

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 896**

21 Número de solicitud: 201130809

51 Int. Cl.:

B01J 23/52 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

19.05.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.03.2013

71 Solicitantes:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
27-1 Shinkawa 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8260 JP

72 Inventor/es:

CONCEPCIÓN, Patricia;
BORONAT, Mercedes y
CORMA, Avelino

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **PROCESO PARA PRODUCIR ÓXIDO DE OLEFINA.**

57 Resumen:

Proceso para producir óxido de olefina.

La presente invención se refiere a un proceso para producir un óxido de olefina, que comprende hacer reaccionar una olefina con oxígeno en presencia de un catalizador, en el que el catalizador comprende partículas que consisten en plata metálica y oro metálico, y una proporción de oro metálico a plata metálica de las partículas ([Au/Ag (a granel)]) y una proporción de oro metálico a plata metálica de las superficies de las partículas ([Au/Ag (superficie)]) que satisface la siguiente fórmula (1):

$0 \leq [Au/Ag \text{ (superficie)}] / [Au/Ag \text{ (a granel)}] \leq 0,9$
(1).

ES 2 396 896 A1

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir óxido de olefina.

Campo Técnico

La presente invención se refiere a un proceso para producir un óxido de olefina.

5 Técnica Antecedente

Los documentos WO 98/58921 A1 y US 7319156 B2 describen un proceso para producir un óxido de olefina que comprende hacer reaccionar una olefina con oxígeno en presencia de un catalizador de plata.

Sumario de la Invención

La presente invención proporciona un proceso para producir un óxido de olefina relacionado con lo siguiente:

10 [1] Un proceso para producir un óxido de olefina que comprende hacer reaccionar una olefina con oxígeno en presencia de un catalizador, en el que el catalizador comprende partículas que consisten en plata metálica y oro metálico y una proporción de oro metálico a plata metálica de las partículas ([Au/Ag (a granel)]) y una proporción de oro metálico a plata metálica de las superficies de las partículas ([Au/Ag (superficie)]) que satisface la siguiente fórmula (1):

$$15 \quad 0 \leq [\text{Au/Ag (superficie)}] / [\text{Au/Ag (a granel)}] \leq 0,9 \quad (1);$$

[2] El proceso de acuerdo con [1], en el que el catalizador está soportado sobre un soporte;

[3] El proceso de acuerdo con [1] o [2], en el que la olefina es propileno y el óxido de olefina es óxido de propileno;

20 [4] Un catalizador para producir un óxido de olefina que comprende partículas que consisten en plata metálica y oro metálico, en el que una proporción de oro metálico a plata metálica de las partículas ([Au/Ag (a granel)]) y una proporción de oro metálico a plata metálica de las superficies de las partículas ([Au/Ag (superficie)]) satisface la siguiente fórmula (1):

$$0 \leq [\text{Au/Ag (superficie)}] / [\text{Au/Ag (a granel)}] \leq 0,9 \quad (1)$$

Descripción de las Realizaciones

25 La presente invención es un proceso para producir un óxido de olefina, que comprende hacer reaccionar una olefina con oxígeno en presencia de un catalizador, en el que el catalizador comprende partículas que consisten en plata metálica y oro metálico, y la proporción de oro metálico a plata metálica de las partículas ([Au/Ag (a granel)]) y una proporción de oro metálico a plata metálica de las superficies de las partículas ([Au/Ag (superficie)]) que satisface la siguiente fórmula (1)

$$30 \quad 0 \leq [\text{Au/Ag (superficie)}] / [\text{Au/Ag (a granel)}] \leq 0,9 \quad (1);$$

El catalizador puede prepararse de acuerdo con el proceso descrito en Chem. Mater. 2009, 21, 410-418.

Específicamente, el catalizador puede producirse, por ejemplo, mediante las siguientes etapas (a) y (b):

(a) una etapa de poner en contacto partículas de oro con una sal de plata para obtener un precursor catalítico,

(b) una etapa de reducir el precursor catalítico con un agente reductor.

35 Después de la etapa (b), el catalizador obtenido puede calentarse en una atmósfera sin oxígeno.

La temperatura de contacto en la etapa (a) es normalmente de 0 a 100°C.

Los ejemplos de la sal de plata incluyen nitrato de plata.

Los ejemplos del agente reductor incluyen borohidruro sódico.

La temperatura de reducción es normalmente de 0 a 100°C.

40 La proporción de oro metálico a plata metálica de las partículas ([Au/Ag (a granel)]) puede calcularse basándose en la cantidad usada de partículas de oro y la cantidad usada de sal de plata. Por lo tanto, [Au/Ag (a granel)] puede controlarse cambiando la cantidad usada de partículas de oro y/o la cantidad usada de sal de plata. En el catalizador, ([Au/Ag (a granel)]) es preferiblemente 1 o mayor, y más preferiblemente 3 o mayor.

[Au/Ag (superficie)] / [Au/Ag (a granel)] es 0,9 o menor y preferiblemente 0,7 o menor.

- La proporción de oro metálico a plata metálica de las superficies de las partículas ([Au/Ag (superficie)]) puede controlarse cambiando la temperatura de calentamiento después de la etapa (b). Cuanto mayor sea la temperatura de calentamiento, mayor cantidad de plata metálica de las superficies de las partículas se difundirá al interior de las partículas y, por lo tanto, [Au/Ag (superficie)] se hace más grande. Por lo tanto, la temperatura de calentamiento es normalmente de 0°C a 200°C, preferiblemente de 0°C a 150°C y, más preferiblemente, de 0°C a 100°C.
- El tamaño de partícula del catalizador es normalmente de 500 nm o menor, preferiblemente de 100 nm o menor y, más preferiblemente, de 50 nm o menor.
- Desde el punto de vista de facilitar la preparación del catalizador que tiene un tamaño de partícula pequeño, el catalizador se prepara preferiblemente soportado sobre un soporte. El catalizador soportado sobre el soporte puede producirse mediante las siguientes etapas (c) a (f):
- (c) una etapa de poner en contacto ácido cloroáurico con un soporte funcionalizado con grupos amino para obtener un precursor de oro,
- (d) una etapa de reducir el precursor de oro con un agente reductor para obtener oro soportado sobre el soporte,
- (e) una etapa de poner en contacto el oro soportado sobre el soporte con una sal de plata, para obtener un precursor catalítico,
- (f) una etapa de reducir el precursor catalítico.
- La temperatura de contacto en la etapa (c) es normalmente de 0 a 50°C. El contacto en la etapa (c) normalmente se realiza en agua. Después, poniendo en contacto el ácido cloroáurico con el soporte, el precursor de oro obtenido puede lavarse y/o secarse antes de la etapa (d).
- Los ejemplos del agente reductor usado en las etapas (d) y (f) incluyen los mismos que los descritos en la etapa (b) anterior. La temperatura de reducción es normalmente de 0 a 100°C.
- La temperatura de contacto en la etapa (e) es normalmente de 0 a 50°C. El contacto en la etapa (e) se realiza normalmente en agua.
- La temperatura de reducción en la etapa (f) es normalmente de 0 a 100°C.
- Después de la etapa (f), la mezcla de reacción obtenida normalmente se filtra para obtener el catalizador. El catalizador obtenido puede lavarse con agua.
- Como se ha descrito anteriormente, el catalizador obtenido puede calentarse en una atmósfera sin oxígeno, para controlar [Au/Ag (superficie)].
- [Au/Ag (superficie)] en el catalizador puede medirse con un análisis XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).
- El catalizador normalmente tiene una estructura de núcleo-carcasa en la que el núcleo consiste en partículas de oro y la carcasa consiste en partículas de plata.
- El soporte es preferiblemente uno en el que el catalizador puede estar soportado, y que no cambia de propiedades según las condiciones del proceso de la presente invención. Los ejemplos del soporte incluyen un carbonato metálico, un óxido metálico y carbono.
- Los ejemplos preferibles de carbonato metálico incluyen un carbonato de metal alcalino, un carbonato de metal alcalinotérreo y un carbonato de metal de transición y el carbonato de metal alcalinotérreo es preferible.
- Los ejemplos de carbonato de metal alcalino incluyen carbonato sódico y carbonato potásico. Los ejemplos de carbonato de metal alcalinotérreo incluyen carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario y son preferibles carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario. Es preferible el carbonato de metal alcalinotérreo, que tiene un área superficial específica de 1 a 70 m²/g, medida por adsorción de nitrógeno por el método BET.
- Como el soporte, el carbonato metálico puede usarse tal cual o después de fijar partículas del carbonato metálico entre sí usando un aglutinante adecuado. El carbonato metálico puede mezclarse con un agente de moldeo y moldearse por moldeo por extrusión, moldeo por presión o similares para usar el producto obtenido como el soporte. Se prefiere que el carbonato metálico se use tal cual como el soporte.
- Puede usarse un óxido metálico que tiene la forma cristalina de una estructura de sal de roca, una estructura de corindón, una estructura de tipo espinela, una estructura de tipo fluorita, una estructura de tipo wurtzita, una estructura de tipo rutilo, una estructura de tipo bixbita, una estructura de tipo ilmenita, una estructura de tipo pseudobrookita, o una estructura de tipo perovskita.
- Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de sal de roca incluyen TiO₂, VO₂, MnO y NiO.

Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de corindón, incluyen α -Al₂O₃ y α -Fe₂O₃.

Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de tipo espinela incluyen ZnAl₂O₄, γ -Fe₂O₃ y SnZn₂O₄.

Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de tipo fluorita incluyen ZrO₂ y CeO₂.

Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de tipo wurtzita incluyen ZnO.

5 Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de tipo rutilo incluyen SnO₂, TiO₂ y RuO₂.

Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de tipo bixbita incluyen β -Fe₂O₃.

Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de tipo ilmenita incluyen FeTiO₃.

Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de tipo pseudobrookita incluyen FeTiO₅.

10 Los ejemplos del óxido metálico que tiene una estructura de tipo perovskita incluyen CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, CaZrO₃, SrZrO₃, BaZrO₃ y LaAlO₃.

Los ejemplos del carbono incluyen carbono activado, negro de humo, grafito y nanotubos de carbono, y el grafito es el preferido.

15 Como el soporte, puede usarse también un compuesto de silicio, y los ejemplos del mismo incluyen silicato soluble en agua, tal como metasilicato sódico y metasilicato potásico, y un silicato poroso que tiene sílice como el componente principal, tal como gel de sílice, zeolita y silicato mesoporoso.

Puede usarse un soporte disponible en el mercado tal cual y dicho soporte disponible en el mercado puede usarse también después de purificarlo y moldearlo por un método bien conocido.

La cantidad usada del soporte es preferiblemente de 0,1 a 200 partes en masa por 1 parte en masa del catalizador.

20 El catalizador se activa preferiblemente antes de su uso para el proceso de la presente invención. La activación del catalizador normalmente se realiza calentando el catalizador preparado en ausencia de oxígeno. La temperatura de calentamiento de la activación es normalmente de 150 a 300°C.

A continuación, se ilustrará el proceso para producir un óxido de olefina de la presente invención. El proceso de la presente invención comprende hacer reaccionar una olefina y oxígeno en presencia del catalizador mencionado anteriormente.

25 El proceso de la presente invención puede realizarse en un reactor discontinuo o en un reactor continuo. Desde el punto de vista de un proceso industrial, éste se realiza preferiblemente en un reactor continuo.

30 La cantidad del catalizador es preferiblemente de 0,00005 moles o más respecto a 1 mol de la olefina y, más preferiblemente, 0,0001 moles o más en un equivalente de plata metálica. El límite superior de la misma no está limitado, y aunque puede producirse una cantidad mayor del óxido de olefina si se aumenta la cantidad del catalizador, el límite superior de la cantidad del catalizador normalmente se ajusta teniendo en cuenta una eficacia económica, tal como el coste del catalizador.

35 Puede usarse oxígeno en combinación con un gas inerte, tal como nitrógeno y dióxido de carbono. Puede usarse aire como oxígeno. La cantidad de oxígeno puede ajustarse apropiadamente de acuerdo con el modo de reacción (tipo continuo o tipo discontinuo). La cantidad de oxígeno preferiblemente está en el intervalo de 0,01 a 100 moles respecto a un mol de la olefina y, más preferiblemente, en el intervalo de 0,03 a 30 moles.

La temperatura de reacción preferiblemente está en el intervalo de 100°C a 400°C y, más preferiblemente, en el intervalo de 120°C a 300°C.

En esta memoria descriptiva, "olefina" significa un hidrocarburo que tiene un doble enlace carbono-carbono y los ejemplos de la misma incluyen metileno, propileno, buteno, penteno y hexeno y el propileno es preferible.

40 La olefina puede usarse en combinación con un gas orgánico inerte, tal como un alcano inferior, tal como metano y etano. La olefina y los gases de oxígeno pueden alimentarse en forma de su gas mixto. La olefina y los gases de oxígeno pueden alimentarse con gases diluyentes. Los ejemplos de gases diluyentes incluyen nitrógeno, metano, etano, propano, dióxido de carbono y gases raros, tales como argón y helio.

45 La reacción de la olefina y el oxígeno puede realizarse en presencia de un compuesto de halógeno, particularmente un compuesto halogenado orgánico. Los ejemplos del compuesto de halógeno incluyen los compuestos de halógeno descritos en la Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N° 2008-184456, y es preferible un compuesto clorado orgánico. Los ejemplos del compuesto clorado orgánico incluyen cloroetano, 1,2-dicloroetano, clorometano y cloruro de vinilo. El compuesto de halógeno es preferiblemente un compuesto que existe en forma de un gas en las condiciones de temperatura y presión del sistema de reacción de la reacción.

La cantidad del compuesto de halógeno es preferiblemente de 1 a 1000 ppm en volumen y, más preferiblemente, de 1 a 500 ppm en volumen, basado en un volumen total del gas mixto distinto de vapor, es decir, un gas mixto compuesto por oxígeno, la olefina y un gas de dilución añadido según sea necesario.

5 La presión de reacción no está limitada, y puede seleccionarse entre condiciones de presión reducidas a condiciones presurizadas. La presión en condiciones presurizadas es preferible desde el punto de vista de permitir un contacto suficiente del oxígeno y la olefina con el catalizador, pudiendo ser una presión de reacción seleccionada en el intervalo de 0,01 a 3 MPa en presión absoluta y, más preferiblemente, se selecciona en el intervalo de 0,02 a 2 MPa. La presión de reacción se determina teniendo en cuenta también la resistividad a presión del dispositivo de reacción usado en el presente método de producción. La condición de presión reducida significa una presión menor que la presión atmosférica. La condición presurizada significa una presión mayor que la presión atmosférica.

La reacción puede realizarse en presencia de agua. Cuando la reacción se realiza en presencia de agua, el agua se cambia preferiblemente por vapor calentando para usarla, y se obtiene un gas mixto mezclando vapor, oxígeno y la olefina, que se pone en contacto preferiblemente con el catalizador. Es preferible usar agua como vapor.

15 La cantidad de agua está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 moles respecto a 1 mol de la olefina, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 10 moles y aún más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 8 moles. La "cantidad de agua" mencionada anteriormente indica una cantidad de agua suministrada por separado a partir del agua contenida en el aire, en el caso de suministrar aire como oxígeno.

En lo sucesivo en este documento, se explicará una realización del presente método de producción de un tipo continuo, que es un modo de reacción preferido.

20 En primer lugar, el catalizador en una cantidad predeterminada se carga en una torre de reacción equipada con un puerto de suministro de gas y un puerto de escape de gas. Puede proporcionarse un medio calefactor adecuado en la torre de reacción, y el interior de la torre de reacción puede subirse de temperatura, hasta una temperatura de reacción predeterminada mediante dicho medio calefactor. Posteriormente, usando un compresor o similar, una fuente de gas que contiene la olefina y oxígeno se suministra desde el puerto de suministro de gas a la torre de reacción. Poniendo en contacto esta fuente de gas con el catalizador en la torre de reacción, la olefina y el oxígeno reaccionan en presencia del catalizador, y se genera el óxido de olefina. Adicionalmente, el producto gaseoso que contiene el óxido de olefina generado de esta manera se deja escapar por el puerto de escape de gas.

30 La velocidad lineal de la fuente de gas que se hace pasar a través el interior de la torre de reacción se determina para alcanzar un tiempo de residencia que permita que la fuente de gas y el catalizador generen suficientemente el óxido de olefina.

Aunque en la realización anterior se ha descrito un caso en el que se proporciona un medio calefactor en la torre de reacción, puede ser un modo en el que la torre de reacción puede mantenerse a temperatura ambiente, y que la fuente de gas puede suministrarse y después calentarse hasta una temperatura de reacción predeterminada mediante un medio calefactor apropiado y después suministrarse a la torre de reacción. Puede ser un modo en el que se proporciona un medio de agitación adecuado en la torre de reacción y una fuente de gas se suministra mientras se agita el catalizador que está presente dentro de la torre de reacción.

40 El óxido de olefina generado de esta manera, la olefina no reaccionada y el oxígeno y los subproductos, tales como dióxido de carbono, pueden estar contenidos en el producto gaseoso que pasa a través de la torre de reacción. Además, en el caso de usar la olefina y el oxígeno después de la dilución, puede incorporarse un gas inerte usado para la dilución. Después de haber recogido este producto gaseoso, el óxido de olefina, que es el objetivo, puede retirarse mediante un medio de separación, tal como destilación.

Los ejemplos del óxido de olefina incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de penteno y óxido de hexeno.

Ejemplos

45 En lo sucesivo en este documento, se describirán los ejemplos de la presente invención, aunque la presente invención no se limita a los mismos.

[Au/Ag (superficie)] en el catalizador preparado se midió con un análisis XPS. El análisis XPS se realizó en las siguientes condiciones: se calibró la energía de los espectros tomando un pico Si2p a 103 eV.

Productor: SPECS

50 Analizador: PHOIBOS 150MCD-9

Fuente de rayos X: para determinación BE: A1 no monocromático, 10 kV, 50W

Ángulo de despegue 0° frente a la normal

Diámetro del chorro de rayos X 1 cm

Sin pistola de inundación

Resolución de energía: Ag3d5/2 a 369, 14eV, FWHM 1,22eV a 704 Kcps con un paso de energía de 20eV; para una fuente de rayos X A1 no monocromática

5 Presión de vacío $1 \cdot 10^{-9}$ mbar durante la adquisición de los espectros.

Ejemplo de Preparación

Se preparó un catalizador de acuerdo con el método descrito en Chem. Mater. 2009, 21, 410-418. Se añadió un (1) g de un soporte de sílice comercial (Scharlau, 500 m²/g) a 50 ml de una solución de etanol que contenía 2,5 g de APTES (H₂N (CH₂)₃Si (OEt)₃). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 24 horas para injertar el APTES sobre la superficie de sílice. Después de lavarlo con etanol y secarlo a 60°C, el sólido se dispersó en 16 g de agua a temperatura ambiente, a la que se añadieron 4 ml de una solución de HAuCl₄ al 1,88% en peso, con agitación, durante 1,5 horas. Después de la filtración y lavado, el sólido recuperado se añadió a 10 g de agua, a los que se añadieron 10 ml de la solución de NaBH₄ 0,2 M con agitación vigorosa, para reducir el AuCl₄⁻. Después de 20 minutos, el sólido se recuperó por filtración y se lavó minuciosamente con agua para retirar el Cl⁻ para la deposición posterior de Ag. Después de secarlo a 60°C, el sólido se dispersó en 16 g de H₂O a temperatura ambiente, a los que se añadieron 4 ml de una solución de AgNO₃ al 0,227% en peso con agitación. Después de la filtración y lavado, el sólido recuperado se añadió en 10 g de agua, al que se añadieron 10 ml de una solución de NaBH₄ 0,2 M con agitación vigorosa. Después de 20 minutos, el sólido se recuperó por filtración y se lavó minuciosamente con agua y se secó al vacío (10^{-3} mbar). El catalizador obtenido se denomina "CAT-1". "CAT-1" se envejeció durante 1 mes para obtener un catalizador. Este catalizador se denomina "CAT-2". "CAT-1" se calcinó a 500°C en aire para obtener un catalizador. Este catalizador se denomina "CAT-3". Las cargas metálicas totales nominales fueron del 5% en peso. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Soporte	[Au/Ag (a granel)]	[Au/Ag (superficie)]	[Au/Ag (superficie)]/ [Au/Ag (a granel)]
CAT-1	SiO ₂	3	1,4	0,5
CAT-2	SiO ₂	3	1,9	0,6
CAT-3	SiO ₂	3	3,1	1

25 Ejemplos 1 a 2 y Ejemplo Comparativo 1

La reacción de propileno y oxígeno se realizó usando un microrreactor conectado a un espectrómetro de masas. El análisis de masas se realizó en las siguientes condiciones:

MODELO: QMG 220 M1 (Telstar)

Corriente de filamento: 1,20 mA

30 Presión de vacío: $1 \cdot 10^{-6}$ mbar durante la adquisición

La mezcla reactante era 5 ml/min de propileno (C₃H₆), 2,5 ml/min de oxígeno (O₂) y 22,5 ml de argón (Ar), que representa una proporción molar C₃H₆:O₂ = 2:1. El peso de los catalizadores era de aproximadamente 150 mg, diluido en CSi a una proporción en peso 1:1. La activación del catalizador se realizó antes de la reacción.

35 Para determinar la temperatura de inicio de la reacción, la distribución de producto y se evolución con la temperatura, se realizó una reacción superficial a temperatura programada (TPSR) a una velocidad de 2°C/min. La activación del catalizador se realizó en diversas condiciones (argón u O₂ a diferentes temperaturas).

Los resultados se muestran en la Tabla 2. En la Tabla 2, "Ar" significa argón, "PO" significa de óxido de propileno, "CO₂" significa dióxido de carbono y CO₂ y PO son valores incrementales medidos respecto a valores de referencia de la mezcla reactante.

Tabla 2

	Catalizador (mg)	Activación	Temperatura de reacción	PO/CO ₂
Ejemplo 1	CAT-1 (152,3)	Ar 180°C	200	0,51/0,34
Ejemplo 2	CAT-2 (152,3)	Ar 180°C	200	0,23/0,48
Ejemplo Comparativo 1	CAT-3 (150,8)	Ar 180°C	200	0/0,3

Aplicabilidad Industrial

De acuerdo con la presente invención, el óxido de propileno, que es útil como un material intermedio de los productos fabricados, puede producirse a partir de propileno y oxígeno con una mejor selectividad de óxido de propileno (PO/CO₂).

5

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para producir un óxido de olefina, que comprende hacer reaccionar una olefina con oxígeno en presencia de un catalizador, en el que el catalizador comprende partículas que consisten en plata metálica y oro metálico, y una proporción de oro metálico a plata metálica de las partículas ([Au/Ag (a granel)]) y una proporción de oro metálico a plata metálica de las superficies de las partículas ([Au/Ag (superficie)]) que satisface la siguiente fórmula (1):

$$0 \leq [\text{Au/Ag (superficie)}] / [\text{Au/Ag (a granel)}] \leq 0,9 \quad (1).$$

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador está soportado sobre un soporte.

10 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la olefina es propileno y el óxido de olefina es óxido de propileno.

4. Un catalizador para producir un óxido de olefina, que comprende partículas que consisten en plata metálica y oro metálico, en el que una proporción de oro metálico a plata metálica de las partículas ([Au/Ag (a granel)]) y una proporción de oro metálico a plata metálica de las superficies de la partículas ([Au/Ag (superficie)]) satisface la siguiente fórmula (1):

15 $0 \leq [\text{Au/Ag (superficie)}] / [\text{Au/Ag (a granel)}] \leq 0,9 \quad (1).$



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201130809
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.05.2011
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J23/52** (2006.01)
C07D301/10 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	XIAOYAN LIU et al. Synthesis of Thermally Stable and Highly Active Bimetallic Au-Ag Nanoparticles on Inert Supports. Chemistry of materials, 27.01.2009 VOL: 21 No: 2 Pags: 410- 418 ISSN 0897-4756 Doi: doi:10.1021/cm8027725; resumen, resultados y discusión.	4
Y		1-3
Y	US 3844981 A (CUSUMANO J) 29.10.1974, columna 2, línea 22 – columna 4, línea 26.	1-3
A	WO 2008063880 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.) 29.05.2008, páginas 4-6.	1-4
A	US 5780657 A (COOKER BERNARD et al.) 14.07.1998, columna 1, línea 66 – columna 2, línea 18.	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
06.02.2013

Examinador
M. García González

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C07D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.02.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones 4	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-4	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	XIAOYAN LIU et al. Synthesis of Thermally Stable and Highly Active Bimetallic Au-Ag Nanoparticles on Inert Supports. Chemistry of materials, 27.01.2009 VOL: 21 No: 2 Pags: 410- 418 ISSN 0897-4756 Doi: doi:10.1021/cm8027725; resumen, resultados y discusión.	27.01.2009
D02	US 3844981 A (CUSUMANO J)	29.10.1974

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para producir un óxido de olefina mediante la reacción de una olefina con oxígeno en presencia de un catalizador. También es objeto de la invención el catalizador a base de partículas de plata metálica y oro metálico empleado en este proceso.

El documento D01 divulga un proceso de síntesis de un catalizador formado por partículas de plata metálica y oro metálico en el que una proporción de oro metálico a plata metálica de las partículas (Au/Ag granel) y una proporción de oro metálico a plata metálica de las superficies de las partículas (Au/Ag superficie) satisface la relación $0 \leq (\text{Au/Ag superficie})/(\text{Au/Ag granel}) \leq 0.9$ (ver resumen, resultados y discusión).

En consecuencia, la reivindicación 4 de la solicitud carece de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6.1 LP)

La diferencia entre el documento D01 y el objeto técnico de la reivindicación 1 es que en dicho documento solo se hace referencia explícita al uso de este catalizador en procesos de oxidación de CO. Sin embargo, es bien conocido en el estado de la técnica el empleo de catalizadores a base de partículas de plata metálica y oro metálico para la producción de óxidos de olefinas. Así, el documento D02 se refiere a un procedimiento para la oxidación de olefinas, en particular buteno, propileno y etileno, en el que se emplea un catalizador de plata y oro. (ver columna 2, línea 22 - columna 4, línea 26)

Por tanto, el experto en la materia podría incorporar esta característica a las enseñanzas del documento D01 sin el ejercicio de actividad inventiva, dando como resultado el objeto técnico de las reivindicaciones 1-3 de la solicitud.

En consecuencia, las reivindicaciones 1-3 de la solicitud carecen de actividad inventiva a la luz de la combinación de los documentos D01 y D02. (Art. 8.1 LP)