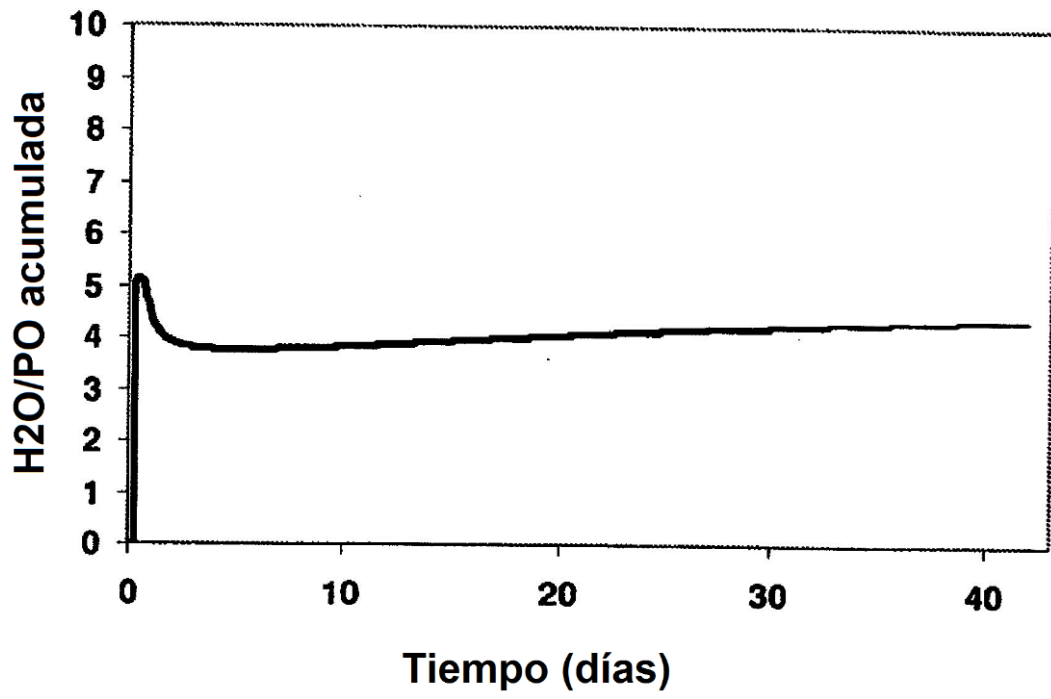


FIG 5

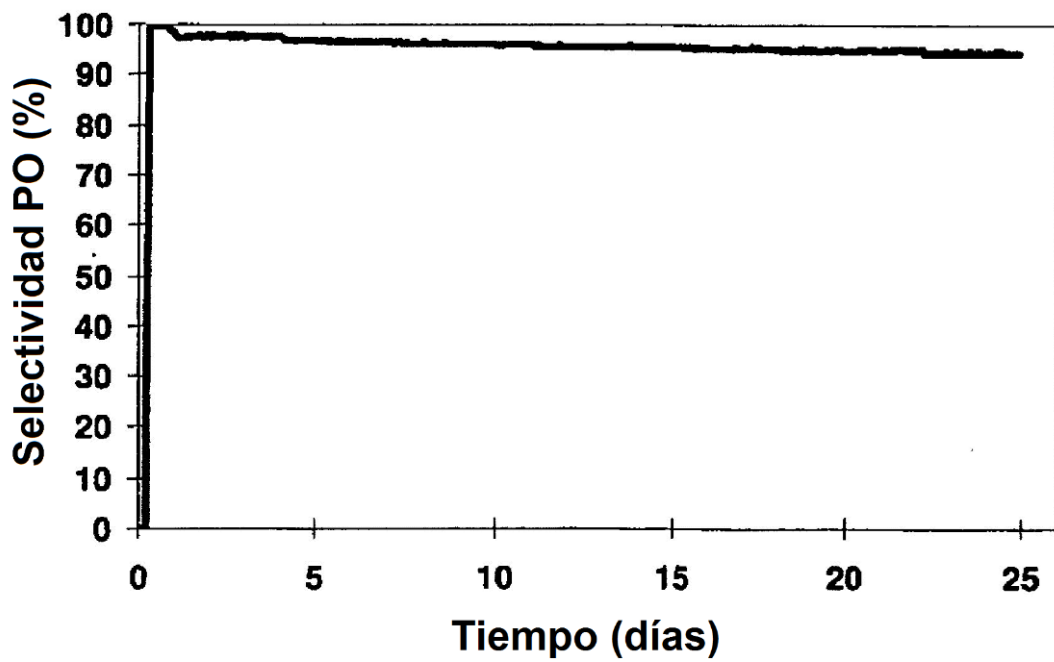
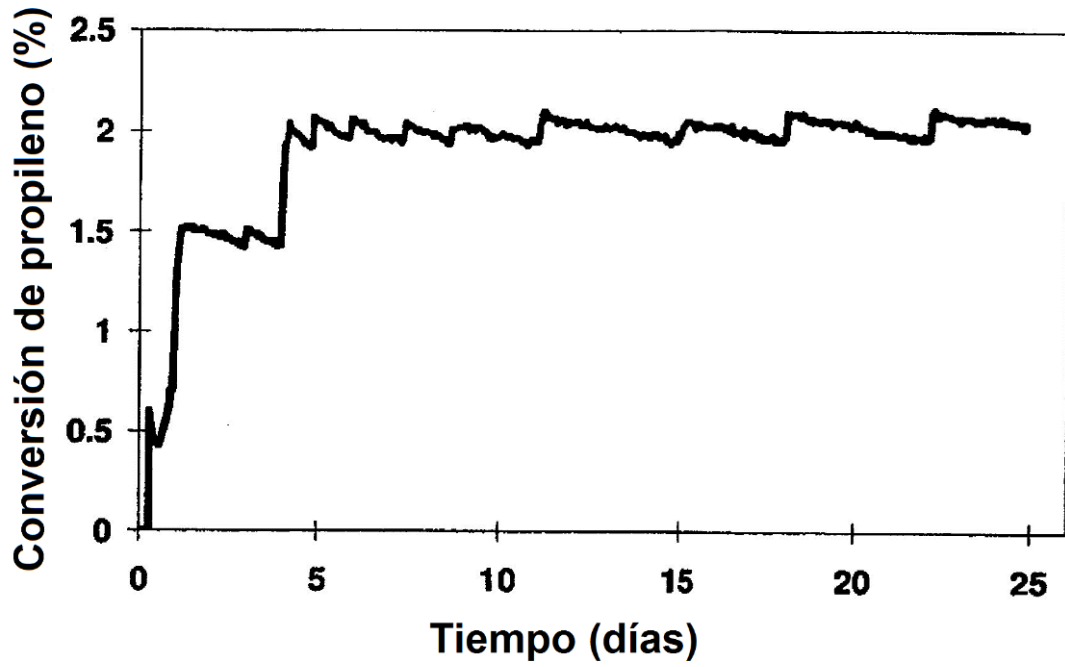


FIG 6

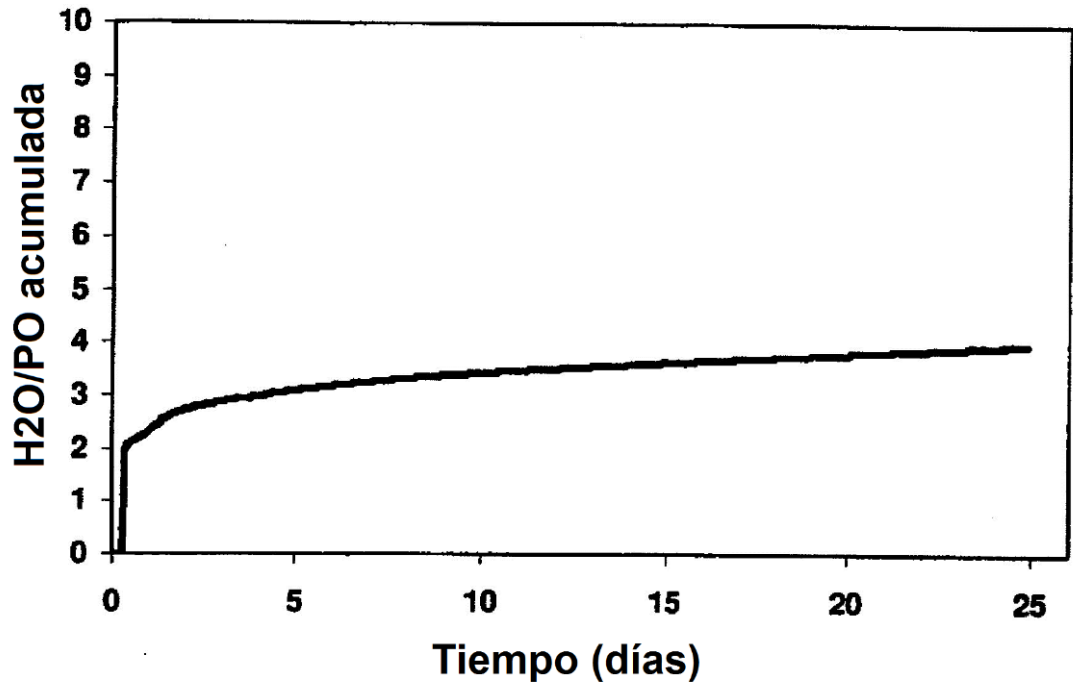


FIG 7

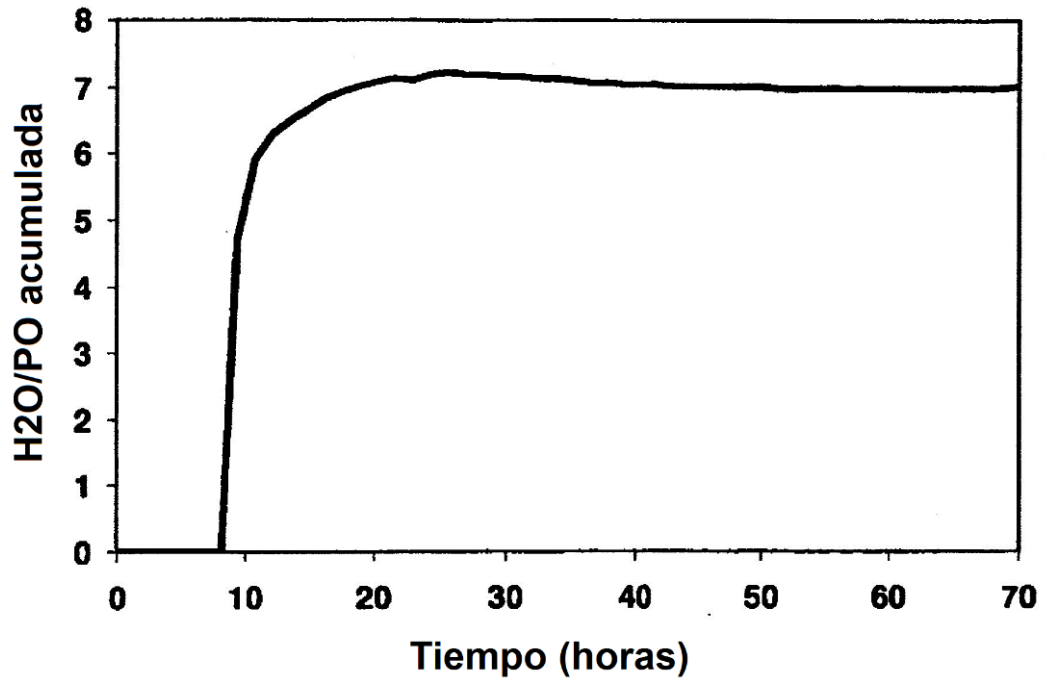


FIG 8

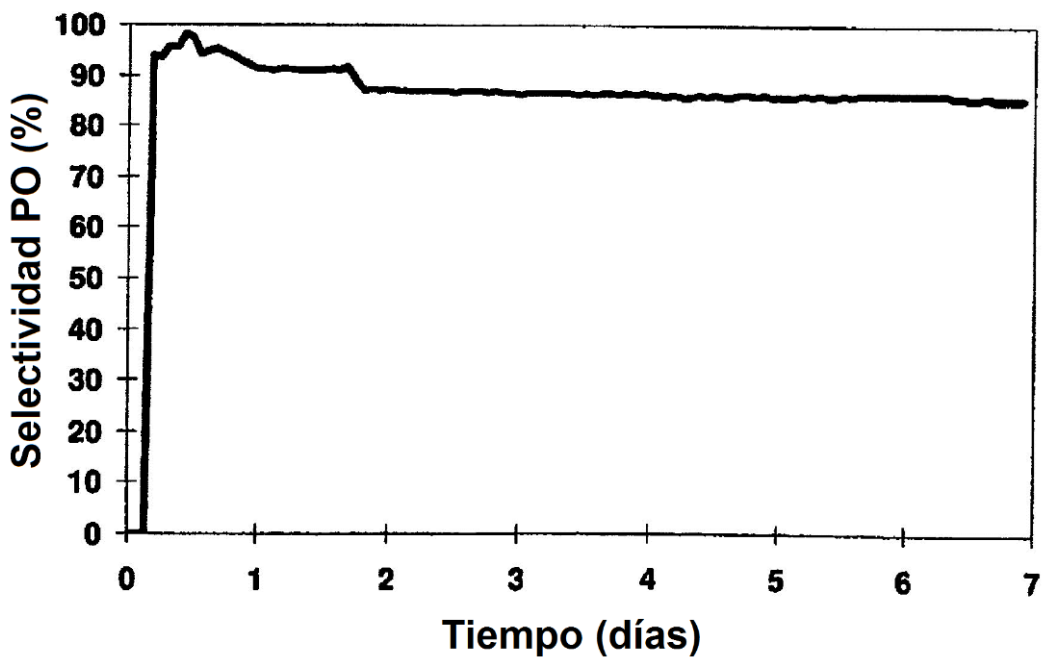
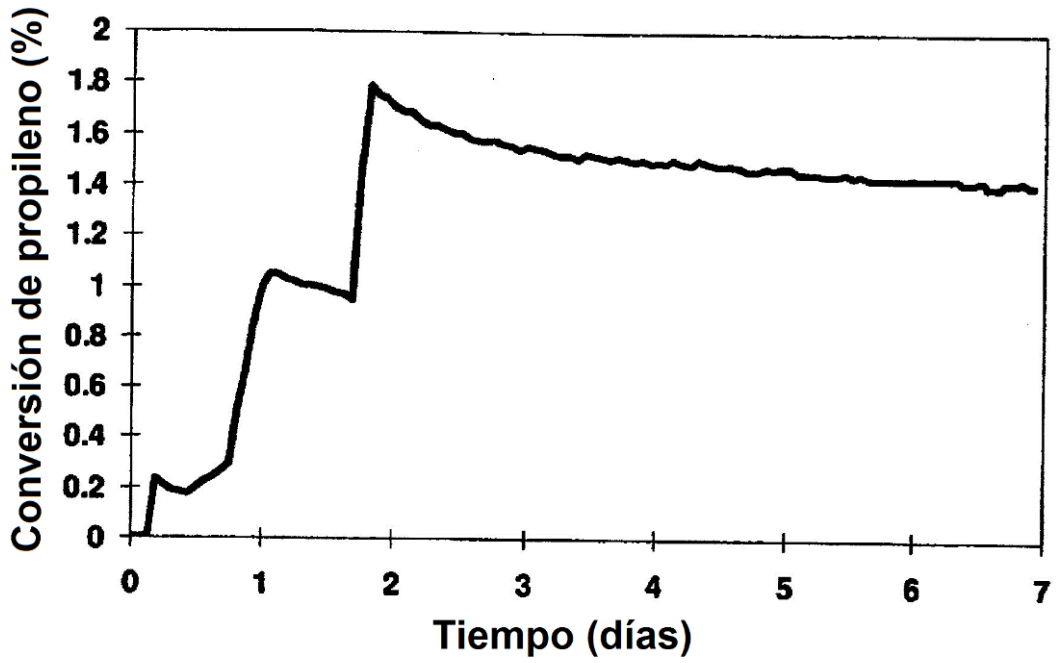


FIG 9

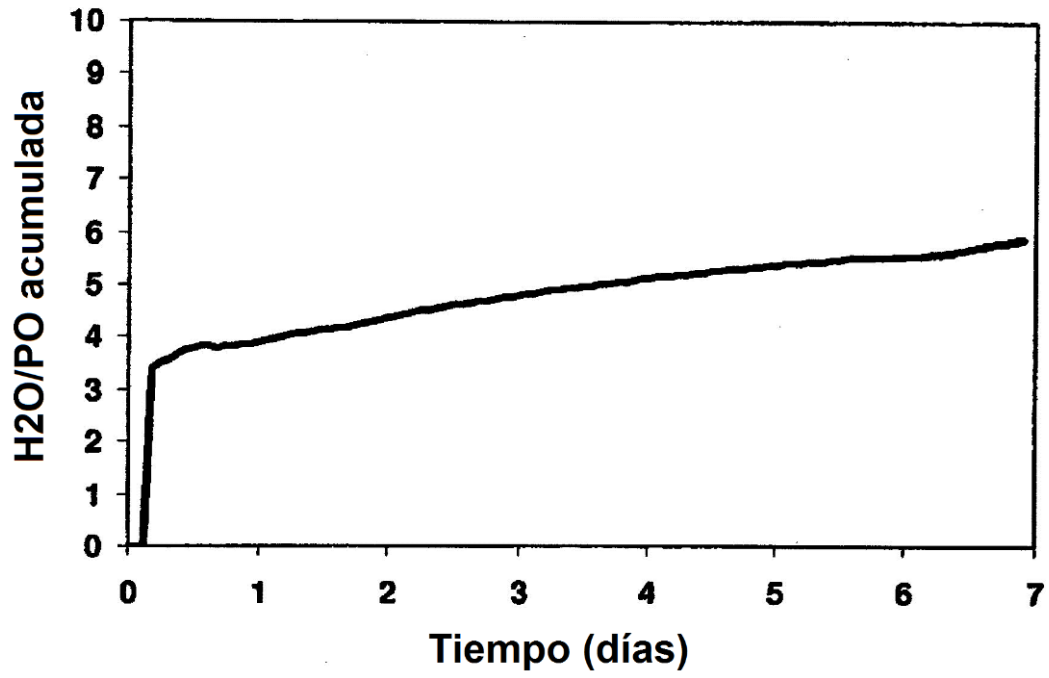


FIG 10

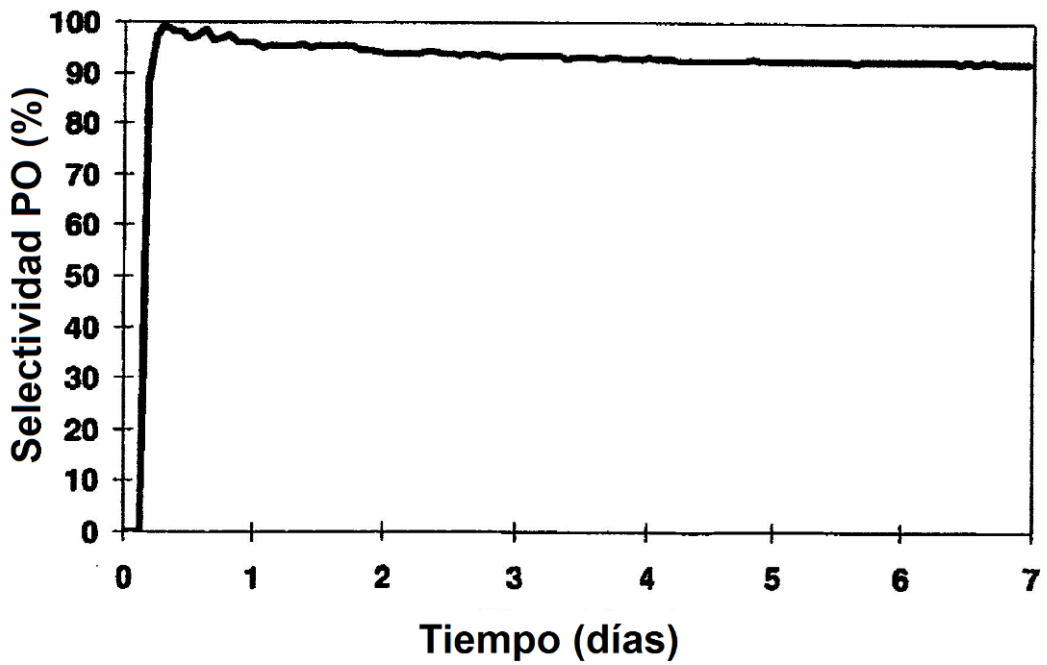
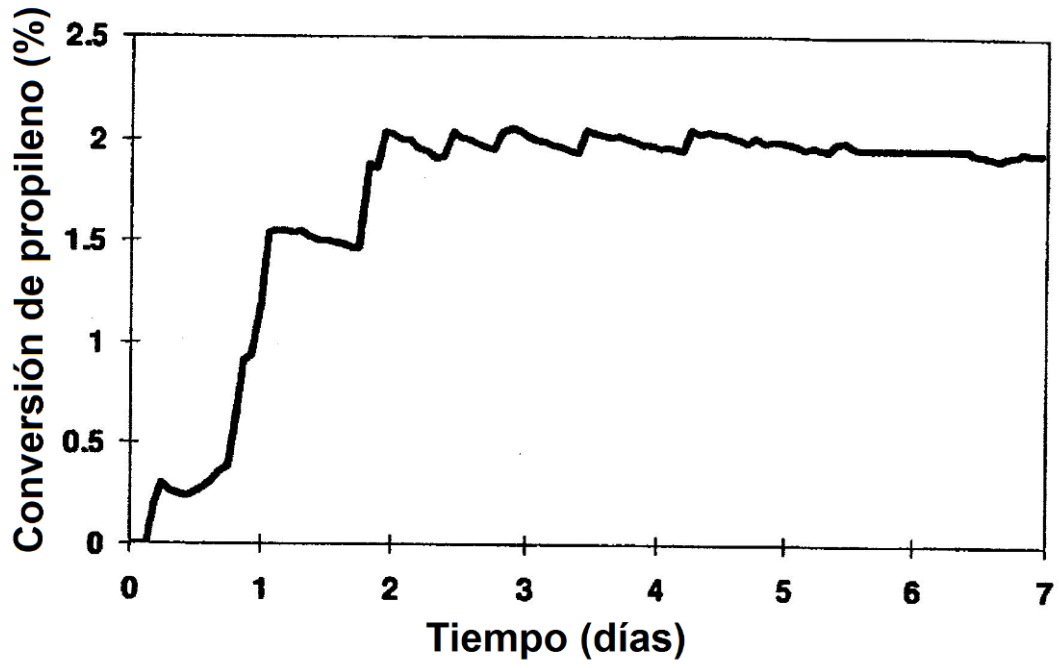


FIG 11

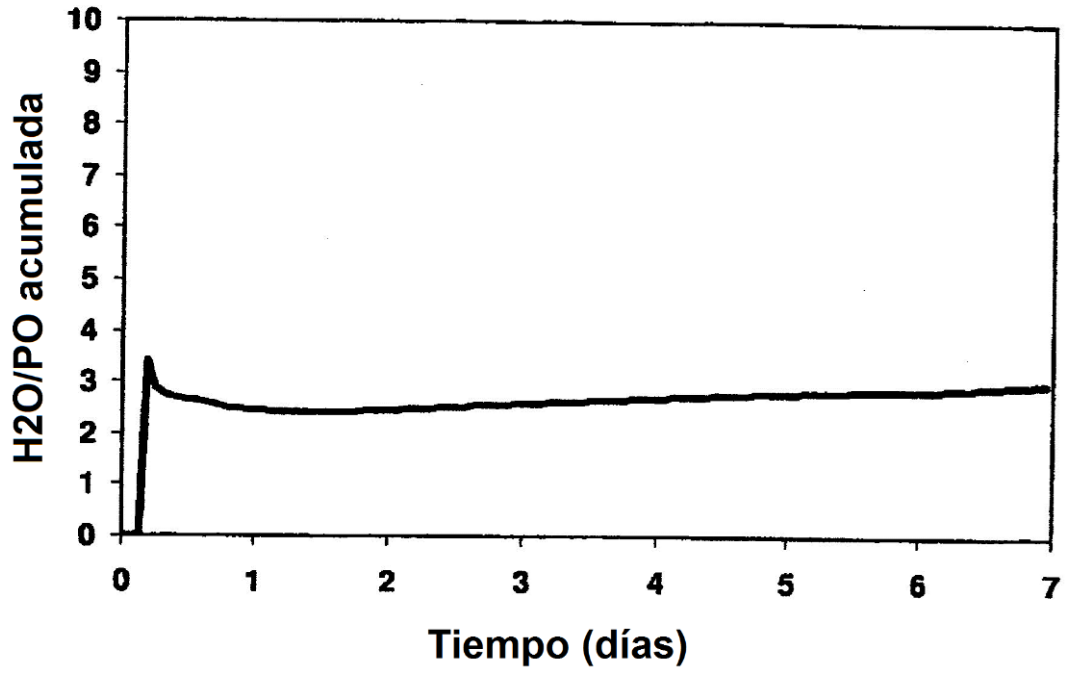


FIG 12

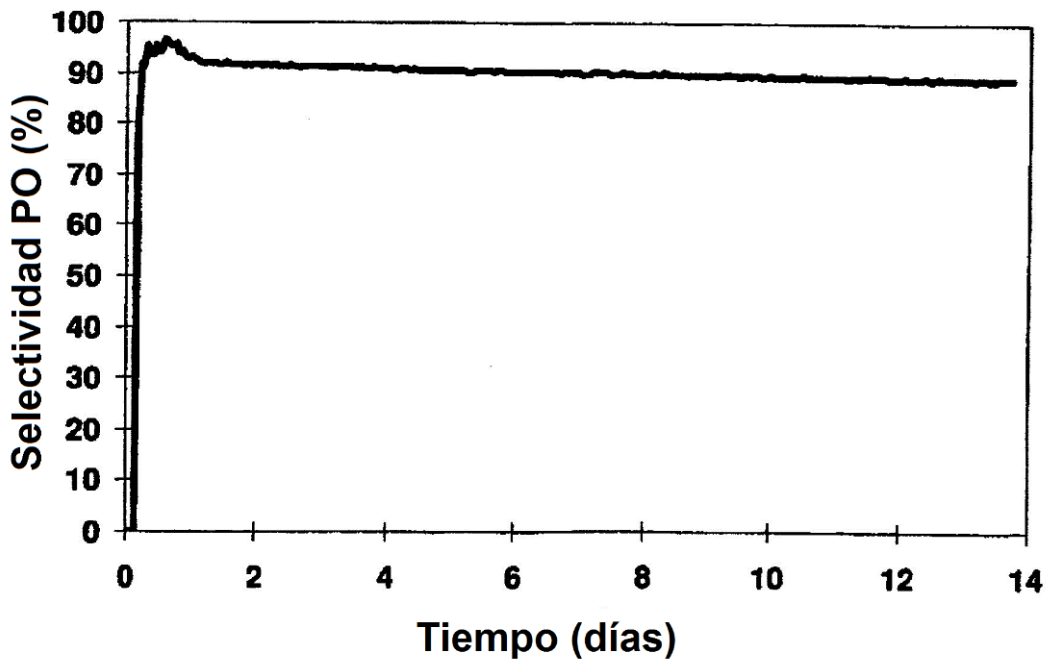
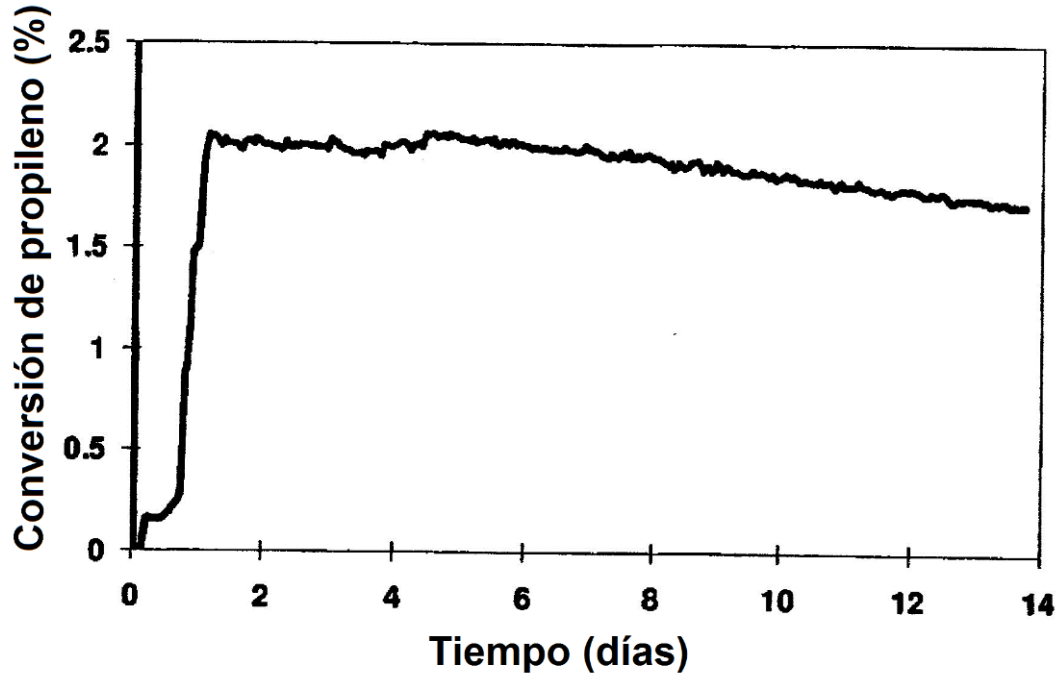


FIG 13

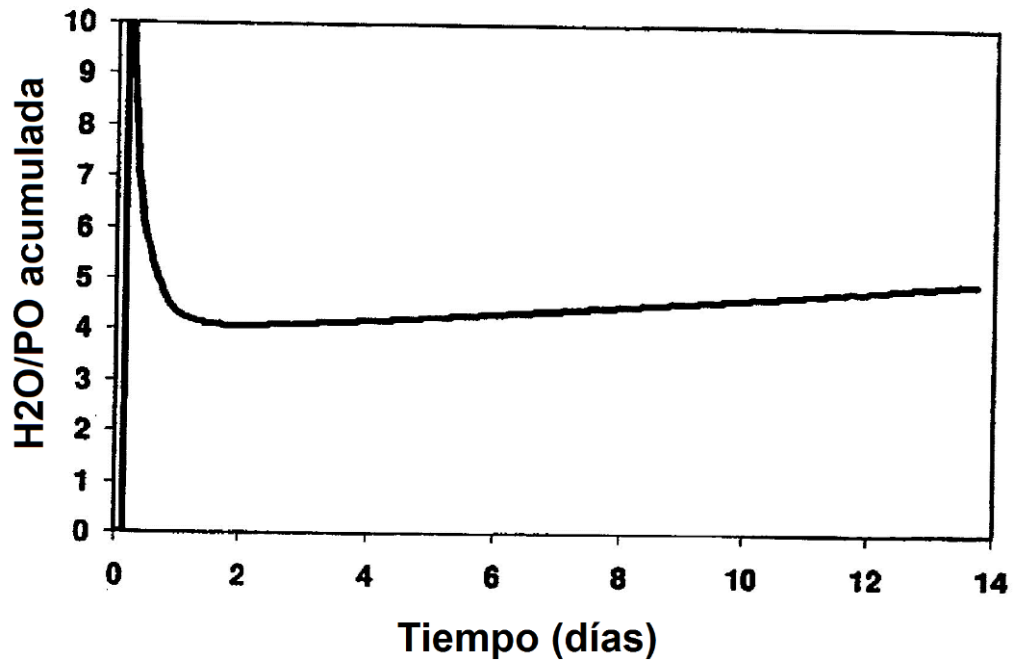


FIG 14

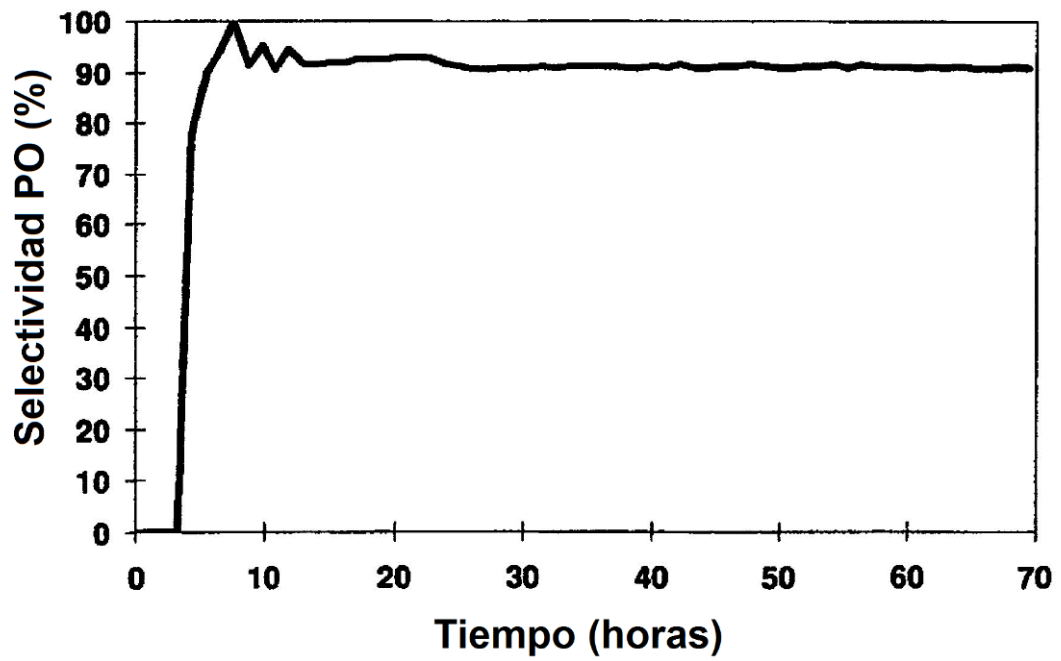
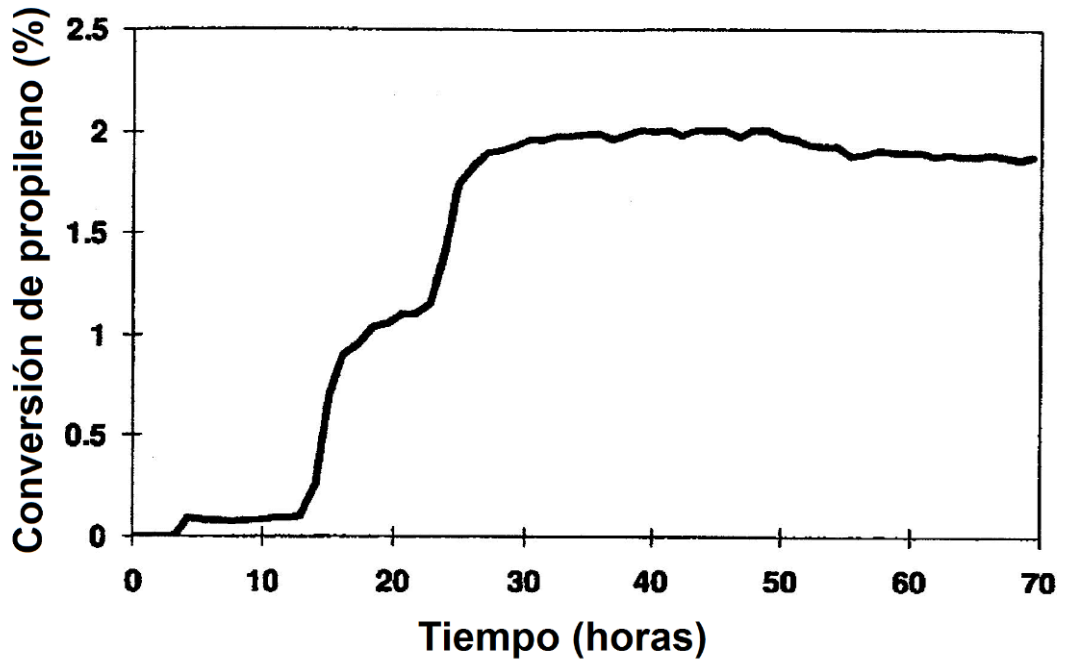


FIG 15

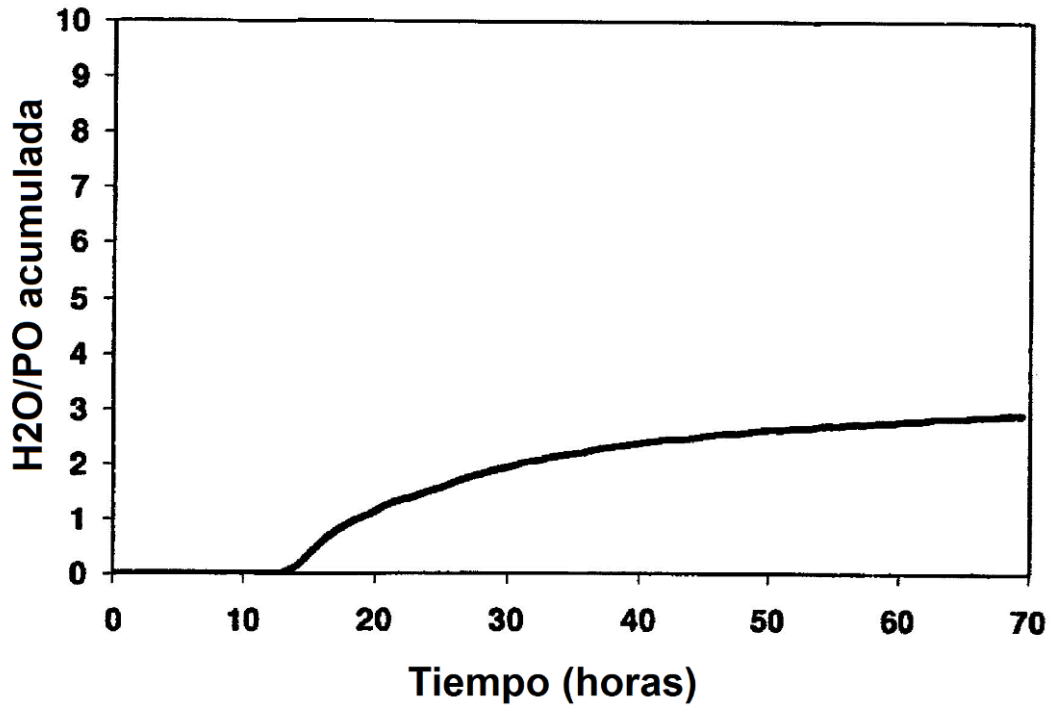


FIG 16

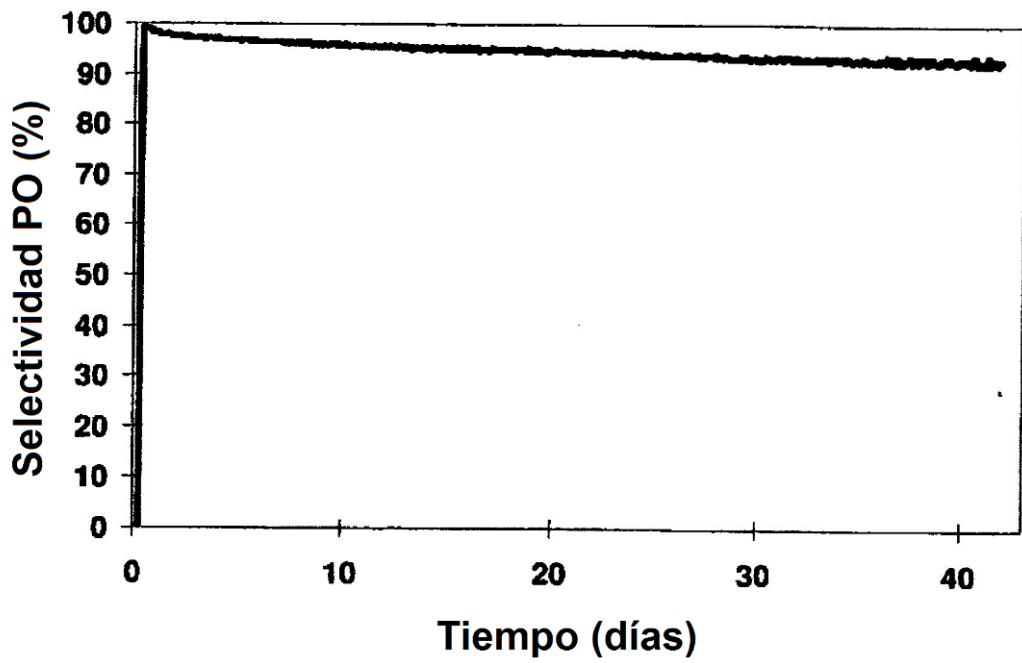
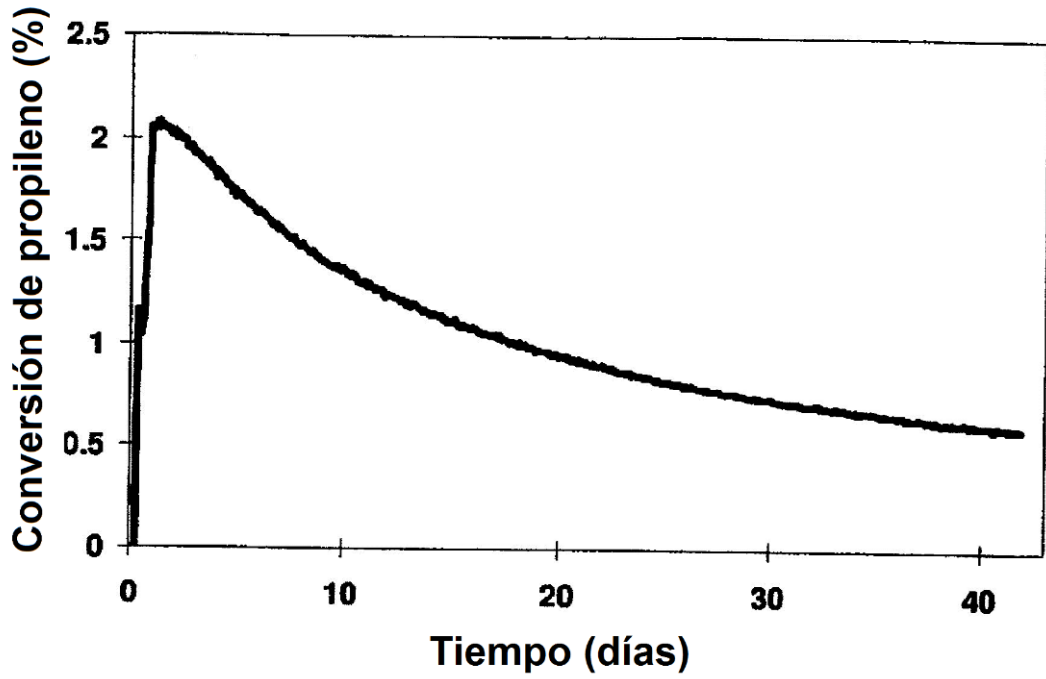


FIG 17

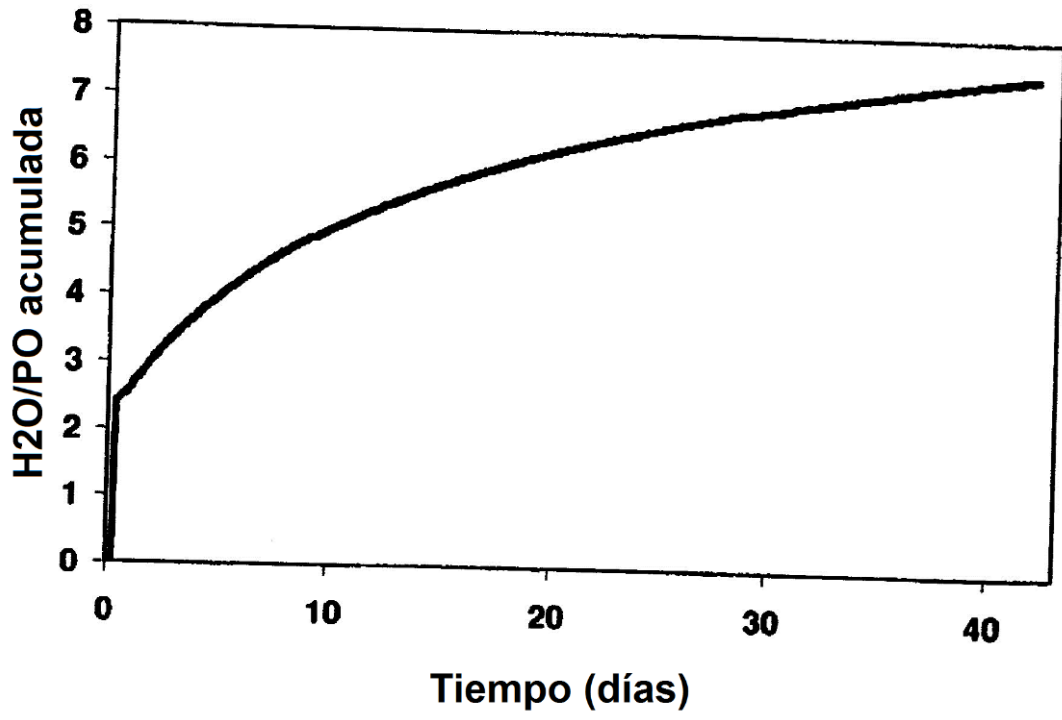


FIG 18

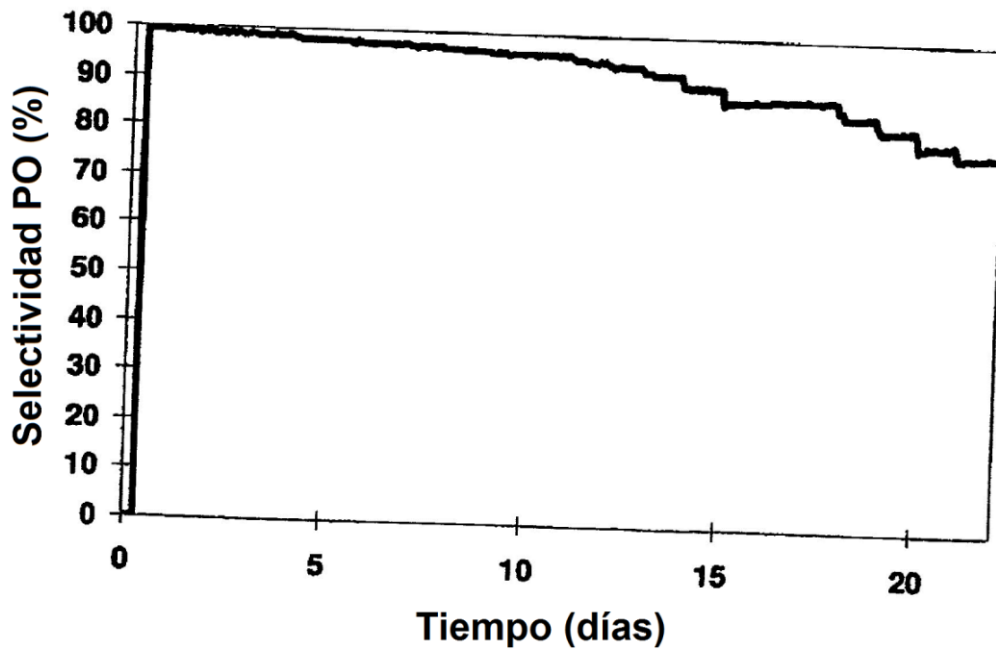
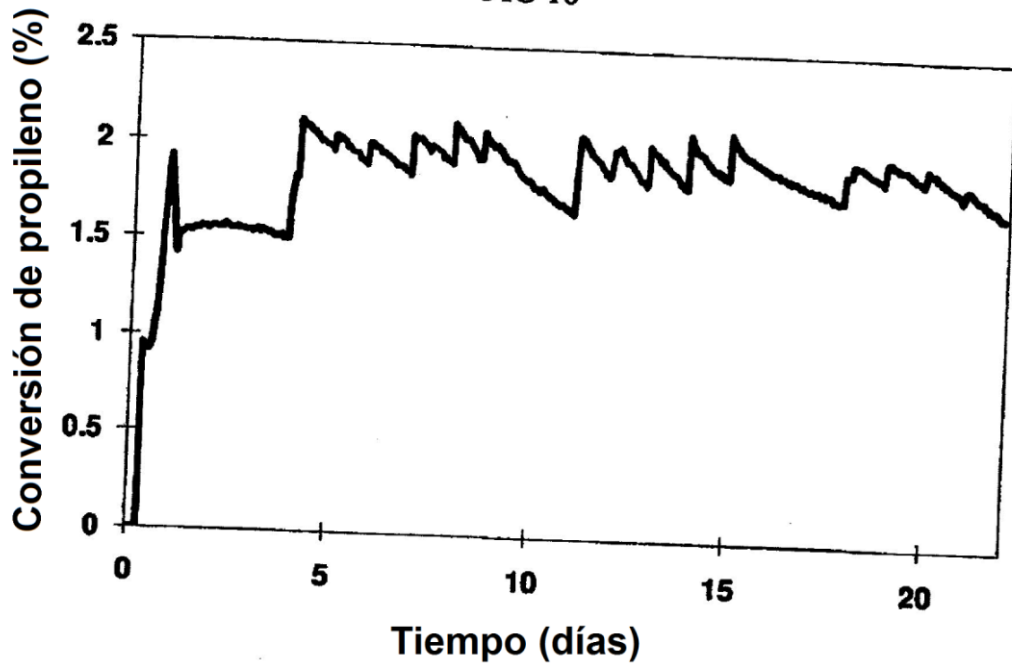


FIG 19

