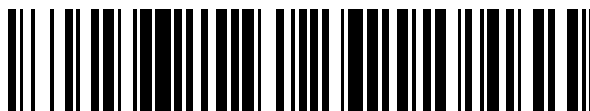


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 306**

51 Int. Cl.:
C07D 301/10 (2006.01)
C07D 301/12 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06843151 .9**
96 Fecha de presentación: **25.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1967518**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ÓXIDO DE PROPILENO.**

30 Prioridad:
26.12.2005 JP 2005371742
31.08.2006 JP 2006235408

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.02.2012

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
27-1, SHINKAWA 2-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8260, JP

72 Inventor/es:
KAWABATA, Tomonori y
ABEKAWA, Hiroaki

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 374 306 T3

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

DESCRIPCIÓN**Procedimiento para producir óxido de propileno**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno, e hidrógeno.

En una reacción para producir óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno, e hidrógeno mediante el uso de paladio y TS-1 como catalizadores, se ha informado de que la cantidad de óxido de propileno formado aumenta y la cantidad del subproducto propano se reduce, cuando se utilizan agua y metanol como disolventes y se añade hidróxido de amonio (véase El Documento de Patente 1, por ejemplo). Adicionalmente, se ha informado sobre un método de reacción para la producción de óxido de propileno a partir de hidrógeno, oxígeno, y propileno mediante el uso de paladio y TS-1 como catalizadores, donde se utilizan agua y metanol como disolventes y se añade una sal hidrogenocarbonato de amonio (Documento de Patente 2), o se añade fosfato de cesio a un disolvente acuoso (Documento de Patente 3). En el Documento de Patente 2 (párrafo [0008]) y el Documento de Patente 3 (párrafo [0009]), existen las descripciones de que la silicalita de titanio que es zeolita de titanio que tiene poros relativamente pequeños es preferible para la oxidación de propileno, y que el uso de la silicalita de titanio TS-1 es absolutamente ventajoso. Sin embargo, estos métodos no son necesariamente satisfactorios desde el punto de vista de la eficacia de reacción.

Además, se ha informado sobre un método para la producción de óxido de propileno a partir de hidrógeno, oxígeno y propileno, donde se utiliza Pd y un catalizador Ti-MWW o un catalizador que contiene un titanosilicato en capas que es un precursor de Ti-MWW, cada uno de los cuales tiene poros de un anillo de oxígeno de 12 miembros en un disolvente de acetonitrilo (véase el Documento no de Patente 1, por ejemplo). Sin embargo, la eficacia tampoco es necesariamente satisfactoria.

Documento de Patente 1: JP 2002-511455 A

Documento de Patente 2: JP 2005-514364 A

Documento de Patente 3: JP 2005-508362 A

Documento no de Patente 1: Next Generation Chemical Process Technological Development in 2002; Non-Halogen Chemical Process Technological Development Achievement Report; 152-180 (2003)

Problema a ser resuelto por la Invención

La presente invención proporciona un procedimiento para producir más eficazmente óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno, e hidrógeno en presencia de catalizadores que comprenden un catalizador de metal noble y un titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros.

Medios para Resolver el Problema

Esto es, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de propileno que comprende hacer reaccionar propileno, oxígeno, e hidrógeno en una solución que contiene agua, un compuesto nitrilo, y una sal de amonio en presencia de un catalizador de metal noble y un catalizador de titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros (más adelante referido a veces como el titanosilicato de la presente invención).

Efecto de la Invención

De acuerdo con la presente invención, es posible producir eficazmente óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno, e hidrógeno.

Los ejemplos típicos del catalizador de metal noble que se va a utilizar en la presente invención incluyen paladio, platino, rutenio, rodio, iridio, osmio, oro, una aleación o una de sus mezclas, y similares. Los catalizadores de metales nobles preferidos incluyen paladio, platino, y oro. Un catalizador de metal noble más preferido es el paladio.

El paladio también se puede utilizar en forma de mezcla con platino, oro, rodio, iridio, osmio, y similares. Entre estos, los metales preferidos para la mezcla incluyen platino.

Usualmente, se utiliza el catalizador de metal noble soportado sobre un portador. El catalizador de metal noble puede estar soportado sobre el titanosilicato. De manera alternativa, éste puede estar soportado sobre un portador distinto del titanosilicato, por ejemplo un óxido tal como sílice, alúmina, titania, zirconia, niobia, o similares, ácido nióbico, ácido zircónico, ácido tungsténico, ácido titánico, carbono, o una de sus mezclas. Cuando el catalizador de metal noble está soportado sobre un portador distinto de titanosilicato, el portador que soporta el catalizador de

metal noble se puede mezclar con el titanosilicato de manera que se utilice la mezcla como catalizador. Entre los portadores distintos del titanosilicato de la presente invención, el preferido es el carbono.

Como método para soportar el catalizador de metal noble sobre un portador, por ejemplo, se ilustra un método en el cual una solución coloidal de metal noble obtenida dispersando partículas de metal noble utilizando un agente dispersante tal como ácido cítrico, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, hexametáfosfato de sodio, o similares es soportado sobre un portador mediante impregnación o similares, seguido de calcinación en una atmósfera de gas inerte.

De manera alternativa, el catalizador de metal noble se puede preparar soportando un compuesto de metal noble como fuente de metal noble, una sal nitrato de un metal noble tal como nitrato de paladio, una sal sulfato tal como dihidrato de sulfato de paladio, un haluro de un metal noble tal como cloruro de paladio, una sal de ácido carboxílico de acetato de paladio, o un complejo de amina tal como hidrato de cloruro de tetraaminopaladio o similares sobre un portador mediante impregnación o similares, seguido de reducción con un agente reductor. Asimismo, el catalizador de metal noble se puede preparar obteniendo un hidróxido de un metal noble utilizando un álcali tal como hidróxido de sodio, seguido de reducción en una fase líquida o una fase gaseosa con un agente reductor.

Los ejemplos del agente reductor que se va a utilizar en caso de reducción en una fase líquida incluyen hidrógeno, monohidrato de hidrazina, formaldehído, borohidruro de sodio, y similares. Se puede añadir un álcali en caso de utilizar monohidrato de hidrazina o formaldehído.

Se puede utilizar hidrógeno como agente reductor para la reducción en una fase gaseosa. El catalizador de metal noble se puede preparar calcinando y reduciendo el portador que soporta la fuente de metal noble en presencia de un gas hidrógeno. La temperatura adecuada para la reducción varía dependiendo de la fuente de metal noble que vaya a ser soportada, pero es usualmente de 0°C a 500°C.

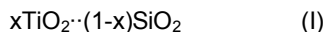
Por otro lado, el catalizador de metal noble puede ser soportado sobre un portador mediante impregnación o similares utilizando un complejo de amina-metal noble tal como cloruro de tetraamina-paladio, seguido de reducción en una atmósfera de gas inerte con un gas amonio generado durante la descomposición térmica. Si bien la temperatura de reducción varía dependiendo del complejo de amina-metal noble, en caso de utilizar cloruro de tetraamina - Pd, la temperatura de reducción es usualmente de 100°C a 500°C, preferiblemente de 200°C a 350°C. En métodos cualesquiera, si fuera necesario, el catalizador obtenido de este modo se puede activar por medio de tratamiento térmico en un gas inerte, un gas de amonio, vacío, hidrógeno, o aire.

El catalizador del material que soporta el metal noble contiene el catalizador de metal noble usualmente en una cantidad que oscila de 0,01 a 20% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso.

En la presente memoria, los poros en un titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros significan poros formados de un enlace Si-O o Ti-O, y no incluyen poros entre partículas que están formadas de partículas primarias.

El diámetro de los poros de titanosilicato es usualmente 0,6 a 1,0 nm en un titanosilicato cristalino y un titanosilicato en capas y usualmente de 2 a 10 nm en un titanosilicato mesoporoso.

La composición del titanosilicato es está representada usualmente por la siguiente fórmula (I):



donde x es usualmente de 0,0001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,2.

Usualmente, el Ti del titanosilicato está localizado en el interior del esqueleto de SiO₂ y el titanosilicato tiene una estructura tal que una parte del Si es remplazada por Ti. El Ti localizado en el interior del esqueleto de SiO₂ es confirmado fácilmente por un espectro de absorción visible de UV, un análisis XAFS del borde K del titanio o similares.

En general, el titanosilicato se sintetiza utilizando un tensioactivo como lubricante o un agente director de la estructura, hidrolizando un compuesto de titanio y un compuesto de silicio, y eliminando el tensioactivo mediante calcinación o extracción, si fuera necesario, después de la cristalización o mejora de la regularidad del poro por medio de síntesis hidrotermal o similares.

En cuanto a un procedimiento de preparación general para el titanosilicato cristalino que tiene la estructura Ti-MWW, se conocen los procedimientos descritos en Chemistry Letters, 774-775 (2000), el documento JP 2003-327425 A, Chemical Communications, 1026-1027 (2002), y similares. Esto es, se prepara un gel hidrolizando un compuesto de silicio y un compuesto de titanio en presencia de un agente director de la estructura. El gel obtenido de este modo

se somete a tratamiento térmico en presencia de agua por medio de síntesis hidrotermal o similares para preparar un precursor cristalino en placas. El precursor cristalino en placas se cristaliza mediante calcinación, obteniéndose de ese modo un titanosilicato cristalino que tiene una estructura MWW.

5 Los ejemplos específicos del titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros incluyen titanosilicatos cristalinos tales como Ti-Beta (p. ej. Journal of Catalysis 199, 41-47 (2001)), Ti-ZSM-12 (p. ej. Zeolites 15, 236-242 (1995)), TAPSO-5 (p. ej. Zeolites 15, 228-235 (1995)), Ti-MOR (p. ej. The Journal of Physical Chemistry B 102, 9297-9303 (1998)), Ti-ITQ-7 (p. ej. Chemical Communications, 761-762 (2000)), Ti-UTD-1 (p. ej. Zeolites 15, 519-525 (1995)) y Ti-MWW, un titanosilicato en capas tal como un precursor de Ti-MWW, y
10 titanosilicatos mesoporosos tales como Ti-MCM-41 (p. ej. Microporous Materials 10, 259-271 (1997)), Ti-MCM-48 (p. ej. Chemical Communications 145-146 (1996)), Ti-SBA-15 (p. ej. Chemistry of Materials 14, 1657-1664 (2002)), y similares. Un titanosilicato preferido es Ti-MWW o un precursor de Ti-MWW, y un titanosilicato más preferido es Ti-MWW.

15 El titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros también incluye un titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros obtenido haciendo reaccionar un agente sililante, por ejemplo, 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano o similares con el titanosilicato. Por medio de la sililación, la actividad o la selectividad se pueden mejorar adicionalmente, y el titanosilicato sililado (p. ej. Ti-MWW sililado) obtenido mediante la sililación también se puede utilizar preferiblemente.

20 El titanosilicato se puede utilizar también después de la activación por medio de un tratamiento con una solución de peróxido de hidrógeno a una concentración apropiada. Usualmente, la concentración de la solución de peróxido de hidrógeno se encuentra en el intervalo de 0,0001 a 50% en peso. El disolvente para la solución de peróxido de hidrógeno no está particularmente limitado, pero se prefiere agua o un disolvente utilizado en la reacción de síntesis de óxido de propileno puesto que es conveniente desde el punto de vista industrial.

25 La razón en peso del catalizador de metal noble con respecto al titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros (peso del catalizador de metal noble/peso de titanosilicato) es preferiblemente de 0,01 a 100% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 20% en peso.

30 Los ejemplos del compuesto de nitrilo incluyen nitrilos alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada o nitrilos aromáticos y similares. Los ejemplos del compuesto de nitrilo incluyen alquil(C₂-C₄)nitrilo tal como acetnitrilo, propionitrilo, isobutironitrilo, butironitrilo, etc. y benzonitrilo, entre los cuales se prefiere el acetnitrilo. Usualmente, la proporción entre el agua y el compuesto de nitrilo es de 90 : 10 a 0,01 : 99,99, preferiblemente de 50 : 50 a 0,1 : 99,9 en peso. Cuando la proporción de agua es demasiado grande, el óxido de propileno tiende a reaccionar con el agua ocasionando el deterioro de la apertura del anillo, dando como resultado la disminución de la actividad de formación del óxido de propileno. Por el contrario, cuando la proporción del compuesto de nitrilo es demasiado grande, el coste de recuperación del disolvente aumenta.

40 En cuanto a la sal de amonio, se pueden utilizar los compuestos representados por la siguiente fórmula (II):



45 donde los R son iguales o diferentes y representan independientemente hidrógeno, un grupo alquilo, o un grupo arilo, y X representa un anión de un ácido.

Los ejemplos del grupo alquilo incluyen grupos alquilo C₁-C₂₀ tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo undecilo, un grupo dodecilo, un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo, un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo, un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo, un grupo nonadecilo, un grupo icosilo, y similares, y los ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo piridilo, y similares.

Los ejemplos del ión de ácido representado por X incluyen iones de ácidos inorgánicos tales como un ión sulfato, un ión hidrogenosulfato, un ión carbonato, un ión hidrogenocarbonato, un ión fosfato, un ión hidrogenofosfato, un ión dihidrogenofosfato, un ión hidrogenopirofosfato, un ión pirofosfato, un ión halógeno, un ión nitrato, y similares, iones de ácidos orgánicos (p. ej. ácido carboxílico), tales como un ión acetato, y similares.

Los ejemplos del amonio de fórmula (II) incluyen sales de amonio de ácidos inorgánicos tales como sulfato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, dihidrogenofosfato de amonio, fosfato de amonio, hidrogenopirofosfato de amonio, pirofosfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio, y similares, sales de amonio de ácidos orgánicos tales como acetato de amonio, y similares. Las sales de amonio preferidas incluyen dihidrogenofosfato de amonio.

Los ejemplos del catión amonio que forma la sal de amonio de fórmula (II) incluyen alquilamonios, alquilarilamonios, y similares.

Los ejemplos del alquilamonio incluyen tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-propilamonio, tetra-n-butilamonio, cetiltrimetilamonio, y similares. Los ejemplos de la sal de alquilamonio incluyen una sal sulfato, una sal hidrogenosulfato, una sal carbonato, una sal hidrogenocarbonato, una sal hidrogenofosfato, una sal dihidrogenofosfato, una sal fosfato, una sal hidrogenopirofosfato, una sal pirofosfato, y un haluro tal como una sal cloruro, y una sal acetato de estos alquilamonios, y similares.

La cantidad de la sal de amonio que se va a añadir es usualmente de 0,001 a 100 mmoles/kg con respecto a una unidad en peso de disolvente (peso total de agua y del compuesto nitrilo). El efecto se exhibe escasamente cuando la cantidad de sal de amonio es demasiado pequeña, mientras que existe el riesgo de aumentar la posibilidad de obstrucción debida a la sal de amonio que se deposita en una planta cuando la cantidad de sal de amonio es demasiado grande.

La sal de amonio de fórmula (II) que se va a utilizar puede ser la formada en un sistema de reacción por medio de la adición de hidróxido de amonio o hidróxido de alquilamonio a un ácido compuesto del anión de un ácido representado por X y un protón, preferiblemente uno entre los ácidos utilizables como agente tamponador tal como ácido fosfórico, hidrogenocarbonato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenopirofosfato, o ácido pirofosfórico, al sistema de reacción.

Cuando el valor de pH de la solución se vuelve demasiado alto, a veces, disminuye la actividad de formación de óxido de propileno. Por otra parte, cuando el valor de pH es demasiado bajo, a veces, la selectividad del óxido de propileno disminuye debido a que aumenta la formación de propano subproducto o disminuye la actividad de formación de óxido de propileno. Adicionalmente, la selectividad del óxido de propileno también disminuye a un valor de pH demasiado alto o demasiado bajo debido a que se ocasiona el deterioro de apertura del anillo del óxido de propileno por un ácido o un álcali. Por lo tanto, se puede utilizar preferiblemente la solución que tiene un valor de pH de 3,0 a 6,6. Más preferiblemente, se utiliza la solución que tiene un valor de pH de 5,0 a 6,6.

En caso de ajustar el pH de la solución al valor de pH preferido, cuando es difícil ajustar el valor de pH al valor preferido mediante la adición de solo un tipo de la sal de amonio a la solución, se pueden utilizar un ácido, una base, un agente tamponador, y similares combinados con la sal de amonio. Adicionalmente, en caso de añadir una sal de amonio alcalina tal como hidróxido de amonio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, o hidrogenofosfato de diamonio, el valor de pH medido por medio de un medidor de pH puede exceder de 6,6. En tal caso, el valor de pH de la solución que contiene agua, el compuesto de nitrilo, y la sal de amonio (un valor de valor de pH de la solución medido por medio de un medidor de pH) se ajusta al intervalo de pH preferible de 3,0 a 6,6 o el intervalo de pH más preferible de 5,0 a 6,6 añadiendo adicionalmente un ácido, un agente tamponador o similares.

En caso de añadir una sal de amonio tal como hidrogenosulfato de amonio, el valor de pH medido por medio de un medidor de pH puede ser inferior de 5,0. En tal caso, el valor de pH de la solución medido por medio del medidor de pH se puede ajustar también al intervalo de pH más preferible de 5,0 a 6,6 añadiendo adicionalmente una base, un agente tamponador, o similares.

Por lo general, el procedimiento de producción de la presente invención se lleva a cabo suministrando la solución que contiene agua, el compuesto de nitrilo, y la sal de amonio, de la cual el valor de pH medido por medio de un medidor de pH se ajusta al intervalo preferible, a un reactor.

En la reacción de la presente invención, cuando se mide el valor de pH de la solución en el sistema de reacción, éste puede variar dependiendo de las condiciones debido a que la reacción se lleva a cabo a veces a una presión presurizada o a una alta temperatura. Sin embargo, el valor de pH en el procedimiento de la presente invención significa un valor obtenido midiendo el pH de la solución preparada para el suministro al sistema de reacción con un medidor de pH de 20°C a 25°C.

El método para medir el valor de pH con un medidor de pH en la presente invención está usualmente de acuerdo con el siguiente método.

Para empezar, se utiliza un electrodo de comparación de tipo esclavo de doble empalme como electrodo de comparación. A continuación, una solución de KCl de una solución de columna externa del electrodo de comparación, para la que se utiliza agua generalmente como disolvente, se cambia por un líquido de ensayo de la misma manera que se ha descrito en el método de medición de pH en un sistema disolvente orgánico que es recomendado por la IUPAC [véase Pure and Applied Chemistry 59, 1549-1560 (1987)]. En este momento, se añaden preliminarmente 0,05 moles/kg de hidrogenofalato de potasio en forma de tampón a la solución de KCl del disolvente utilizado para la medición de la misma manera que en el método de la IUPAC. Se añade usualmente una solución saturada como solución de KCl. Midiendo el pH con el uso del electrodo de comparación, el pH de la presente invención se puede medir con a medidor de pH. Puesto que el valor de pH de la presente invención medido

con un medidor de pH significa el valor de pH medido de 20°C a 25°C, la medición se lleva a cabo a una temperatura de medición de 20°C a 25°C.

El valor de pH medido con un medidor de pH se obtiene usualmente a partir de un valor obtenido midiendo una fuerza electromotriz de unión en líquido mediante el uso de un electrodo de referencia y un electrodo de comparación. Sin embargo, a veces es necesario calibrar el valor de pH debido a una inclinación diferente desde un valor lógico y a la generación de una diferencia de potencial asimétrica la práctica. La calibración se lleva a cabo generalmente en un disolvente acuoso, y la medición también se lleva a cabo en un disolvente acuoso. Sin embargo, en caso de mezclar un disolvente orgánico, es recomendable llevar a cabo la calibración cada vez que la composición de disolvente se cambia con el fin de obtener un valor de pH más exacto. Sin embargo, puesto que llevar a cabo la calibración cada vez que se cambia el líquido que se va a medir es complicado, en la presente invención se utiliza un valor de pH medido después de la calibración en una solución acuosa con un medidor de pH.

Como método de reacción para la reacción de acuerdo con la presente invención, se pueden emplear una reacción de lecho fijo de tipo circulación, una reacción de mezcla en suspensión completa de tipo circulación, y similares.

Usualmente, la razón de la presión parcial entre el oxígeno y el hidrógeno suministrados al reactor se encuentra en el intervalo de 1 : 50 a 50 : 1. La razón de la presión parcial preferida entre el oxígeno y el hidrógeno es de 1:2 a 10:1. En cualquier intervalo, es preferible mantener la razón de la presión parcial fuera del intervalo de explosión desde el punto de vista de la seguridad. A veces, la velocidad de formación del óxido de propileno se puede disminuir cuando la razón de la presión parcial entre el oxígeno y el hidrógeno (oxígeno/hidrógeno) es demasiado alta. Adicionalmente, la selectividad del óxido de propileno se puede disminuir debido al incremento en la formación de propano subproducto cuando la razón de la presión parcial entre el oxígeno y el hidrógeno (oxígeno/hidrógeno) es demasiado baja.

El gas oxígeno e hidrógeno que se van a utilizar en la reacción se pueden diluir con un gas de dilución. Los ejemplos del gas de dilución incluyen un gas nitrógeno, un gas argón, un gas dióxido de carbono, un gas metano, un gas etano, un gas propano, y similares. Si bien la concentración del gas de dilución no está particularmente limitada, si fuera necesario, el oxígeno y el hidrógeno se diluyen.

En cuanto al oxígeno, se puede utilizar un gas oxígeno u oxígeno molecular tal como el aire. En cuanto al gas oxígeno, se puede utilizar un gas oxígeno producido por medio de un método de cambio de presión de bajo coste, y también se puede utilizar un gas oxígeno de alta pureza producido por medio de separación criogénica o similar, si fuera necesario.

La temperatura de reacción es usualmente de 0°C a 150°C, preferiblemente de 40°C a 90°C. La velocidad de reacción disminuye cuando la temperatura de reacción es demasiado baja, mientras que un subproducto debido a una reacción secundaria puede aumentar cuando la temperatura de reacción es demasiado alta.

La presión de reacción no está particularmente limitada, pero la presión de reacción es usualmente de 0,1 a 20 MPa, preferiblemente de 1 a 10 MPa, a presión manométrica. Cuando la presión de reacción es demasiado baja, la disolución del gas materia prima se puede volver insuficiente, lo que da como resultado una velocidad de reacción inferior, mientras que los costes de las instalaciones para la reacción pueden aumentar cuando la presión de reacción es demasiado alta.

Después de la reacción, la retirada de la fase líquida o la fase gaseosa del reactor se separa mediante destilación para obtener el producto objetivo.

Más adelante, la presente invención se ilustrará por medio de Ejemplos, pero la presente invención no está limitada a los Ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparó el Ti-MWW utilizado de acuerdo con el método descrito en Chemistry Letters, 774-775 (2000).

Un gel compuesto de 9,1 kg de piperidina, 25,6 kg de agua purificada, 6,2 kg de ácido bórico, 0,54 kg de TBOT (tetra-n-butilortotitanato), y 4,5 kg de sílice ahumada (cab-o-sil M7D) se preparó agitando a temperatura ambiente en una atmósfera de aire en un autoclave, seguido de envejecimiento durante 1,5 horas y a continuación sellado. Después de elevar la temperatura a lo largo de 10 horas agitando, se llevó a cabo la síntesis hidrotermal mediante el mantenimiento a una temperatura de 170°C durante 168 horas para obtener una suspensión. La suspensión se filtró y se lavó hasta que el valor de pH del producto filtrado se volvió aproximadamente 10. A continuación, la torta del filtro se secó a 50°C para obtener un polvo de color blanco que aún contenía humedad. A 350 g del polvo se le añadieron 3,5 L de ácido nítrico al 13% en peso, seguido de reflujo durante 20 horas. A continuación, la mezcla sometida a reflujo se filtró y se lavó hasta que el pH de la mezcla se volvió aproximadamente neutro, seguido de

secado a 50°C para obtener 98 g de un polvo de color blanco suficientemente seco. El patrón de difracción de rayos X del polvo de color blanco se midió mediante el uso de un aparato de difracción de rayos X utilizando radiación K- α de cobre para confirmar que el polvo de color blanco era un precursor de Ti-MWW precursor. El Ti-MWW obtenido de este modo se calcinó a 530°C durante 6 horas para obtener un polvo de Ti-MWW. La estructura de MWW del polvo obtenido de este modo se confirmó por medio de la mediación de un patrón de difracción de rayos X, y el contenido de titanio determinado por medio de un análisis de emisión ICP fue de 0,9% en peso.

Adicionalmente, se preparó un catalizador de Pd/negro de humo (CB) utilizado en la reacción de acuerdo con el método descrito en el documento US 2005-0014636 A. En un matraz con forma de berenjena de 500 mL, se mezclaron 0,56 mmoles de cloruro de paladio, 0,006 mmoles de cloruro de platino, poli(acrilato de sodio) (pero molecular: 1200, 1,27 mmoles), y 500 mL de una solución acuosa que contenía 30 mmoles de cloruro de hidrógeno, seguido de agitación durante 1 hora a temperatura ambiente en una atmósfera de aire. Se introdujo un gas hidrógeno en la mezcla a una velocidad de alimentación de 100 mL/min a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar un coloide de Pd. A la solución coloidal, se le añadieron 6 g de un CB asequible comercialmente (SEAST 9, un producto de Tokai Carbon Co., Ltd.), seguido de agitación durante 8 horas. Después de agitar, la humedad se eliminó mediante el uso de un evaporador rotativo, seguido de secado a vacío a 50°C durante 12 horas. El polvo precursor obtenido de este modo se calcinó en una atmósfera de nitrógeno a 300°C durante 6 horas para obtener Pd/CB. El contenido de paladio y el contenido de platino confirmados mediante un análisis de emisión ICP fueron de 1,01% en peso y 0,02% en peso, respectivamente.

La reacción se llevó a cabo mediante el uso de un autoclave que tenía una capacidad de 0,5 L como reactor. Se suministró un gas materia prima que tenía una razón en volumen de propileno/oxígeno/hidrógeno/nitrógeno de 4/1/8/87 a una velocidad de alimentación de 16 L/hr, y se suministró una solución que tenía una razón de agua/acetonitrilo de 20/80 (en peso) y que contenía 0,7 mmoles/kg de dihidrogenofosfato de amonio (valor de pH medido con un medidor de pH: 6,05) a una velocidad de alimentación de 108 mL/hr. Por medio de la separación de una fase líquida de la mezcla de reacción del reactor a través de un filtro, se llevó a cabo una reacción continua bajo las condiciones de una temperatura de 60°C, una presión de 0,8 MPa (presión manométrica) y un tiempo de residencia de 90 minutos. Durante la reacción, se retiraron 131 g del disolvente de reacción, 0,133 g de Ti-MWW, 0,03 g de Pd/CB en la mezcla de reacción en el reactor. Una fase líquida y una fase gaseosa retiradas al cabo de 5 horas del comienzo de la reacción se analizaron por medio de cromatografía de gases para confirmar que: la actividad de formación de óxido de propileno por peso unitario de Ti-MWW fue de 3,28 mmoles-PO/g-Ti-MWW-h; la selectividad basada en el propileno fue de 72%; y la selectividad basada en el hidrógeno (cantidad molar de óxido de propileno formada/cantidad molar de hidrógeno consumida) fue de 35%.

Ejemplo 2

De una manera similar a la del Ejemplo 1, se llevó a cabo la reacción excepto que 0,6 g del polvo de Ti-MWW obtenido en el Ejemplo 1 se trató con 100 g de una solución que tenía una razón de agua/acetonitrilo de 20/80 (en peso) y que contenía 0,1% en peso de peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente durante 1 hora, seguido de lavado con 500 mL de agua y filtración, y la sustancia obtenida de este modo se utilizó para la reacción; y que la reacción se llevó a cabo mediante el uso de una solución de agua/acetonitrilo (20/80) que contenía 0,7 mmoles/kg de nitrato de amonio (valor de pH medido con un medidor de pH: 5,50) en lugar de la solución de agua/acetonitrilo (20/80) que contenía 0,7 mmoles/kg de dihidrogenofosfato de amonio. Una fase líquida y una fase gaseosa retiradas 5 horas después del comienzo de la reacción se analizaron por medio de cromatografía de gases para confirmar que: la actividad de formación de óxido de propileno por peso unitario de Ti-MWW fue de 2,64 mmoles-PO/g-Ti-MWW-h; la selectividad basada en el propileno fue de 67%; y la selectividad basada en el hidrógeno fue de 23%.

Ejemplo 3

De una manera similar a la del Ejemplo 2, se llevó a cabo la reacción excepto que se utilizó una solución en agua acetonitrilo (20/80) que contenía 0,7 mmoles/kg de hidrogenosulfato de amonio (valor de pH medido con un medidor de pH: 3,37) en lugar de la solución en agua acetonitrilo (20/80) que contenía 0,7 mmoles/kg de nitrato de amonio. Una fase líquida y una fase gaseosa retiradas 5 horas después del comienzo de la reacción se analizaron por medio de cromatografía de gases para confirmar que: la actividad de formación de óxido de propileno por peso unitario de Ti-MWW fue de 2,44 mmoles-PO/g-Ti-MWW-h; la selectividad basada en el propileno fue de 61%; y la selectividad basada en el hidrógeno fue de 19%.

Ejemplo Comparativo 1

De una manera similar a la del Ejemplo 1, se llevó a cabo la reacción excepto que se utilizó una solución de agua/metanol (22/78) que contenía 6,3 mmoles/kg de hidróxido de amonio en lugar de la solución en agua acetonitrilo (20/80) que contenía 0,7 mmoles/kg de dihidrogenofosfato de amonio y se utilizó TS-1 que contenía 1,3% en peso de titanio en lugar de Ti-MWW. Una fase líquida y una fase gaseosa retiradas 5 horas antes del

comienzo de la reacción se analizaron por medio de cromatografía de gases para confirmar que: la actividad de formación de óxido de propileno por peso unitario de TS-1 fue de 0,03 mmoles-PO/g-TS-1·h; la selectividad basada en el propileno fue de 7%; y la selectividad basada en el hidrógeno fue de 6%.

5 Ejemplo Comparativo 2

- De una manera similar a la del Ejemplo 1, se llevó a cabo la reacción excepto que se utilizó una solución en agua acetonitrilo (20/80) que no contenía (valor de pH medido con un medidor de pH: 6,75) en lugar de la solución en agua acetonitrilo (20/80) que contenía 0,7 mmoles/kg de dihidrogenofosfato de amonio. Una fase líquida y una fase gaseosa retiradas 5 horas antes del comienzo de la reacción se analizaron por medio de cromatografía de gases para confirmar que: la actividad de formación de óxido de propileno por peso unitario de Ti-MWW fue de 1,02 mmoles-PO/g-Ti-MWW·h; la selectividad basada en el propileno fue de 50%; y la selectividad basada en el hidrógeno fue de 11%.
- Como se ha descrito antes, de acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un procedimiento para producir más eficazmente óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno, e hidrógeno mediante el uso de catalizadores que contienen un metal noble y un titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir óxido de propileno que comprende hacer reaccionar propileno, oxígeno, e hidrógeno en una solución que contiene agua, un compuesto nitrilo, y una sal de amonio en presencia de un catalizador de metal noble y un catalizador de titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución que contiene agua, el compuesto de nitrilo, y una sal de amonio tiene un valor de pH de 3,0 a 6,6.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución que contiene agua, el compuesto de nitrilo, y una sal de amonio tiene un valor de pH de 5,0 a 6,6.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la sal de amonio es dihidrogenofosfato de amonio.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto de nitrilo es el acetonitrilo.
- 20 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el catalizador de metal noble es el paladio.
- 25 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el titanosilicato que tiene poros no menores que un anillo de oxígeno de 12 miembros es Ti-MWW, un precursor de Ti-MWW, o Ti-MWW sililado.