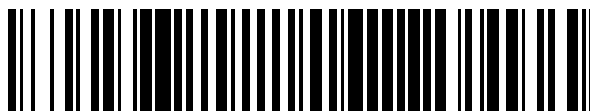


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 177**

51 Int. Cl.:

C07D 301/08 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2008** **E 08795608 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013** **EP 2205577**

54 Título: **Procedimiento directo de epoxidación utilizando un sistema de catalizadores mixto**

30 Prioridad:

24.10.2007 US 977359

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2013

73 Titular/es:

LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.
(100.0%)

**TWO GREENVILLE CROSSING 4001 KENNETT
PIKE, SUITE 238
GREENVILLE, DELAWARE 19807, US**

72 Inventor/es:

GREY, ROGER, A.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 402 177 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 directo de epoxidación utilizando un sistema de catalizadores mixto

5 CAMPO DE LA INVENCION

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

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se han desarrollado muchos métodos diferentes 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 hidropéroxido orgánico, tal como hidropéroxido de etilbenceno o hidropéroxido de terc-butilo. Este procedimiento se llevó a cabo en presencia de un catalizador de molibdeno solubilizado; ver la patente US nº 3.351.635 ó un catalizador de titanio heterogéneo sobre sílice, ver la patente US nº 4.367.342.

20 Aparte de los hidropéroxidos de oxígeno y alquilo, el peróxido de hidrógeno también es un agente oxidante útil para la formación de epóxido. Las patentes US nº 4.833.260, nº 4.859.785 y 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

25 Se está llevando a cabo mucha investigación actualmente sobre la epoxidación directa de las 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 la utilización en el procedimiento de epoxidación directa. Típicamente, el catalizador comprende un metal noble y un titanio-silicato. Por ejemplo, la patente JP nº 4-352771 da a conocer la formación de óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno e hidrógeno utilizando un catalizador que contiene un metal del grupo VIII, tal como paladio sobre un titanio-silicato cristalino. El metal de grupo VIII se cree que estimula la reacción de oxígeno e hidrógeno para formar un agente oxidante peróxido de hidrógeno *in situ*. La patente US nº 6.498.259 describe una mezcla de catalizadores de una zeolita de titanio y un complejo de paladio soportado, en el que el paladio se soporta sobre carbono, sílice, sílice-alúmina, titanio, circonio y niobio. Entre otros ejemplos de catalizador de epoxidación directa se incluyen oro soportado sobre titanio-silicatos; ver, por ejemplo, la solicitud de patente internacional PCT nº WO 98/00413.

35 Una desventaja de los catalizadores de epoxidación directa indicados es que presentan una tendencia a producir productos secundarios no selectivos, tales como glicoles o éteres de glicol formados mediante la apertura de anillos del producto epóxido o producto secundario alcano mediante la hidrogenación de las olefinas. La patente US nº 6.008.388 enseña que la selectividad para el procedimiento de epoxidación directa de olefinas resulta potenciado mediante la adición de un compuesto de nitrógeno, tal como hidróxido amónico, a la mezcla de reacción. La patente US nº 6.399.794 enseña que la utilización de modificaciones de bicarbonato amónico reduce la producción de productos secundarios de anillos abiertos. La patente US nº 6.005.123 enseña la utilización de modificadores con fósforo, azufre, selenio o arsénico, tales como trifenilfosfina o benzotiofeno para reducir la producción de propano. La patente US nº 7.026.492 da a conocer que la presencia de modificador monóxido de carbono, metilacetileno y/o propadieno proporciona significativamente menos producto secundario alcano. Además, la solicitud de patente US copendiente nº de serie 11/489.086 da a conocer la utilización de una zeolita de titanio o vanadio que contiene paladio modificado con plomo reduce la formación de producto secundario alcano.

50 Al igual que en cualquier procedimiento químico, resulta deseable alcanzar mejoras adicionales de los métodos y catalizadores de epoxidación. Los presentes inventores han descubierto un nuevo catalizador y su utilización en la epoxidación de olefinas.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

55 La invención es una mezcla de catalizadores que comprende una zeolita de titanio o de vanadio y un catalizador soportado que comprende un metal noble, bismuto y un portador. La mezcla de catalizadores resulta útil en las reacciones de epoxidación de olefinas. De esta manera, la invención incluye un procedimiento de epoxidación de olefinas que comprende reaccionar una olefina, hidrógeno y oxígeno en presencia de la mezcla de catalizadores. Este procedimiento inesperadamente proporciona una cantidad significativamente reducida de producto secundario alcano formado por la hidrogenación de las olefinas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

65 La mezcla de catalizadores de la invención comprende: (1) una zeolita de titanio o de vanadio, y (2) un catalizador soportado. Las zeolitas de titanio o de vanadio comprenden la clase de sustancias zeolíticas en la que los átomos de titanio o de vanadio se sustituyen por una parte de los átomos de silicio de la red de un tamiz molecular. Dichas

sustancias, y su producción, son bien conocidas de la técnica. Ver, por ejemplo, las patentes US nº 4.410.501 y nº 4.666.692.

Las zeolitas de titanio o de vanadio adecuados son aquellos materiales cristalinos que presentan una estructura porosa de tamiz molecular con átomos de titanio o de vanadio sustituidos en la red. La elección de la zeolita de titanio o de vanadio utilizada dependerá de varios factores, entre ellos el tamaño y la forma de la olefina que debe epoxidizarse. Por ejemplo, resulta preferente utilizar una zeolita de titanio o de vanadio de poro relativamente pequeño, tal como un silicalito de titanio, en el caso de que la olefina sea una olefina alifática inferior, tal como etileno, propileno ó 1-buteno. En el caso de que la olefina sea propileno, resulta especialmente ventajosa la utilización de un silicalito de titanio TS-1. Para una olefina voluminosa tal como ciclohexeno, puede resultar preferente una zeolita de titanio o de vanadio de poro más grande, tal como una zeolita que presente una estructura isomorfa respecto a la zeolita beta.

Entre las zeolitas de titanio o de vanadio particularmente preferentes se incluyen la clase de tamices molecular comúnmente denominadas silicalitos de titanio, particularmente "TS-1" (que presentan una topología MFI análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-5), "TS-2" (que presentan una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-11), "TS-3" (tal como las descritas en la patente belga nº 1.001.038) y Ti-MWW (que presenta una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato MWW). Los tamices moleculares que contienen titanio que presentan estructuras de red isomorfas respecto a la zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, SBA-15, TUD, HMS y MCM-41 también resultan adecuadas para su utilización. Las zeolitas de titanio preferentemente no contienen elementos diferentes del titanio, silicio y oxígeno en la estructura reticulada, aunque pueden encontrarse presentes cantidades pequeñas de boro, hierro, aluminio, sodio, potasio, cobre y similares.

Las zeolitas de titanio preferentes generalmente presentan una composición correspondiente a la fórmula empírica siguiente: $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, en la que x se encuentra comprendido entre 0,0001 y 0,5000. Más preferentemente, el valor de x es de entre 0,01 y 0,125. La proporción molar de Si:Ti en la malla reticulada de la zeolita ventajosamente es de entre 9,5:1 y 99:1 (más preferentemente de entre 9,5:1 y 60:1). La utilización de zeolitas relativamente ricas en titanio también puede resultar deseable.

La mezcla de catalizadores de la invención comprende además un catalizador soportado que comprende un metal noble, bismuto y un portador. El portador preferentemente es un material poroso. Los portadores son bien conocidos de la técnica. Por ejemplo, el portador puede ser óxidos inorgánicos, arcillas, carbono y resinas de polímero orgánico. Entre los óxidos inorgánicos preferentes se incluyen los óxidos de elementos del grupo 2, 3, 4, 5, 6, 13 ó 14. Entre los portadores de óxido inorgánico particularmente preferentes se incluyen sílice, alúmina, sílico-alúminas, titania, circonia, óxidos de niobio, óxidos de tántalo, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, titania-sílice amorfo, circonia-sílice amorfo, niobia-sílice amorfo, y similares. El portador puede ser una zeolita, pero no es una zeolita de titanio o de vanadio. Entre las resinas de polímero orgánico preferentes se incluyen poliestireno, copolímeros de estireno-divinilbenceno, polietileniminas entrecruzadas y polibencimidazol. Entre los portadores adecuados también se incluyen resinas de polímero orgánico injertadas en portadores de óxido inorgánico, tales como polietilenimina-sílice. Entre los portadores preferentes también se incluye el carbono. Entre los portadores particularmente preferentes se incluyen carbono, sílice, sílice-alúminas, circonia, niobia y titania (en particular dióxido de titanio anatasa).

Preferentemente, el portador presenta un área superficial comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 700 m²/g, más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 m²/g. Preferentemente, el volumen de poro del portador se encuentra comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 4,0 mUg, más preferentemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3,5 mUg, y más preferentemente entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 3,0 mUg. Preferentemente, el tamaño de partícula medio del portador se encuentra comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 mm y aproximadamente 0,5 pulgadas, más preferentemente entre aproximadamente 1 mm y aproximadamente 0,25 pulgadas, y más preferentemente entre aproximadamente 10 mm y aproximadamente 1,16 pulgadas. El tamaño de partícula preferente depende del tipo de reactor que se utilice, por ejemplo, los tamaños de partícula grandes resultan preferentes para una reacción en lecho fijo. El diámetro de poro medio típicamente se encuentra comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1.000 Å, preferentemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 500 Å, y más preferentemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 350 Å.

El catalizador soportador también contiene un metal noble y bismuto. Aunque puede utilizarse cualquiera de los metales nobles (es decir, oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio), solos o en combinación, resultan particularmente deseables, paladio, platino, oro, una combinación de paladio/platino o una combinación de paladio/oro. El paladio es el más preferente.

Típicamente, la cantidad de metal noble presente en el catalizador soportado se encontrará comprendida en el intervalo de entre 0,01 y 10 por ciento en peso, preferentemente entre 0,01 y 4 por ciento en peso. No existen restricciones particulares respecto a la elección de compuesto o complejo de metal noble utilizado como fuente del metal noble en el catalizador soportado. Por ejemplo, entre los compuestos adecuados se incluyen los nitratos,

sulfatos, haluros (por ejemplo cloruros, bromuros), carboxilatos (por ejemplo acetatos), óxidos y complejos de amina del metal noble.

- De manera similar, el estado de oxidación del metal noble no se considera crucial. El metal noble puede encontrarse en un estado de oxidación de entre 0 y +4 ó cualquier combinación de estos estados de oxidación. Para conseguir el estado de oxidación o combinación de estados de oxidación deseado, el compuesto de metal noble, tras su introducción en el catalizador soportado, puede prerreducirse total o parcialmente. Sin embargo, puede alcanzarse un rendimiento catalítico satisfactorio sin ninguna prerreducción.
- El catalizador soportado de la invención también contiene bismuto. La cantidad típica de bismuto presente en el catalizador soportado se encontrará comprendida en el intervalo de entre 0,001 y 5 por ciento en peso, preferentemente entre 0,01 y 2 por ciento en peso. Preferentemente, la proporción en peso de metal noble a bismuto en el catalizador se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,1 y 10. Aunque la elección de compuesto de bismuto utilizado como la fuente de bismuto en el catalizador soportado no resulta crítica, entre los compuestos adecuados se incluyen los carboxilatos de bismuto (por ejemplo el acetato y el citrato), los haluros (por ejemplo los cloruros, los bromuros y los yoduros), los oxihaluros (por ejemplo el oxiclورو), los carbonatos, los nitratos, los fosfatos, los óxidos y los sulfuros. El bismuto puede añadirse al portador antes, durante o después de la adición del metal noble.
- Puede utilizarse cualquier método adecuado para la incorporación del metal noble y el bismuto en el catalizador soportado. Por ejemplo, el metal noble y el bismuto pueden soportarse sobre el portador mediante impregnación, intercambio iónico o técnicas de humedad incipiente. Por ejemplo, el metal noble puede soportarse sobre la zeolita o el portador mediante impregnación o mediante intercambio iónico con, por ejemplo, tetraamina-cloruro de paladio. El orden de adición de metal noble y bismuto al portador no se considera crítico. Sin embargo, resulta preferente añadir el compuesto de bismuto al mismo tiempo que se introduce el metal noble.
- Tras la incorporación del metal noble y el bismuto, se recupera el catalizador soportado. Entre los métodos de recuperación del catalizador soportado adecuados se incluyen la filtración y el lavado, la evaporación giratoria y similares. El catalizador soportado típicamente se seca previamente a la utilización en la epoxidación. La temperatura de secado preferentemente es de entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 200°C. El catalizador soportado puede comprender además un ligante o similar y puede moldearse, secarse por pulverización o extrusionarse en cualquier forma deseada previamente a la utilización en la epoxidación.
- Tras la formación del catalizador soportado, éste opcionalmente puede tratarse térmicamente en un gas, tal como nitrógeno, helio, al vacío, hidrógeno, oxígeno, aire, o similar. La temperatura del tratamiento térmico típicamente es de entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 800°C. Resulta preferente tratar térmicamente el catalizador soportado en presencia de un gas que contiene oxígeno a una temperatura de entre aproximadamente 200°C y 700°C, y opcionalmente reducir el catalizador soportado en presencia de un gas que contiene hidrógeno a una temperatura de entre aproximadamente 20°C y 600°C.
- En el procedimiento de epoxidación de la invención, la zeolita de titanio o de vanadio y el catalizador soportado puede utilizarse en forma de una mezcla de polvos o de una mezcla de pellets. Además, la zeolita de titanio o de vanadio y el catalizador soportado también pueden peletizarse o extrusionarse conjuntamente antes de la utilización en la epoxidación. En el caso de que se peleticen o extrusionen conjuntamente, la mezcla de catalizadores puede comprender además un ligante o similar y puede moldearse, secarse por pulverización o extrusionarse en cualquier forma deseada previamente a la utilización en la epoxidación. La proporción en peso de zeolita de titanio o de vanadio: catalizador soportado no resulta particularmente crítica. Sin embargo, una proporción de zeolita de titanio o de vanadio: catalizador soportado de 0,01 a 100 (gramos de zeolita de titanio o de vanadio por gramo de catalizador soportado) resulta preferente, resultando más preferente una proporción de entre 1 y 20, y resultando todavía más preferente una proporción de entre 5 y 15.
- El procedimiento de epoxidación de la invención comprende poner en contacto una olefina, oxígeno e hidrógeno en presencia de la mezcla de catalizadores. Entre las olefinas adecuadas se incluyen cualesquiera olefinas que presenten por lo menos un doble enlace carbono-carbono, y generalmente entre 2 y 60 átomos de carbono. Preferentemente, la olefina es un alqueno acíclico de entre 2 y 30 átomos de carbono; el procedimiento de la invención resulta particularmente adecuado para epoxidar las olefinas C₂-C₆. Puede encontrarse presente más de un doble enlace, tal como en un dieno o trieno, por ejemplo. La olefina puede ser un hidrocarburo (es decir, contener únicamente átomos de carbono y de hidrógeno) o puede contener grupos funcionales, tales como grupos haluro, carboxilo, hidroxilo, éter, carbonilo, ciano o nitro, o similares. El procedimiento de la invención resulta especialmente útil para convertir propileno en óxido de propileno.
- El oxígeno y el hidrógeno también resultan necesarios para el procedimiento de epoxidación. Aunque resultan adecuadas cualesquiera fuentes de oxígeno e hidrógeno, resultan preferentes el oxígeno molecular y el hidrógeno molecular.
- La epoxidación según la invención se lleva a cabo a una temperatura efectiva para conseguir la epoxidación deseada de las olefinas, preferentemente a temperaturas comprendidas en el intervalo de entre 0°C y 250°C, más

preferentemente de entre 20°C y 100°C. La proporción molar de hidrógeno a oxígeno habitualmente puede modificarse en el intervalo de $H_2:O_2$ de 1:10 a 5:1, y es especialmente favorable una proporción de entre 1:5 y 2:1. La proporción molar de oxígeno a olefina habitualmente es de entre 2:1 y 1:20, y preferentemente de entre 1:1 y 1:10. También puede utilizarse un gas portador en el procedimiento de epoxidación. Como gas portador puede utilizarse cualquier gas inerte deseado. La proporción molar de olefina a gas portador habitualmente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 100:1 y 1:10, y especialmente en el intervalo de entre 20:1 y 1:10.

Como portador gas inerte, resultan adecuados gases nobles tales como el helio, el neón y el argón, además del nitrógeno y el dióxido de carbono. También resultan adecuados hidrocarburos saturados con 1 a 8, especialmente 1 a 6, y preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metano, etano, propano y n-butano. El nitrógeno y los hidrocarburos C_1 - C_4 saturados son los gases portadores inertes preferentes. También pueden utilizarse mezclas de los gases portadores inertes listados.

Específicamente en la epoxidación del propileno, el propano puede suministrarse de manera que, en presencia de un exceso apropiado de gas portador, los límites explosivos de mezclas de propileno, propano, hidrógeno y oxígeno se eviten con seguridad y, de esta manera, no se forme ninguna mezcla explosiva en el reactor o en las líneas de alimentación y descarga.

La cantidad de catalizador utilizada puede determinarse a partir de la proporción molar entre el titanio contenido en la zeolita de titanio y la olefina que se suministra por unidad de tiempo. Típicamente se encuentra presente suficiente catalizador para proporcionar una proporción molar de alimentación por hora de titanio/olefina de entre 0,0001 y 0,1.

Dependiendo de la olefina que debe hacerse reaccionar, la epoxidación según la invención puede llevarse a cabo en la fase líquida, en la fase gaseosa o en la fase supercrítica. En el caso de que se utilice un medio de reacción líquido, la mezcla de catalizadores preferentemente se encuentra en forma de una suspensión o de un lecho fijo. El procedimiento puede llevarse a cabo utilizando un modo de funcionamiento por flujo continuo, por semilotes o por lotes.

En el caso de que se lleve a cabo epoxidación en la fase líquida (o supercrítica o subcrítica), resulta ventajoso trabajar a una presión de entre 1 y 100 bar y en presencia de uno o más solventes. Entre los solventes adecuados se incluye cualquier compuesto químico que sea líquido bajo las condiciones de reacción, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, hidrocarburos oxigenados tales como alcoholes, éteres, ésteres y cetonas, hidrocarburos aromáticos y alifáticos tales como tolueno y hexano, nitrilos tales como acetonitrilo, CO_2 líquido (en el estado supercrítico o subcrítico) y agua. Entre los solventes preferentes se incluyen agua, CO_2 líquido e hidrocarburos oxigenados tales como alcoholes, éteres, ésteres, cetonas y similares. Entre los solventes oxigenados preferentes se incluyen alcoholes C_1 - C_4 alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, o mezclas de los mismos, y agua. Pueden utilizarse alcoholes fluorados. Resulta particularmente preferible utilizar mezclas de los alcoholes citados con agua.

En el caso de que la epoxidación se lleve a cabo en la fase líquida (o supercrítica), resulta ventajoso utilizar un tampón. El tampón típicamente se añade al solvente para formar una solución tampón. La solución tampón se utiliza en la reacción para inhibir la formación de glicoles o glicol-éteres durante la epoxidación. Los tampones son bien conocidos de la técnica.

Entre los tampones que resultan útiles en la presente invención se incluyen cualesquiera sales adecuadas de oxiácidos, la naturaleza y proporciones en la mezcla de los cuales son tales que el pH de sus soluciones puede encontrarse comprendido entre 3 y 11, preferentemente entre 4 y 9, y más preferentemente entre 5 y 8. Las sales adecuadas de los oxiácidos contienen un anión y un catión. La parte anión de la sal puede incluir aniones tales como fosfato, sulfato, carbonato, bicarbonato, carboxilatos (por ejemplo acetato, ftalato y similares), citrato, borato, hidróxido, silicato, aluminosilicato, o similares. La parte catión de la sal puede incluir cationes tales como amonio, alquilamonios (por ejemplo tetraalquilamonios, piridinius, y similares), metales alcalinos, metales alcalinotérreos, o similares. Entre los ejemplos de catión se incluyen los cationes NH_4 , NBu_4 , NMe_4 , Li, Na, K, Cs, Mg y Ca. Entre los tampones más preferentes se incluyen los tampones fosfato de metal alcalino y fosfato amónico. Los tampones preferentemente pueden contener una combinación de más de una sal adecuada. Típicamente, la concentración de tampón en el solvente es de entre aproximadamente 0,0001 M y aproximadamente 1 M, preferentemente de entre aproximadamente 0,001 M y aproximadamente 0,3 M. El tampón útil en la presente invención también puede incluir la adición de gas amonio al sistema de reacción.

Los ejemplos siguientes meramente ilustran la invención. El experto en la materia reconocerá muchas variaciones que se encuentran comprendidas dentro del espíritu de la invención y el alcance según las reivindicaciones.

Ejemplo 1: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pd-Bi/TiO₂, Pd-Bi-Au/TiO₂ y Pd-Au/TiO₂

Catalizador 1A (Pd-Bi/TiO₂):

Se añadió una solución acuosa de tetracloruro de paladio disódico (1,11 g, Pd al 19,7% en peso) a una solución de nitrato de bismuto (0,35 g de $Bi(NO_3)_3$ disueltos en 15 ml de solución 2,56 M de ácido nítrico, 16,6% en volumen de

HNO₃ al 70%). A continuación, se añadió la solución de Pd-Bi mediante humedad incipiente a titania secado mediante pulverización (20 g, tamaño: 30 micrómetros, 40 m²/g, calcinado en aire a 700°C). Los sólidos se calcinaron en aire en un horno de mufla mediante calentamiento a 10°C/min hasta 110°C durante 4 horas y después a 2°C/min hasta 300°C durante 4 horas. A continuación, estos sólidos calcinados se lavaron dos veces con una solución acuosa de bicarbonato sódico (40 ml, que contenía 0,9 g de NaHCO₃), seguido de agua desionizada (40 ml, cinco veces). Los sólidos lavados se secaron al vacío (20 torr) a 50°C durante 16 horas y después se calcinaron en un horno de mufla mediante calentamiento a 10°C/min hasta 110°C durante 4 horas y después a 2°C/min hasta 600°C durante 4 horas. A continuación, se transfirieron los sólidos a un tubo de cuarzo y se trataron con hidrógeno al 4% en vol. en flujo de nitrógeno a 100°C durante 1 hora (100 cm³/h), seguido de nitrógeno durante 30 minutos bajo enfriamiento de 100°C a 30°C para producir Catalizador 1A. El Catalizador 1A contenía Pd al 0,94% en peso, Bi al 0,64% en peso, Ti al 58% en peso y menos de 100 ppm de Na.

Catalizador 1B (Pd-Bi-Au/TiO₂):

Se añadió una solución acuosa de tetracloruro de paladio disódico (1,33 g, Pd al 19,7% en peso) a una solución acuosa de tetracloroaurato sódico (0,83 g de Au al 19,8% en peso) a una solución de nitrato de bismuto (0,81 g de Bi(NO₃)₃ disueltos en 18 ml de solución 2,56 M de ácido nítrico, 16,6% en volumen de HNO₃ al 70%). A continuación, se añadió la solución de Pd-Bi-Au mediante humedad incipiente a titania secado mediante pulverización (25 g, tamaño: 30 micrómetros, 40 m²/g, calcinado en aire a 700°C). Los sólidos se calcinaron en aire en un horno de mufla mediante calentamiento a 10°C/min hasta 110°C durante 4 horas y después a 2°C/min hasta 300°C durante 4 horas. A continuación, estos sólidos calcinados se lavaron dos veces con una solución acuosa de bicarbonato sódico (50 ml, que contenía 1,13 g de NaHCO₃), seguido de agua desionizada (40 ml, cinco veces). Los sólidos lavados se secaron al vacío (20 torr) a 50°C durante 16 horas y después se calcinaron en un horno de mufla mediante calentamiento a 10°C/min hasta 110°C durante 4 horas y después a 2°C/min hasta 600°C durante 4 horas. A continuación, se transfirieron los sólidos a un tubo de cuarzo y se trataron con hidrógeno al 4% en vol. en flujo de nitrógeno a 100°C durante 1 hora (100 cm³/h), seguido de nitrógeno durante 30 minutos bajo enfriamiento de 100°C a 30°C para producir Catalizador 1B. El Catalizador 1B contenía Pd al 0,8% en peso, Au al 0,6% en peso, Bi al 0,64% en peso y Ti al 58% en peso.

Catalizador comparativo 1C (Pd-Au/TiO₂):

Se añadieron tetracloroaurato sódico acuoso (16,54 g, Au al 19,9% en peso) y tetracloropaladato disódico acuoso (27,86 g, Pd al 19,74% en peso) a 1,2 l de agua desionizada bajo agitación circular en un matraz de fondo redondo. A esta solución se añadió bicarbonato sódico (12,5 g) en forma de unos polvos, seguido de TiO₂ secado mediante pulverización (500 g, tamaño medio: 35 micrómetros, 43 m²/g, calcinado al aire a 700°C). El pH de la suspensión se ajustó a 7,3 mediante la adición de porciones sólidas de bicarbonato sódico (se requirieron aproximadamente 100 g) y la suspensión de reacción se agitó mediante rotación del matraz a 25 rpm en un ángulo de 45 grados durante 18 horas a 23°C. A continuación, se filtraron los sólidos, se lavaron una vez con agua desionizada (1,2 l) y se calcinaron al aire en un horno de mufla mediante calentamiento a 10°C/min hasta 110°C durante 4 horas y después a 2°C/min a 300°C durante 4 horas. Estos sólidos calcinados seguidamente se lavaron con agua desionizada (1,2 l) ocho veces. Los sólidos lavados se calcinaron en un horno de mufla mediante calentamiento a 10°C/min hasta 110°C durante 4 horas y después a 2°C/min hasta 600°C durante 4 horas. A continuación, se transfirieron los sólidos a un tubo de cuarzo y se trataron con hidrógeno al 4% en vol. en flujo de nitrógeno a 100°C durante 1 hora (100 cm³/h), seguido de nitrógeno durante 30 minutos bajo enfriamiento de 100°C a 30°C para producir el Catalizador comparativo 1B. El Catalizador comparativo 1B contenía Pd al 1% en peso, Au al 0,6% en peso, Ti al 58% en peso y menos de 20 ppm de Cl.

Ejemplo 2: REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

Se cargó un reactor de acero inoxidable de 300 cm³ con el catalizador de metal noble soportado (0,07 g de 1A, 1B ó 1C), polvos de TS-1 (0,63 g), metanol (~100 g) y una solución tampón (13 g de solución acuosa 0,1 M de fosfato amónico, pH 6). A continuación, se cargó el reactor a 300 psig con una alimentación consistente de 2% de hidrógeno, 4% de oxígeno, 5% de propileno, 0,5% de metano y nitrógeno hasta el total (% en volumen) para operaciones que utilizaron una proporción O₂:H₂ de 2:1 ó una alimentación consistente de 4% de hidrógeno, 4% de oxígeno, 5% de propileno, 0,5% de metano y nitrógeno hasta el total (% en volumen) para las operaciones que utilizaron una proporción O₂:H₂ de 1:1. Se mantuvo la presión en el reactor a 300 psi mediante un regulador de contrapresión, pasando los gases de alimentación continuamente por el reactor a 1.600 cm³/min (medidos a 23°C y a una atmósfera de presión). Con el fin de mantener un nivel constante de solvente en el reactor durante la operación, se pasaron las alimentaciones de oxígeno, nitrógeno y propileno por un recipiente de acero inoxidable de dos litros (saturador) antes del reactor, que contenía 1,5 litros de metanol. Se agitó el reactor a 1.500 rpm. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y el efluente gaseoso se analizó mediante un CG en línea cada hora y el líquido se analizó mediante un CG fuera de línea al final de la operación de 18 horas. Durante la reacción se produjeron óxido de propileno y equivalentes ("EOP"), que incluían óxido de propileno ("OP"), propilenglicol ("PG") y metil-éteres de propilenglicol (MP), además del propano formado por la hidrogenación del propileno. Los resultados de epoxidación (ver la Tabla 1) muestran que el catalizador mixto que comprendía TS-1 y Pd-Bi/TiO₂ o Pd-Au-Bi/TiO₂ mostraba un incremento significativo de selectividad del propileno resultante de la menor producción de propano en comparación con las mezclas de TS-1 y Pd-Au/TiO₂.

TABLA 1: Resultados de epoxidación

Catalizador	Proporción O ₂ :H ₂	Productividad del catalizador ¹	Selectividad de propileno (%) ²
1A	2	0,45	89
1C*	2	0,39	81
1A	1	0,41	86
1B	1	0,62	79
1C*	1	0,7	68
¹ Productividad = gramos de EOP producido/gramo de catalizador por hora. ² Selectividad de propileno = 100 -(moles de propano/(moles de EOP + moles de propano))* 100. *Ejemplo comparativo.			

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir un epóxido, que comprende hacer reaccionar una olefina, hidrógeno y oxígeno en presencia de una zeolita de titanio o de vanadio y un catalizador soportado que comprende un metal noble, bismuto y un portador.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la zeolita de titanio o de vanadio es un silicalito de titanio.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la zeolita de titanio es TS-1.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador soportado contiene 0,01 a 10 por ciento en peso del metal noble y 0,001 a 5 por ciento en peso de bismuto.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal noble es paladio.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el portador se selecciona de entre el grupo que consiste de carbono, titania, circonia, niobia, sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de tántalo, óxido de molibdeno, óxido de tungsteno, titania-sílice, circonia-sílice, niobia-sílice, y mezclas de los mismos.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la olefina es una olefina C₂-C₆.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente seleccionado de entre el grupo que consiste de alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, nitrilos, agua, CO₂ líquido y mezclas de los mismos.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de un tampón.
10. Procedimiento para producir óxido de propileno según la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar propileno, hidrógeno y oxígeno en un solvente en presencia de una zeolita de titanio y un catalizador soportado que comprende paladio, bismuto y un portador.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la zeolita de titanio o es un silicalito de titanio.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el catalizador soportado contiene 0,01 a 10 por ciento en peso de paladio y 0,001 a 5 por ciento en peso de bismuto.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el portador se selecciona de entre el grupo que consiste de carbono, titania, circonia, niobia, sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de tántalo, óxido de molibdeno, óxido de tungsteno, titania-sílice, circonia-sílice, niobia-sílice, y mezclas de los mismos.