

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 704**

51 Int. Cl.:
C07D 301/08 (2006.01)
C07D 301/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08795609 .0**
96 Fecha de presentación: **26.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2205578**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Procedimiento de oxidación directa mediante la utilización de una composición de catalizador mejorada**

30 Prioridad:
24.10.2007 US 977360

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.09.2012

73 Titular/es:
**LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.
TWO GREENVILLE CROSSING 4001 KENNETT
PIKE, SUITE 238
GREENVILLE, DELAWARE 19807, US**

72 Inventor/es:
GREY, Roger A.

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

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).

ES 2 387 704 T3

DESCRIPCION

Procedimiento de oxidación directa mediante la utilización de una composición de catalizador mejorada.

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención, se refiere a un catalizador y a su uso, en la producción de epóxidos a partir de hidrógeno, oxígeno, y olefinas.

10 ANTECEDENTES Y TRASFONDO DE LA INVENCION

Se han desarrollado muchos procedimientos, para la preparación de epóxidos. Generalmente, los epóxidos, se forman mediante la reacción de una olefina, con un agente oxidante, en presencia de un catalizador. El óxido de etileno, se produce, comercialmente, mediante la reacción de etileno con oxígeno, sobre un catalizador de plata. El óxido de propileno, se produce, comercialmente, mediante la reacción de propileno con un agente oxidante de hidropéroxido, tal como el hidropéroxido de etilbenceno ó el hidropéroxido de tert.-butilo. Este procedimiento, se realiza en presencia de un catalizador de molibdeno solubilizado, véase la patente estadounidense US nº 3.351.635, ó una titanía heterogénea sobre catalizador de sílice, véase la patente estadounidense US nº 4.367.342.

Además del oxígeno y los hidropéroxidos de alquilo, el peróxido de hidrógeno, es también un agente oxidante de utilidad, para la formación de epóxidos. La patentes estadounidenses US nº 4.833.260, US nº 4.859,785 y US nº 4.937.216, por ejemplo, dan a conocer la epoxidación de olefinas, con peróxido de hidrógeno, en presencia de un catalizador de silicato de titanio.

Investigaciones más recientes, se dirigen a la epoxidación directa de olefinas con oxígeno e hidrógeno. En este procedimiento, se cree que, el oxígeno y el hidrógeno, reaccionan in situ, para formar un agente oxidante. Se han propuesto muchos catalizadores diferentes, para su uso en el procedimiento de epoxidación directa. De una forma típica, el catalizador, comprende un metal noble y un titanosilicato. Así, por ejemplo, el documento de patente japonesa JP 4-352771, da a conocer la formación de óxido de propileno, a partir de propileno, oxígeno, e hidrógeno, utilizando un catalizador que comprende un metal del Grupo VIII, tal como el paladio, sobre un titanosilicato cristalino. Se cree que, el metal del Grupo VIII, fomenta la reacción de oxígeno e hidrógeno, para formar un agente oxidante, in situ, de peróxido de hidrógeno. El documento de patente estadounidense US nº 6.498.259, describe una mezcla catalizadora de una zeolita de titanio y un complejo de paladio soportado, en donde, el paladio, se soporta sobre carbono, sílice, sílice – aluminio, titanía, zirconia, y niobia. Otros ejemplos de catalizadores de epoxidación directa, incluyen al oro soportado sobre silicatos de titanio, véase a dicho ejemplo, el documento de prioridad PCT de la solicitud de patente internacional WO 98 /00413.

Una desventaja de los catalizadores de epoxidación directa, reside en el hecho de que, éstos, son propensos a producir productos secundarios, tales como los glicoles ó los éteres de glicol, formados mediante la apertura del anillo del producto de epóxido o del producto secundario de alcano, formados mediante la hidrogenación de olefinas. La patente estadounidense US nº 6.008.388, enseña que, la selectividad del procedimiento de epoxidación directa de olefinas, se mejora, mediante la adición, a la mezcla de reacción, de un compuesto de nitrógeno, tal como el hidróxido amónico. La patente estadounidense US nº 6.399.794, da a conocer el uso de modificantes de bicarbonato amónico, para hacer disminuir la producción de productos secundarios de anillo abierto. La patente estadounidense US nº 6.005.123, da a conocer el uso de modificantes de fósforo, azufre, selenio o arsénico, tales como la trifenilfosfina ó el benzotiofeno, para hacer disminuir la producción de propano. La patente estadounidense US nº 7.026.492, da a conocer el hecho de que, la presencia de un modificante monóxido de carbono, metilacetileno, y / o de propadieno, proporciona un producto secundario de alcano, significativamente reducido. Adicionalmente, además, la solicitud de patente estadounidense con el nº de serie US nº 11 / 489.086, la cual se encuentra también en trámite, da a conocer el hecho de que, el uso de un zeolita titanio ó de vanadio, con contenido de paladio y modificada con plomo, reduce la formación de productos secundarios.

Tal y como sucede con cualquier tipo de procedimiento químico, es deseable el hecho de alcanzar todavía mejoras adicionales, en los procedimientos y catalizadores de epoxidación. Nosotros, los solicitantes, hemos descubierto un nuevo catalizador, y su uso en la epoxidación de olefinas.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención, consiste en el uso de un catalizador que comprende un metal noble, plomo, bismuto, y una zeolita de titanio ó vanadio. En una forma de presentación, el catalizador, es una mezcla que comprende una zeolita de titanio ó vanadio, y un catalizador soportado, que comprende un metal noble, plomo, bismuto, y un soporte. El catalizador, es de utilidad en la epoxidación de olefinas. Así, de este modo, la invención, incluye, también, un procedimiento de epoxidación de olefinas, el cual comprende el hacer reaccionar olefina, oxígeno, e hidrógeno, en presencia de un catalizador que comprende una zeolita de titanio o vanadio, un metal noble, plomo, y bismuto. Este procedimiento, de una forma sorprendente, proporciona un sub-producto de alcano, significativamente reducido, formado por la

hidrogenación de olefina, comparado con el procedimiento que utiliza sistemas de catalizadores que no contienen bismuto y plomo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 El catalizador utilizado en la invención, comprende una zeolita de titanio ó vanadio, un metal noble, plomo, y bismuto. Las zeolitas de titanio ó vanadio, comprenden la clase de substancias zeolíticas, en donde, los átomos de titanio ó vanadio, se sustituyen por una porción de átomos de silicio, en el esqueleto del retículo o red de un tamiz molecular. Tales tipos de substancias, y su producción, se conocen bien, en el arte especializado de la técnica.
10 Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses US nº 4.410.501 y US nº 4.666.692.

15 Las zeolitas apropiadas de titanio o vanadio, son aquéllos materiales cristalinos, que tienen una estructura porosa de de tamiz molecular, con átomos de titanio ó vanadio, sustituidos, en la red o retículo. La elección de zeolita de titanio ó vanadio empleada, dependerá de un gran número de factores, incluyendo el tamaño y la forma de la olefina a epoxidar. Así, por ejemplo, se prefiere utilizar una zeolita de titanio ó vanadio, de un tamaño de poro relativamente pequeño, tal como una silicalita de titanio, si la olefina es una olefina alifática inferior, tal como etileno, propileno, ó 1-buteno. Allí en donde, la olefina, es propileno, el uso de una silicalita de titanio TS-1, es especialmente ventajosa. Para una olefina voluminosa, tal como el ciclohexeno, puede preferirse una zeolita de titanio o vanadio, de un tamaño de poro superior, tal como una zeolita que tenga una estructura isomorfa, con zeolita beta.

20 Las zeolitas de titanio ó vanadio particularmente preferidas, incluyen a la clase de tamices moleculares, a los que se les hace referencia, usualmente, como silicalitas de titanio, de una forma particular "TS-1" (que tienen una topología MFI análoga a la de las zeolitas de aluminosilicatos ZSM-5), "TS-2" (que tienen una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicatos ZSM-11), "TS3" (según de describen en patente belga nº 1.001.038), y Ti-MWW (que tienen una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicatos MWW). Los tamices moleculares que contienen titanio, que tienen unas estructuras de red o retículo isomorfas, a la zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, SBA-15, TUD, HMS, y MCM-41, son también apropiadas para su uso. Las zeolitas de titanio, no contienen, de una forma preferible, ningún elemento que no sea titanio, silicio, y oxígeno, en el esqueleto o estructura de la red o retículo, si bien pueden encontrarse presentes cantidades menores de boro, hierro, aluminio, sodio, potasio, cobre y por el estilo.

25 Las zeolitas de titanio preferidas, tienen, generalmente, una composición correspondiente a la siguiente fórmula empírica, $x\text{TiO}_2 (1-x)\text{SiO}_2$, en donde, el valor de x, se encuentra comprendido dentro de unos márgenes situados entre 0,0001 y 0,5000. De una forma más preferible, el valor de x, se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,01 hasta 0,125. El factor de relación molar de Si:Ti, en la estructura de la red o retículo de la zeolita es, de una forma ventajosa, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 9,5:1 hasta 99:1 (siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 9,5:1 hasta 60:1). El uso de las zeolitas relativamente ricas en titanio, puede también ser deseable.

30 En una forma de presentación de la invención, el metal noble, bismuto y plomo, se soportan sobre la zeolita de titanio ó vanadio. En otra forma de presentación de la invención, el metal noble, bismuto y plomo, se soportan sobre un portador, para formar un catalizador soportado, el cual, a continuación, se mezcla con la zeolita de titanio ó vanadio.

35 Así, de este modo, el catalizador utilizado en la invención, comprende opcionalmente un portador o soporte. El portador o soporte, de una forma preferible, es un material poroso. Los portadores o soportes, son bien conocidos en el arte especializado de la técnica. Así, por ejemplo, el portador o soporte, incluye a óxidos de los elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 13 ó 14. Los portadores o soportes orgánicos particularmente preferidos, incluyen a sílices, alúmina, sílice-alúminas, titania, zirconia, óxidos de niobio, óxidos de tántalo, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, titania-sílice amorfa, zirconia-sílice amorfa, niobia-sílice amorfa, y por el estilo. El portador o soporte, puede ser una zeolita, pero no es una zeolita de titanio ó vanadio. Las resinas de polímeros orgánicos preferidas, incluyen al poliestireno, copolímeros de estireno-divinilbenceno, polietileniminas reticuladas, y polibenzimidazol. Los portadores o soportes apropiados, incluyen, también, a las resinas de polímeros orgánicos, reticuladas, sobre portadores o soportes de óxidos inorgánicos, tales como polietilenimina-sílice. Los portadores o soportes preferidos, incluyen al carbono, las sílices, las sílice-alúminas, la zirconia, la niobia, y la titania (de una forma particular, el dióxido de titanio anatasa).

40 De una forma preferible, el portador o soporte, tiene un área de superficie correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 700 m²/g, de una forma mayormente preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 500 m²/g. De de una forma preferible, el volumen de poros, del portador o soporte, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 4,0 ml/g, siendo el volumen de poros del portador o soporte, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3,5 ml/g, y siendo éste, de una forma mayormente preferible, el correspondiente a un valor

- comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 0,8 hasta aproximadamente 3,0 ml/g. De una forma preferible, el tamaño medio de partícula del portador o soporte es, de una forma mayormente preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 500 μm , siendo, dicho tamaño medio de partícula del portador o soporte, de una forma más preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 200 μm , y siendo éste, de una forma mayormente preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100 μm . De una forma preferible, el tamaño medio del poro es, de una forma mayormente preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 1000 Å , siendo, dicho tamaño medio del poro, de una forma más preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 500 Å , y siendo éste, de una forma mayormente preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 350 Å .
- 15 El catalizador de la invención, comprende, también, un metal noble, plomo y bismuto. El metal noble, plomo, y bismuto, pueden añadirse al catalizador, en cualesquiera de una variedad de formas, incluyendo: (1) el metal noble, el plomo, y el bismuto, pueden soportarse sobre la zeolita de titanio ó vanadio; y (2) el metal noble, el plomo y el bismuto, pueden soportarse sobre el portador o soporte, para formar un catalizador soportado, el cual, a continuación, se mezcla con la zeolita de titanio o vanadio, para formar el catalizador.
- 20 Mientras que, cualquiera de los metales nobles (a saber, oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio), pueden utilizarse, bien ya sea solos, o bien ya sea en combinación, se desean, de una forma particular, el paladio, el platino, el oro, una combinación de paladio / platino, o una combinación de paladio / oro. El paladio, es el mayormente preferible. La cantidad típica de metal noble presente en el catalizador, será la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 0,01 hasta un 10 por ciento, en peso, de una forma preferible, desde un 0,01 hasta un 4 por ciento, en peso. No existen restricciones particulares, en cuanto al hecho referente a la elección de compuesto de metal noble utilizado, como fuente de metal noble. Así, por ejemplo, los compuestos apropiados, incluyen a los nitratos, los sulfatos, los haluros (como por ejemplo, cloruros, bromuros), los carboxilatos (como por ejemplo, el acetato), los óxidos y los complejos de aminas del metal noble.
- 25 De una forma similar, el estado de oxidación de un metal noble, no se considera crítico. El metal noble, puede encontrarse en un estado de oxidación, el cual se encuentre en cualquier lugar, desde 0 hasta +4, ó cualquier combinación de tales tipos de estados de oxidación. Con objeto de lograr el estado deseado de oxidación, o combinación de estados de oxidación, el compuesto de metal noble, puede pre-reducirse completamente o parcialmente, después de la adición del catalizador. Una rendimiento catalítico satisfactorio, puede no obstante lograrse, sin ninguna pre-reducción. Con objeto de lograr el estado activo del metal noble, el catalizador, puede experimentar un tratamiento previo, tal como el consistente en un tratamiento térmico en nitrógeno, de aplicación de vacío, de hidrógeno, o de aire.
- 30 El catalizador utilizado en la invención, contiene, también, plomo. La cantidad típica de plomo presente en el catalizador, será la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 0,01 hasta aproximadamente un 10 por ciento, en peso, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 0,01 hasta aproximadamente un 5 por ciento, en peso. De una forma preferible, el factor de relación del metal noble, con respecto al plomo, en el catalizador, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 0,1 hasta aproximadamente un 10. Mientras que, la elección del compuesto de plomo utilizado, como fuente de plomo, en el catalizador, no es crítica, los compuestos apropiados, incluyen a los carboxilatos de plomo (como, por ejemplo, acetato), los haluros (como, por ejemplo, los cloruros, los bromuros, los yoduros), los nitratos, los cianuros, los óxidos, y los sulfuros.
- 35 El catalizador utilizado en la invención, contiene también bismuto. La cantidad típica de bismuto presente en el catalizador, será la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 0,001 hasta aproximadamente un 5 por ciento, en peso, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 0,01 hasta aproximadamente un 2 por ciento, en peso. De una forma preferible, el factor de relación del metal noble, con respecto al bismuto, en el catalizador, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 0,1 hasta aproximadamente un 10. Mientras que, la elección del compuesto de bismuto utilizado, como fuente de bismuto, en el catalizador, no es crítica, los compuestos apropiados, incluyen a los carboxilatos de plomo (como, por ejemplo, acetato, citrato), los haluros (como, por ejemplo, los cloruros, los bromuros, los yoduros), los oxihaluros (como por ejemplo, el oxiclورو), los carbonatos, los nitratos, los cianuros, los óxidos, y los sulfuros.
- 40 Puede utilizarse cualquier procedimiento apropiado, para la incorporación del metal noble, plomo y bismuto, en el catalizador. Así, por ejemplo, el metal noble, plomo y bismutos, pueden soportarse sobre la zeolita o portador o soporte, mediante impregnación, intercambio de iones, o técnicas de humectación de incipientes. Así, por ejemplo, el metal noble, puede soportarse sobre la zeolita, o el portador, mediante impregnación, o mediante intercambio de

iones con, por ejemplo, cloruro de tetraamina-paladio. Si el plomo, bismuto, y metal noble, se añaden a la zeolita de titanio ó vanadio (o se añaden al soporte o portador), el orden de adición, no se considera como crítico. No obstante, se prefiere añadir los compuestos de de plomo y bismuto, al mismo tiempo que se introduce el metal noble.

- 5 Después de la incorporación del metal noble, plomo y bismuto, el catalizador, se aísla. Los procedimientos apropiados de aislamiento, incluyen al filtrado y lavado, evaporación rotatoria y por el estilo. El catalizador, de forma típica, se seca, previamente a su uso en la epoxidación. La temperatura de secado, de una forma preferible, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 200°C. El catalizador, puede comprender, de una forma adicional, un ligante o por el estilo, y
10 puede moldearse, secarse mediante proyección pulverizada (spray), conformarse o extrusionarse, en cualquier forma que se desee, previamente al uso, en la epoxidación.

- Después de la formación del catalizador, el catalizador, puede opcionalmente tratarse térmicamente, en un gas tal como el nitrógeno, el helio, al vacío, con nitrógeno, con oxígeno, con aire, o por el estilo. La temperatura del
15 tratamiento térmico, es, típicamente, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 800°C. Se prefiere el tratar térmicamente el catalizador, en presencia de un gas que contenga oxígeno, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 700°C, y opcionalmente, reducir el catalizador, en presencia de un gas que contenga hidrógeno, a una temperatura comprendida dentro de unos
20 márgenes que van desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 600°C.

- El procedimiento de epoxidación de la invención, comprende el poner en contacto una olefina, oxígeno, e hidrógeno, en presencia de un catalizador. Las olefinas apropiadas, incluyen a cualquier olefina que tenga por lo menos un enlace o eslabón doble carbono-carbono y, generalmente, de 2 a 60 átomos de carbono. De una forma preferible, la
25 olefina, es un alqueno acrílico, de 2 a 30 átomos de carbono; el procedimiento de la invención, es particularmente apropiado para epoxidar olefinas C₂-C₆. Puede encontrarse presente más de un enlace o eslabón doble, como en un dieno ó trieno, por ejemplo. La olefina, puede ser un hidrocarburo (es decir, que contenga únicamente átomos de carbono e hidrógeno), o puede contener grupos funcionales tales como haluro, carboxilo, hidroxilo, éter, carbonilo, ciano ó nitro, o por el estilo. El procedimiento de la invención, es especialmente de utilidad, para convertir propileno en óxido de propileno.
30

El oxígeno y el hidrógeno, se requieren, también, para el procedimiento de epoxidación. Si bien son apropiadas cualesquiera fuente de oxígeno e hidrógeno, se prefieren el oxígeno molecular y el hidrógeno molecular.

- 35 La epoxidación en concordancia con la presente invención, se lleva a cabo a una temperatura efectiva para lograr la deseada epoxidación de olefinas, de una forma preferible, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 0 – 250°C, de una forma más preferible, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 20 - 100°C. El factor de relación molar de hidrógeno con respecto a oxígeno, puede variar, usualmente, dentro de unos márgenes de H₂ : O₂ = 1 : 10 a 5 : 1, y
40 éste es de una forma especialmente favorable, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 5 hasta 2 : 1. El factor de relación molar de oxígeno con respecto a olefina es, usualmente, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que desde 2 : 1 hasta 1 : 20, siendo éste, de una forma especialmente favorable, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 1 hasta 1 : 10. En el procedimiento de opoxidación, puede también utilizarse un gas portador o de soporte. El
45 factor de relación molar de olefina, con respecto al gas portador o de soporte es, entonces, usualmente, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que desde 100 : 1 hasta 1 : 10, siendo éste, especialmente, favorable, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 20 : 1 hasta 1 : 10.

- 50 Como gas portador o de soporte, inerte, son apropiados los gases nobles, tales como el helio, el neón, el argón, adicionalmente al nitrógeno y al dióxido de carbono. Los hidrocarburos saturados con 1 – 8 átomos de carbono, especialmente, con 1 – 6 átomos de carbono y, preferiblemente, con 1 – 4 átomos de carbono, como por ejemplo, metano, etano, propano, y n-butano, son también apropiados. El nitrógeno y los hidrocarburos saturados C₁-C₄, son los gases portadores o de soporte, inertes, preferidos. Pueden también utilizarse mezclas de los gases inertes,
55 portadores o de soporte que se han listado.

- Específicamente, en la epoxidación de propileno, el propano o el metano, pueden suministrarse de tal forma, en presencia de una exceso apropiado de gas portador o soporte, que los límites explosivos de las mezclas de propileno, propano (metano), hidrógeno, y oxígeno, se eviten, de una forma segura y que, así, de este modo, no
60 pueda formarse una mezcla explosiva en el reactor, o en la alimentación de las líneas de descarga.

- La cantidad de catalizador utilizado, puede determinarse en base al factor de relación molar del titanio contenido en la zeolita de titanio, con respecto a la olefina que se suministra por unidad de tiempo. De una forma típica, se encuentra presente una cantidad suficiente de catalizador, como para proporcionar un factor de relación molar de titanio / olefina, por hora, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,0001 hasta 0,1.
65

Dependiendo de la olefina a ser alcanzada, la epoxidación en concordancia con la presente invención, puede llevarse a cabo en la fase líquida, en la fase de gas, o en la fase supercrítica. Cuando se utiliza un medio de reacción líquido, el catalizador, de una forma preferible,, es en forma de una suspensión de lecho fijo. El procedimiento, puede realizarse utilizando un flujo continuo, un modo operativo semi-discontinuo (semi-lotes), o un modo discontinuo (por lotes).

Si la epoxidación se lleva a cabo en la fase líquida (o supercrítica ó subcrítica), es entonces ventajoso el trabajar a una presión correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 1 – 100 bar, y en presencia de uno o más disolventes. Los disolventes apropiados, incluyen a cualquier producto químico que sea un líquido, bajo las condiciones de reacción, incluyendo, aunque no de una forma limitativa en cuanto a éstos, a los hidrocarburos oxigenados, tales como los alcoholes, los éteres, los ésteres, y las cetonas, a los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tales como el tolueno y el hexano, a los nitrilos, tales como el acetonitrilo, al CO₂ líquido (en el estado supercrítico o subcrítico), y al agua. Los disolventes preferidos, incluyen al agua, al CO₂ líquido, y a los hidrocarburos oxigenados, tales como los alcoholes, los éteres, los ésteres, la cetonas, y por el estilo, o mezclas de entre éstos. Los disolventes oxigenados preferidos, incluyen a los alcoholes alifáticos C₁- C₄, tales como el metanol, el etanol, el isopropanol, y el tert.-butanol, o mezclas de entre éstos. y al agua. Pueden también utilizarse los alcoholes fluorados. Es particularmente preferible, el utilizar mezclas de los citados alcoholes, con agua.

Los tampones de utilidad en esta invención, incluyen a cualesquiera sales de oxiácidos, cuya naturaleza y proporciones, en la mezcla, son tales que, el valor pH de sus soluciones, puede ser el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 3 hasta 10, siendo éste, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 4 hasta 9, y siendo éste, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 hasta 7. Las sales de oxiácidos preferidas, contienen un anión y catión. La porción anión, de la sal, puede incluir aniones tales como el fosfato, el monohidrógenofosfato,, el dihidrógenofosfato, el sulfato, el carbonato, el bicarbonato, los carboxilatos (como por ejemplo, acetato, ftalato, y por el estilo), el citrato, el borato, el hidróxido, los aluminosilicatos, o por el estilo. La porción catión de la sal, puede incluir cationes, tales como el amonio, los alquilamonios (como por ejemplo, tetraalquilamonios, piridinius, y por el estilo), metales alcalinos, metales alcalinotérreos, o por el estilo. Los ejemplos, incluyen a los cationes NH₄, NBU₄, NMe₄, Li, Na, K, Cs, Mg, y Ca. Los tampones más preferidos, incluyen a los tampones de fosfatos de metales alcalinos y a los tampones de fosfato amónico. De una forma típica, la concentración del tampón, en el disolvente, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,0001 M hasta 1 M, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,001 M hasta 0,3 M. El tampón de utilidad en la presente invención, puede también incluir la adición de gas de amoníaco, al sistema de reacción.

Los ejemplos que se facilitan a continuación, meramente ilustran la invención. Aquéllas personas expertas en el arte especializado de la técnica, reconocerán muchas variaciones, las cuales se encuentran dentro del espíritu de la invención y del ámbito de las invención.

EJEMPLO 1:

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd-Bi-Pb/TiO₂, Pd-Bi/TiO₂, y Pd-Au/TiO₂

45 Catalizador 1: (Pd-Bi-Pd/TiO₂):

Se procede a añadir nitrato de plomo (0,69 g) y una solución acuosa de tetracloruro de paladio disódico (1,11 g, 19,7%, en peso de Pd), a una solución de nitrato de bismuto (0,3 g de Bi(NO₃)₃, disuelto en 15 ml, solución 2,56 M de ácido nítrico, 16,6% en volumen de HNO₃ al 70%), mediante agitación. La solución de Pd-Bi-Pb, se añade, a continuación, mediante humectación del incipiente, a la titania seca mediante proyección pulverizada (spray) (20 g, 30 micrómetros de tamaño, 40 m²/g, calcinada en aire, a una temperatura de 700°C). Los sólidos, se calcinan en aire, en un horno de muflas, procediendo a calentar, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 10°C/minuto, a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas y, a continuación, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 2°C/minuto, a una temperatura de 300°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas. Se procede, a continuación, a lavar estos sólidos calcinados, con una solución acuosa de bicarbonato sódico (40 ml, con un contenido de 2,25 g de NaHCO₃), y a continuación, con agua desionizada (40 ml, cuatro veces). Los sólidos lavados, se secan bajo la acción del vacío (20 torr), a una temperatura de 50°C, durante un transcurso de tiempo de 16 horas y, a continuación, éstos se calcinan, en un horno de muflas, calentando a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 10°C/minuto, a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas y, a continuación, calentando, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 2°C/minuto, a una temperatura de 600°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas. Se procede, a continuación, a transferir los sólidos a un tubo de cuarzo, y éstos se tratan con vapor de hidrógeno en nitrógeno, al 4%, en volumen, a una temperatura de 100°C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora (100 cm³/hora), y a continuación, con nitrógeno, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, mientras que, simultáneamente, se procede a enfriar, desde una temperatura de 100°C, hasta una temperatura de 30°C, para

ES 2 387 704 T3

producir el Catalizador 1A. El catalizador 1A, contiene un 0,83%, en peso, de Pd, un 0,5%, en peso, de Bi, un 1,6%, en peso, de Pb, un 57%, en peso, de Ti, y menos de 100 ppm de Na.

Catalizador comparativo 1B (Pd-A/TiO₂):

5 Se procede a añadir tetracloro-aurato sódico (16,54 g 19,95%, en peso de Au), y tetracloro-paladato disódico, acuoso (27,86 g, 19,74%, en peso de Pd), a 1,2 l de agua desionizada, mediante agitación, en un matraz de fondo redondeado. A esta solución, se le añade bicarbonato sódico (12,5 g), como una materia en polvo, seguido de TiO₂ secado mediante proyección pulverizada (spray)(500 g, 30 micrómetros de tamaño de partícula, 43 m²/g, calcinado con aire, a una temperatura de 700°C). El valor pH de la suspensión, se ajusta a un valor de 7,3, mediante la adición de porciones sólidas de bicarbonato sódico (requiriéndose, aproximadamente, una cantidad de 100 g) y, la suspensión en reacción, se agita, mediante el movimiento en sentido rotativo del matraz, a una velocidad de 25 revoluciones por minutos, a un ángulo de 45 grados, durante un transcurso de tiempo de 18 horas, a una temperatura de 23°C. A continuación, se procede a filtrar los sólidos, éstos se lavan una vez con agua desionizada (1,2 l), y se calcinan al aire, en un horno de muflas, y se calientan, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 10°C/minuto, a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas y, a continuación, calentando, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 2°C/minuto, a una temperatura de 300°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas. Se procede, a continuación, a lavar estos sólidos calcinados, con agua desionizada (1,2 l), ocho veces. Los sólidos lavados, se calcinan, en un horno de muflas, calentando a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 10°C/minuto, a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas y, a continuación, calentando, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 2°C/minuto, a una temperatura de 600°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas. Se procede, a continuación, a transferir los sólidos a un tubo de cuarzo, y éstos se tratan con vapor de hidrógeno en nitrógeno, al 4%, en volumen, a una temperatura de 100°C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora (100 cm³/hora), y a continuación, con nitrógeno, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, mientras que, simultáneamente, se procede a enfriar, desde una temperatura de 100°C, hasta una temperatura de 30°C, para producir el Catalizador comparativo 1B. El catalizador comparativo 1B, contiene un 1%, en peso, de Pd, un 0,6%, en peso, de Au, un 58%, en peso, de Ti, y menos de 20 ppm de Cl.

Catalizador 1C: (Pd-Bi/TiO₂):

Se procede a añadir una solución acuosa de tetracloruro de paladio disódico (1,11 g, 19,7%, en peso de Pd), a una solución de nitrato de bismuto (0,35 g de Bi(NO₃)₃, disuelto en 15 ml, solución 2,56 M de ácido nítrico, 16,6% en volumen de HNO₃ al 70%), mediante agitación. La solución de Pd-Bi- se añade, a continuación, mediante humectación del incipiente, a la titania secada mediante proyección pulverizada (spray) (20 g, 30 micrómetros de tamaño, 40 m²/g, calcinada en aire, a una temperatura de 700°C). Los sólidos, se calcinan en aire, en un horno de muflas, procediendo a calentar, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 10°C/minuto, a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas y, a continuación, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 2°C/minuto, a una temperatura de 300°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas. Se procede, a continuación, a lavar estos sólidos calcinados, con una solución acuosa de bicarbonato sódico (40 ml, con un contenido de 0,92 g de NaHCO₃), y a continuación, con agua desionizada (40 ml, cinco veces). Los sólidos lavados, se secan bajo la acción del vacío (20 torr), a una temperatura de 50°C, durante un transcurso de tiempo de 16 horas y, a continuación, éstos se calcinan, en un horno de muflas, calentando a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 10°C/minuto, a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas y, a continuación, calentando, a un gradiente de temperatura correspondiente a una tasa de 2°C/minuto, a una temperatura de 600°C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas. Se procede, a continuación, a transferir los sólidos a un tubo de cuarzo, y éstos se tratan con vapor de hidrógeno en nitrógeno, al 4%, en volumen, a una temperatura de 100°C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora (100 cm³/hora), y a continuación, con nitrógeno, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, mientras que, simultáneamente, se procede a enfriar, desde una temperatura de 100°C, hasta una temperatura de 30°C, para producir el Catalizador 1C. El catalizador 1C, contiene un 0,94%, en peso, de Pd, un 0,64%, en peso, de Bi, un 58%, en peso, de Ti, y menos de 100 ppm de Na.

EJEMPLO 2:

REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN, UTILIZANDO CATALIZADORES DEL EJEMPLO 1

Se procede a cargar un reactor de acero inoxidable, de 300 centímetros cúbicos de capacidad útil, con el catalizador de metal noble, soportado (0,07 g de 1A, 1B, ó 1C), TS-1 en polvo (0,63 g), metanol (~100 g), y una solución tampón (13 g de fosfato amónico acuoso 0,1 M, pH = 6). A continuación, el reactor, se carga, a una presión de 300 psig, con una carga de alimentación consistente en un 2% de hidrógeno, un 4% de oxígeno, un 5% de propileno, un 0,5% de metano, y el nitrógeno de equilibrio (volumen %), para las pasadas que utilizan un factor e relación de O₂ : H₂, correspondiente a un valor de 2 : 1, ó una carga de alimentación consistente en un 4% de hidrógeno, un 4% de oxígeno, un 5% de propileno, un 0,5% de metano, y el nitrógeno de equilibrio (volumen %), para las pasadas que utilizan un factor e relación de O₂ : H₂, correspondiente a un valor de 1 : 1. La presión, en el interior del reactor, se mantiene a un valor de 300 psig, vía un regulador de presión de retorno, con los gases de carga de alimentación que

5 pasan continuamente a través del reactor, a un caudal de 1600 cm³/minuto (medido a una temperatura de 23°C, y a una atmósfera de presión). Con objeto de mantener un nivel constante de disolvente, en el reactor, durante la pasada, la carga de alimentación de oxígeno, nitrógeno, y propileno, se hacen pasar a través de un recipiente de acero inoxidable, de dos litros de capacidad útil (saturador), que precede al reactor, y que contiene 1,5 litros de metanol. El reactor, se agita a una velocidad angular de 1500 revoluciones por minuto. La mezcla de reacción, se calienta, a una temperatura de 60°C y, el efluente gaseoso, se analiza mediante un dispositivo de GC (cromatografía de gases), en línea, cada hora, y el líquido, se analiza con un dispositivo GC, fuera de línea, al final de la pasada de 18 horas. El óxido de propileno y equivalentes ("POE"), que incluyen al óxido de propileno ("PO"), propilenglicol ("PO"), y éteres metílicos de propilenglicol (PMs), se producen, durante la reacción, adicionalmente al propano formado mediante la hidrogenación del propileno.

15 Los resultados de epoxidación (véase la tabla 1), muestran el hecho de que, un catalizador mezclado de TS-1 y Pd-Bi-Pb/TiO₂, muestra un significativo incremento en la selectividad de propileno, que resulta de la reducida cantidad de propano producido, en comparación con los catalizadores mezclados de TS-1 y Pd-Bi/TiO₂, ó Pd-Au/TiO₂.

TABLA 1:

Resultados de epoxidación

Catalizador	Factor de relación O ₂ : H ₂	Productividad del catalizador ¹	Selectividad del propileno (%) ²
1A	2	0,34	93
1A	1	0,57	88
1B*	2	0,39	81
1B*	1	0,7	68
1C*	2	0,45	89
1C*	1	0,41	86

¹ Productividad = gramos de POE producidos / gramo de catalizador, por hora
² Selectividad del propileno = 100 – (moles de propano) / (moles de POE + moles de propano) x 100.
* Ejemplo comparativo

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para producir un epóxido que comprende hacer reaccionar una olefina, hidrógeno y oxígeno, en presencia de un catalizador que comprende zeolita de titanio o vanadio, un metal noble, plomo y bismuto.
- 5 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la zeolita de titanio o vanadio, es un silicalita de vanadio.
- 3.- EL procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el catalizador, contiene de un 0,01 a un 10 por ciento, en peso, del metal noble, de un 0,01 a un 10 por ciento, en peso, de plomo, y de un 0,001 a un 5 por ciento, en peso, de bismuto.
- 10 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la olefina, es olefina C₂-C₆.
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la reacción, se realiza en presencia de un disolvente seleccionado de entre el grupo consistente en alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, nitrilos, agua, CO₂ líquida, y mezclas de entre éstos.
- 15 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el metal noble, es paladio.
- 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el catalizador, comprende el metal noble, plomo, y bismuto soportados sobre la zeolita de titanio o vanadio.
- 20 8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el metal noble, plomo y bismuto, se soportan sobre un soporte.
- 9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en donde, el soporte, se selecciona de entre el grupo consistente en carbono, titania, zirconia, niobia, sílice, alúmina, sílice-aluminio, óxido de tántalo, óxido de molibdeno, óxido de tungsteno, titania-sílice, zirconia-sílice, niobia-sílice, y mezclas de entre éstos.
- 25 10.- Un procedimiento para producir óxido de propileno, según la reivindicación 1, el cual comprende hacer reaccionar propileno, hidrógeno y oxígeno, en presencia de una zeolita de titanio y un catalizador soportado que comprende paladio, plomo, bismuto y un soporte.
- 30 11.- El procedimiento de la reivindicación 10, en donde, la zeolita de titanio, es una silicalita de titanio.
- 12.- El procedimiento de la reivindicación 10, en donde, el catalizador soportado, contiene de un 0,01 a un 10 por ciento de paladio, de un 0,01 a un 20 por ciento de plomo, y de un 0,001 a un 5 por ciento de bismuto.
- 35 13.- El procedimiento de la reivindicación 10, en donde, el soporte, se selecciona de entre el grupo consistente en carbono, titania, zirconia, niobia, sílice, alúmina, sílice-aluminio, óxido de tántalo, óxido de molibdeno, óxido de tungsteno, titania-sílice, zirconia-sílice, niobia-sílice,, y mezclas de entre éstos.
- 40