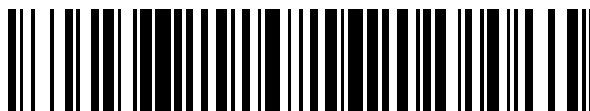


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 142**

51 Int. Cl.:

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2009 E 09756868 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2376466**

54 Título: **Procedimiento de epoxidación directa, mediante la utilización de un catalizador mejorado**

30 Prioridad:

18.12.2008 US 317012

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2014

73 Titular/es:

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

**Two Greenville Crossing 4001 Kennett Pike, Suite
220
Greenville, DE 19807, US**

72 Inventor/es:

GREY, ROGER, A.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 483 142 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

5 Procedimiento de epoxidación directa, mediante la utilización de un catalizador mejorado

SECTOR DE LA INVENCION

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

ANTECEDENTES Y TRASFONDO DE LA INVENCION

15 Se han desarrollado diferentes procedimientos para la preparación de epóxidos. De una forma general, los epóxidos, se forman a partir de la reacción de una olefina con agente oxidante, en presencia de un catalizador. El óxido de etileno, se produce, de una forma comercial mediante la reacción de etileno con oxígeno, sobre un catalizador de plata. El óxido de propileno, se produce, de una forma comercial, procediendo a hacer reaccionar propileno, con un agente oxidante de hidroperóxido, tal como el consistente en el hidroperóxido de etilbenceno o en el hidroperóxido de tert.-butilo. Este procedimiento, se lleva a cabo en presencia de un catalizador de molibdeno solubilizado; véase, a dicho efecto, el documento de patente estadounidense U S nº 3.351.635 ó un catalizador heterogéneo de titania o de sílice; véase a dicho efecto, el documento de patente estadounidense U S nº 4.367.342.

20 Aparte del oxígeno y de los hidroperóxidos de alquilo, el peróxido de hidrógeno, es también un agente oxidante de utilidad, para la formación de epóxidos. Las patentes estadounidenses U S nº 4.833.260, U S nº 4.859.785, y U S 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 Un gran número de investigaciones que se están llevando a cabo, en la actualidad, están dirigidas a la epoxidación directa de olefinas, con oxígeno e hidrógeno. Se cree que, en este proceso, 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 J P 4 – 352 771, da a conocer la formación del óxido de propileno, a partir propileno, oxígeno e hidrógeno, mediante la utilización de un catalizador el cual contiene un metal del grupo VIII, tal como el paladio, sobre un titanosilicato cristalino. Se cree que, el metal del grupo VIII, fomenta la reacción del oxígeno y el hidrógeno, para formar un agente oxidante in situ de peróxido de hidrógeno. El documento de patente estadounidense U S nº 6.498.259, describe una mezcla de catalizadores de una zeolita de titanio y un complejo de paladio soportado, en donde, el paladio, se encuentra soportado sobre carbono, sílice – alúmina, titania, zirconio, y niobia. Otros ejemplos de epoxidación directa, incluyen al oro soportado sobre titanosilicatos; véase, por ejemplo, el documento de prioridad PCT de la solicitud de patente internacional WO 98 / 00 413.

30 Una desventaja de los catalizadores de epoxidación directa que se han descrito, reside en el hecho de que, éstos, son propensos a producir productos secundarios o subproductos no selectivos, tales como los consistentes en los glicoles y los éteres de glicoles, formados mediante la apertura de anillo del producto de epóxido o el subproducto de alcano, que se forman mediante la hidrogenación de la olefina. El documento de patente estadounidense U S nº 6.008.388, enseña que, la selectividad, para el procedimiento directo de epoxidación de olefinas, se mejora, mediante la adición de un compuesto de nitrógeno, tal como el consistente en el hidróxido amónico, a la mezcla de reacción. El documento de patente estadounidense U S nº 6.399.794, enseña el uso de modificantes de bicarbonato amónico, para que disminuya la producción de subproductos formados por la apertura del anillo.

35 El documento de patente estadounidense U S nº 6.005.123, enseña el uso de modificantes, de fósforo, de azufre, de selenio o de arsénico, tales como los consistentes en la trifenilfosfina o el benzotiofeno, para hacer disminuir la producción de propano. El documento de patente estadounidense U S nº 7.026.492, da a conocer el hecho de que, la presencia de un modificante de monóxido de carbono, de metilacetileno, y / o de propadieno, proporciona un subproducto de alcano, significativamente reducida. La publicación de la solicitud de patente estadounidense U S nº 2008 / 0 021 230, da a conocer el hecho de que, el uso de una zeolita de titanio o de vanadio, con contenido de paladio y modificada con plomo, reduce la formación de subproducto de alcano. De una forma adicional, el documento de solicitud de patente estadounidense co-pendiente, con el nº de serie U S nº 11 / 977.360, enseña el hecho de que, el uso de un catalizador que comprenda zeolita de titanio o de vanadio, un metal noble, plomo, y bismuto, reduce, también, la formación de subproductos de alcano.

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

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención, es un catalizador soportado, el cual comprende un metal noble, plomo, y un portador o soporte, el cual se ha tratado mediante el contacto con ácido nítrico. La invención, comprende, también, una mezcla de catalizadores, la cual comprende una zeolita de titanio o de vanadio, y el catalizador soportado. La mezcla de catalizadores, es de utilidad en la epoxidación de olefinas. Así, de este modo, la invención, incluye, también, un procedimiento para la epoxidación de olefinas, el cual comprende el hacer reaccionar la olefina, el oxígeno y el hidrógeno, en presencia de la mezcla de catalizadores. Este procedimiento, de una forma sorprendente, proporciona un subproducto de alcano, formado mediante la hidrogenación de la olefina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El catalizador soportado de la presente invención, comprende un metal noble, plomo y un portador o soporte, seleccionado de entre titania, la cual se ha tratado mediante el contacto con ácido nítrico, previamente a la introducción del metal noble y el plomo.

De una forma preferible, el portador o soporte, tiene un área de superficie correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente $1 \text{ m}^2 / \text{g}$, hasta aproximadamente $1.000 \text{ m}^2 / \text{g}$, siendo dicha área de superficie, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente $10 \text{ m}^2 / \text{g}$, hasta aproximadamente $500 \text{ m}^2 / \text{g}$. De una forma preferible, el volumen de poros del portador o soporte, es el correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente $0,1 \text{ ml} / \text{g}$, hasta aproximadamente $4,0 \text{ ml} / \text{g}$, siendo dicho volumen de poros, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente $0,5 \text{ ml} / \text{g}$, hasta aproximadamente $3,5 \text{ ml} / \text{g}$, y de una forma mayormente preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente $0,8 \text{ ml} / \text{g}$, hasta aproximadamente $3,0 \text{ ml} / \text{g}$. De una forma preferible, el tamaño medio de partícula del portador o soporte, es el correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$, hasta aproximadamente $1,4 \text{ cm}$, siendo dicho tamaño de partícula, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente $1 \mu\text{m}$, hasta aproximadamente $0,7 \text{ cm}$, y de una forma mayormente preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente $10 \mu\text{m}$, hasta aproximadamente $0,2 \text{ cm}$. El tamaño de partícula preferido, depende del tipo de reactor que se utilice, prefiriéndose, por ejemplo, unos mayores tamaños de partícula, para una reacción de lecho fijo. El diámetro medio de los poros, de una forma típica, es el correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los aproximadamente 10 \AA , hasta los aproximadamente 1.000 \AA , siendo dicho tamaño medio de partículas, de una forma preferible, el correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los aproximadamente 20 \AA , hasta los aproximadamente 500 \AA , y de una forma preferible, de un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los aproximadamente 50 \AA , hasta los aproximadamente 350 \AA .

El catalizador soportado, contiene, así mismo, también, un metal noble, y plomo. Si bien puede utilizarse cualquiera de los metales nobles (a saber, el oro, la plata, el platino, el paladio, el iridio, el rutenio, el osmio) bien ya sea solo 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 preferido.

De una forma típica, la cantidad de metal noble presente en el catalizador soportado, será la correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que va desde un $0,01 \%$, en peso, hasta un 20% , en peso, siendo dicho rango, de una forma preferible, el correspondiente a unos valores comprendidos dentro de unos márgenes que va desde un $0,1 \%$, en peso, hasta un 10% , en peso. La forma mediante la cual el metal noble se incorpora en el catalizador soportado, no se considera como siendo particularmente crítica. Así, por ejemplo, un compuesto de metal noble (como, por ejemplo, en consistente en dinitrato de paladio), puede incorporarse sobre el soporte, mediante impregnación, mediante absorción, mediante intercambio de iones, mediante precipitación, o por el estilo.

No existen restricciones particulares, en cuanto a lo referente a la elección de compuesto o complejo de metal noble que se utilice como fuente de metal noble, en el catalizador soportado. Así, por ejemplo, los compuestos que son apropiados, incluyen a los nitratos, los sulfatos, los haluros (como, por ejemplo, los cloruros, los bromuros), los carboxilatos (como por ejemplo, el acetato), los óxidos, y los complejos de amina del metal noble.

De una forma similar, el estado de oxidación del metal noble, no se considera como crítico. En el caso del paladio, por ejemplo, el paladio, puede encontrarse en un estado de oxidación, en algún lugar, correspondiente a un valor que va desde 0 hasta +4, o en cualquier combinación de tales tipos de estados. Con objeto de lograr el deseado estado de oxidación, o combinación de estados de oxidación, después de que el compuesto de metal noble se haya introducido en el catalizador soportado, éste, puede pre-reducirse completamente o pre-reducirse parcialmente. De una forma satisfactoria, las prestaciones catalíticas, pueden no obstante obtenerse si ninguna pre-reducción.

El catalizador soportado de la presente invención, también contiene plomo. La cantidad típica del plomo que se encuentra presente en el catalizador soportado, será la correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde aprox. un $0,01 \%$, en peso, hasta aprox. un 10% , en peso, siendo ésta, de una

forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0,01 %, en peso, hasta un 2 %, en peso. Los compuestos de plomo apropiados, que se utilizan en la presente invención, como la fuente de plomo, en el catalizador soportado, incluyen a los nitratos de plomo, los carboxilatos de plomo (como, por ejemplo, el acetato), los haluros de plomo (como, por ejemplo, los cloruros, bromuros y yoduros, de plomo), los cianuros de plomo y los sulfuros de plomo. Se prefieren, de una forma particular, los nitratos y los carboxilatos de plomo. Los nitratos de plomo, son los que se prefieren mayormente. El plomo, puede añadirse al portador o soporte, antes de la adición del metal noble, durante la adición del metal noble, o después de la adición del metal noble. Para la incorporación del plomo al interior del catalizador soportado, puede utilizarse cualquier procedimiento que sea apropiado. Tal y como sucede en la adición del metal noble, el plomo, puede soportarse sobre el soporte, mediante impregnación (como, por ejemplo, mediante humectación incipiente), mediante absorción, mediante intercambio de iones, mediante deposición – precipitación, o mediante otros procedimientos de incorporación.

El soporte, se trata mediante el contacto con ácido nítrico. El ácido nítrico, de una forma preferible, es una solución acuosa, la cual contiene una cantidad de ácido nítrico, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 1 % hasta un 70 %, en peso. La puesta en contacto, puede llevarse a cabo, bien ya sea de un modo a base de lotes (modo discontinuo) o de un modo continuo, de una forma preferible, en un modo a base de lotes (modo discontinuo). La temperatura de contacto, no es crítica, pero se prefieren unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 15 °C hasta los 60 °C. El transcurso de tiempo que se requiere para el contacto, no es crítico, pero, de una forma típica, éste será el correspondiente a transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van desde las 0,1 horas hasta las 24 horas.

El portador o soporte, puede ponerse en contacto con el ácido nítrico, en una variedad de formas. El tratamiento con el ácido nítrico, se lleva a cabo previamente a la adición de los compuestos de metal noble y de plomo.

Después del tratamiento con ácido nítrico, y de la incorporación de metal noble y de plomo, se recupera el catalizador soportado. Los procedimientos apropiados para la recuperación del catalizador, incluyen al procedimiento de filtrado y lavado, al procedimiento de evaporación rotativa, y por el estilo. De una forma preferible, el catalizador soportado, se seca a una temperatura correspondiente a un valor superior a los 50 °C, 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 los aprox. 50 °C, hasta los aprox. 700 °C, siendo ésta, de una forma más preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los aprox. 250 °C hasta los aprox. 450 °C. El catalizador soportado, puede tratarse, de una forma opcional, mediante un tratamiento térmico, en un gas, tal como el consistente en el nitrógeno, el helio, el vacío, el hidrógeno, el oxígeno, el aire, y por el estilo. La temperatura del tratamiento térmico, de una forma típica, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los aprox. 50 °C, hasta los aprox. 700 °C. Es preferible, el hecho de tratar térmicamente el catalizador soportado, en presencia de un gas con contenido en oxígeno, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los aprox. 400 °C, hasta los aprox. 650 °C y, de una forma opcional, reducir el catalizador soportado, en presencia de un gas con contenido en hidrógeno, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los aprox. 50 °C, hasta los aprox. 300 °C.

El catalizador soportado, puede comprender, de una forma adicional, un ligante, o por el estilo, y puede moldearse, proyectarse mediante pulverización (spray), conformarse, o extrusionarse, en cualquier forma deseada, previamente a su uso en la epoxidación.

La mezcla de catalizadores de la presente invención, comprende el catalizador soportado y una zeolita de titanio o de vanadio. Las zeolitas de titanio o de vanadio, comprenden la clase de sustancias zeolíticas, en donde, los átomos de titanio y de vanadio, se sustituyen, para una porción de los átomos de silicio, en la estructura de la red de un tamiz molecular. Tales tipos de sustancias, y su producción, se conocen bien, en el arte especializado de la técnica. Véanse, por ejemplo, los documentos de patente estadounidense U S nº 4.410.501 y U S nº 4.666.692.

Las zeolitas de titanio o de vanadio que son apropiadas, son las correspondientes a aquéllos materiales cristalinos, los cuales tienen una estructura de tamiz molecular poroso, con átomos de titanio o de vanadio, sustituidos en la estructura. La elección de la zeolita de titanio o de vanadio a emplear, dependerá de un gran número de factores, incluyendo el tamaño y la forma de la olefina a ser epoxidada.

Se prefieren, de una forma particular, las zeolitas de titanio o de vanadio, las cuales incluyen la clase de tamices moleculares a las que se les hace referencia, de una forma usual, como silicalitas de titanio, de una forma particular la del tipo "TS-1" (la cual tiene una topología del tipo MFI, análoga a la de las zeolitas de aluminosilicatos del tipo ZSM-5). La del tipo "TS-2" (la cual tiene una topología del tipo MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicatos del tipo Ti-MWW la cual tiene una topología análoga a la de las zeolitas de aluminosilicatos el tipo MWW). Los tamices moleculares los cuales contienen titanio, que tienen unas estructuras de red isomorfas a la zeolita beta, la mordenita, ZSM-48, ZSM-12, SBA-15, TUD, HMS, y MCM-41, son los que se prefieren, para su uso. Se prefieren, de una forma particular, los tipos TS-1 y Ti-MWW. Las zeolitas de titanio, no contienen, de una forma preferible, ningún tipo de elemento que no sea el titanio, el silicio, y el oxígeno, en la estructura de la red, si bien, no obstante, pueden

encontrarse presentes pequeñas cantidades de boro, de hierro, de aluminio de sodio, de potasio, de cobre y por el estilo.

Las zeolitas de titanio que se prefieren, tendrán, de una forma general, una composición correspondiente a la siguiente fórmula empírica: $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$, en donde, x representa un valor situado entre 0,0001 y 0,5000. De una forma más preferible, el valor de x, es el correspondiente a un valor que va desde 0,01 hasta 0,125. El factor de relación molar de Si : Ti, en la estructura de la red de la zeolita, de una forma ventajosa, es 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, de un valor que va desde 9,5 : 1 hasta 60 : 1). El uso de las zeolitas relativamente ricas en titanio, pueden también ser deseables.

El proceso de epoxidación de la presente invención, comprende el proceder a poner en contacto una olefina, oxígeno, e hidrógeno, en presencia de una mezcla de catalizadores, la cual comprende una zeolita de titanio o de vanadio, y un catalizador soportado, el cual comprende un metal noble, plomo y un portador o soporte, seleccionado de entre la titania, que se ha tratado procediendo a ponerlo en contacto con ácido nítrico, previamente a la introducción del metal noble y del plomo. Las olefinas apropiadas, incluyen a cualquier olefina la cual tenga por lo menos un doble enlace de carbono – carbono, y de una forma general, de 2 a 60 átomos de carbono. De una forma preferible, la olefina, es un alqueno acíclico, de 2 a 30 átomos de carbono; el procedimiento de la presente invención, es apropiado, de una forma particular, para la epoxidación de olefinas $\text{C}_2\text{-C}_6$. Puede encontrarse presente más de un doble enlace, tal y como en un dieno y en un trieno, por ejemplo. La olefina, puede ser un hidrocarburo (a saber, que contenga únicamente átomos de carbono y átomos de hidrógeno), o ésta puede contener grupos funcionales, tales como los consistentes en un grupo haluro, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo éter, un grupo ciano o un grupo nitro, o grupos por el estilo. El procedimiento de la presente invención, es especialmente de utilidad, para la conversión del propileno en el óxido de propileno.

El oxígeno y el hidrógeno, se requieren, también, para el procedimiento de opoxidación. Si bien son apropiadas cualesquiera fuentes de oxígeno y de hidrógeno, se prefiere el oxígeno molecular y el hidrógeno molecular.

El procedimiento de epoxidación en concordancia con la presente invención, se lleva a cabo a la temperatura que sea efectiva para conseguir la deseada epoxidación de la olefina, llevándose éste a cabo, de una forma preferible, a un rango de temperaturas correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 0 – 250 °C, siendo dicho rango de temperaturas, de una forma más preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 20 – 100 °C. El factor de relación molar del hidrógeno, con respecto al oxígeno, es el correspondiente a un rango de valores de $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 10$ a 5 : 1, siendo favorable, de una forma especial, un rango de valores de 1 : 5 a 2 : 1.

El factor de relación molar del oxígeno, con respecto a la olefina, es el correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van de 2 : 1 a 1 : 20, siendo éste de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 1 : 1 a 1 : 10. En proceso de epoxidación, puede también utilizarse un gas portador o de soporte de gas. Como gas portador o de soporte, puede utilizarse cualquier gas inerte que se desee. El factor de relación molar de la olefina con respecto al gas portador o de soporte es, de una forma preferible, el correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van de 100: 1 a 1 : 10, siendo éste de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 20 : 1 a 1 : 10.

Como el gas portador o de soporte, son apropiados los gases nobles, tales como los consistentes en el helio, el neón, y el argón, adicionalmente al nitrógeno y al dióxido de carbono. Los hidrocarburos saturados con 1 – 8 átomos de carbono, de una forma especial, con 1 – 6 átomos de carbono y, de una preferible, con 1 – 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, el metano, el etano, el propano y el n-butano, son también apropiados. El nitrógeno y los hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_4$ saturados, son los gases portadores o de soporte, inertes, que se prefieren. Pueden también utilizarse las mezclas de los gases portadores o de soporte que se han mencionado y listado anteriormente, arriba.

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

En dependencia de la olefina que deba hacerse reaccionar, la epoxidación en concordancia con al 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, entonces, la mezcla de catalizadores, de una forma preferible, es en forma de una suspensión o en forma de un lecho fijo. El proceso correspondiente al procedimiento de la invención, puede llevarse a cabo mediante la utilización de bien ya sea un modo de funcionamiento operativo de flujo continuo, o bien ya sea de un modo de funcionamiento operativo a base de semi-lotes (funcionamiento operativo semi-discontinuo), o bien ya sea a base de lotes (funcionamiento completamente discontinuo).

Si el proceso de epoxidación se lleva a cabo en la fase líquida (o en la fase supercrítica o en la fase subcrítica), es entonces ventajoso, el hecho de trabajar a una presión correspondiente a unos valores de 1 – 100 bar, y en presencia de uno o de varios disolventes. Los disolventes apropiados, incluyen a cualesquiera compuestos líquidos, los cuales sean líquidos, bajo las condiciones de reacción del proceso, incluyendo, si bien no de una forma limitativa en cuanto a éstos, a los hidrocarburos oxigenados, tales como los consistentes en los alcoholes, los éteres, los ésteres, y la cetonas, los hidrocarburos alifáticos, tales como los consistentes en el tolueno y el hexano, los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el CO₂ líquido, (bien ya sea en el estado supercrítico o bien ya sea en el estado subcrítico), y el agua. De una forma preferible, los disolventes, incluyen al CO₂ líquido, a los nitrilos, a los alcoholes y a las mezclas de entre éstos, y a las mezclas de entre éstos con el agua. Los nitrilos preferidos, incluyen al acetonitrilo y a otros nitrilos, con una apreciable solubilidad en el agua. Los alcoholes preferidos, incluyen a los alcoholes C₁-C₄ inferiores, alifáticos, tales como los consistentes en el metanol, el etanol, el isopropanol, y el tert.-butanol, y mezclas de entre éstos. Pueden utilizarse los alcoholes fluorados. Es preferible, de una forma particular, el hecho de utilizar mezclas de los citados alcoholes, con agua.

Si el proceso de epoxidación se lleva a cabo en la fase líquida (o bien ya sea en la fase líquida supercrítica, o bien ya sea en la fase líquida subcrítica), es entonces ventajoso, el hecho de utilizar un tampón. El tampón, se añadirá, de una forma típica, al disolvente, con objeto de formar una solución tampón. La solución tampón, se emplea en la reacción, con objeto de inhibir la formación de glicoles, o de éteres de glicoles, durante el proceso de epoxidación. Los tampones, se conocen bien, en el arte especializado de la técnica.

Los tampones que son de utilidad en la presente invención, incluyen a cualesquiera sales de oxiácidos, las cuales sean apropiadas, cuya naturaleza y proporciones, en la mezcla, son tales que, el pH de sus soluciones, pueda ser el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que vayan de 3 a 10, de una forma preferible, comprendido dentro de unos márgenes que vayan de 4 a 9 y, de una forma más preferible, comprendido dentro de unos márgenes que vayan de 5 a 7. Las sales de oxiácidos apropiadas, contienen un anión y un catión. La porción del anión, de la sal, puede incluir a aniones tales como los consistentes en el fosfato, el monohidrógenofosfato, el dihidrógenofosfato, el sulfato, el carbonato, el bicarbonato, los carboxilatos (como, por ejemplo, el acetato, el ftalato, y por el estilo), el citrato, el borato, el hidróxido, el silicato, el aluminosilicato, o por el estilo. La porción de catión de la sal, puede incluir a cationes tales como los consistentes en el amonio, el alquilamonio (como, por ejemplo, el tetraalquilamonio, el piridinio, y por el estilo), los metales alcalinos, los metales alcalino- térreos, o por el estilo. Los ejemplos de éstos, incluyen a los cationes de NH₄, de NBu₄, de NMe₄, de Li, de Na, de K, de Cs, de Mg y de Ca. Los tampones, pueden contener, de una forma preferible, una combinación de más de una sal que sea apropiada. De una forma típica, la concentración del tampón, en el disolvente, es la consistente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de un valor de aprox. 0,0001 M a un valor de aprox. 1 M, de una forma preferible, de un valor de aprox. 0,001 M a un valor de aprox. 0,3 M. El tampón que es de utilidad en la presente invención, puede también incluir la adición de gas de amoníaco, al sistema de reacción.

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

EJEMPLO 1: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd – Pb / TiO₂

Comparativo

Catalizador 1 A : Ácido nítrico, añadido, con Pd y Pb, a TiO₂

Se procede a añadir nitrato de plomo (0,35 g) a una solución de ácido nítrico (5 ml, de HNO₃ 2,56 M – (16,6 % de HNO₃, en volumen), - se diluye de una forma adicional con 10 g de agua destilada; solución total de ácido = 15 g). A esta solución, se le añade una solución acuosa de dinitrato de paladio (1,07 g, 20,65 %, en peso, de Pd), mediante proceso de mezclado. La solución de Pd – Pb en ácido nítrico, se añade, a continuación, mediante una humectación incipiente, a titania secada mediante proyección pulverizada (spray)(20 g, 30 micrómetros de tamaño, 40 m² / g, calcinada en aire, a una temperatura de 700 °C). Se procede a calcinar los sólidos, en aire, en un horno de mufla (de copela), procediendo a calentar, a una temperatura de 110 °C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas (después de un gradiente de aumento de temperatura de 10 °C / minuto) y a continuación, a una temperatura de 300 °C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas (después de un gradiente de aumento de temperatura de 2 °C / minuto). Se procede, a continuación, a calcinar los sólidos, otra vez, en un horno de mufla (de copela), procediendo a calentar, a una temperatura de 110 °C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas (después de un gradiente de aumento de temperatura de 10 °C / minuto) y a continuación, a una temperatura de 600 °C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas (después de un gradiente de aumento de temperatura de 2 °C / minuto). Se procede, a continuación, a transferir los sólidos, a un tubo de cuarzo, y éstos se reducen, con una corriente de hidrógeno en nitrógeno al 4 % en volumen, a una temperatura de 100 °C, durante un transcurso de tiempo de 1 horas (100 cm³ / h), seguido de nitrógeno, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, al mismo tiempo que, de una forma simultánea, se procede a enfriar, desde una temperatura de 100 °C, hasta una temperatura de 30 °C, para producir el Catalizador 1 A. El catalizador 1 A, contiene un 0,93 %, en peso, de Pd, un 0,9 %, en peso, de Pb, y un 57 %, en peso, de Ti.

Catalizador 1 B : Ácido nítrico, añadido a TiO₂, antes de la adición de Pd y Pb

5 Se procede a añadir una solución acuosa de ácido nítrico (60 ml de una solución acuosa de HNO₃ 2,56 M, 16,6% de HNO₃ en volumen), a titania secada mediante proyección pulverizada (spray) (75 g, 30 micrómetros de tamaño, 40 m² / g, calcinada en aire, a una temperatura de 700 °C), mediante una humectación incipiente. Se procede a calcinar la titania tratada con el ácido nítrico, en un horno de mufla (de copela), procediendo a calentar, a una temperatura de 110 °C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas (después de un gradiente de aumento de temperatura de 10 °C / minuto) y a continuación, a una temperatura de 300 °C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas (después de un gradiente de aumento de temperatura de 2 °C / minuto). Se procede, a continuación, a añadir nitrato de plomo (0,17 g), a agua desionizada (8 g), para formar una solución de nitrato de plomo, y se añade una solución acuosa de nitrato de paladio (0,53 g, 20,64 %, en peso, de Pd), a la solución de nitrato de plomo, mediante proceso de mezclado. Se procede, a continuación, a añadir la solución de Pd – Pb, mediante humectación incipiente, a la titania (10 g) secada mediante proyección pulverizada (spray), tratada con ácido nítrico. Se procede, a continuación, a calcinar y a reducir los sólidos, en concordancia con el procedimiento aplicado para el Catalizador 1 A, con objeto de producir el Catalizador 1 B. El catalizador 1 B, contiene un 0,95 %, en peso, de Pd, un 0,9 %, en peso, de Pb, y un 57 %, en peso, de Ti.

Catalizador comparativo 1 C : Sin ácido nítrico

20 Se procede a añadir nitrato de plomo (0,35 g) a 14,5 ml de agua desionizada (14,5 ml), para formar una solución de nitrato de plomo, y, a continuación, se añade una solución acuosa de dinitrato de paladio (1,07 g, 20,64 %, de Pd), mediante proceso de mezclado. Se procede, a continuación, a añadir la solución de Pd – Pb, mediante humectación incipiente, a la titania secada mediante proyección pulverizada (spray) (20 g, 30 micrómetros de tamaño, 40 m² /g, calcinada al aire, a una temperatura de 700 °C). Se procede, a continuación, a calcinar y a reducir los sólidos, en concordancia con el procedimiento aplicado para el Catalizador 1 A, con objeto de producir el Catalizador comparativo 1 C. El catalizador comparativo 1 C, , contiene un 0,9 %, en peso, de Pd, un 0,9 %, en peso, de Pb, y un 58 %, en peso, de Ti.

EJEMPLO 2 : PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd / TiO₂Catalizador comparativo 2: Ácido nítrico, añadido, con Pd, a TiO₂

35 Se procede a añadir una solución de dinitrato de paladio (2,13 g, 20,64 %, en peso, de Pd), a una solución acuosa de ácido nítrico (10 ml de HNO₃ 2,5 M, diluidos, adicionalmente, con 19 ml de agua destilada), mediante proceso de mezclado. Se procede, a continuación, a añadir la solución de Pd en ácido nítrico, mediante humectación incipiente, a la titania secada mediante proyección pulverizada (spray) (40 g, 30 micrómetros de tamaño, 40 m² /g, calcinada al aire, a una temperatura de 700 °C). Se procede, a continuación, a calcinar y a reducir los sólidos, en concordancia con el procedimiento aplicado para el Catalizador 1 A, con objeto de producir el Catalizador comparativo 2,. El catalizador comparativo 2, contiene un 0,9 %, en peso, de Pd, un 0,9 %, y un 57 %, en peso, de Ti.

EJEMPLO 3 : REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

45 Se procede a cargar un reactor de acero inoxidable, de 300 cm³ de capacidad, con el catalizador de metal noble soportado (0,07 g de 1 A, de 1 B, de 1 C, ó de 2), 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, se procede a cargar el reactor, a 300 psig, con una carga consistente en un 4 % de hidrógeno, un 4 % de oxígeno, un 5 % de propileno, un 0,5 % de metano, y el nitrógeno de equilibrado (volumen %). La presión, en el interior de reactor, se mantiene a un valor de 300 psig, vía un regulador de contrapresión, mediante el cual, lo carga de gases introducida, pasaba de una forma continua, a través del reactor, a un caudal de flujo de 1600 cm³ / minuto (medido a una temperatura de 23 °C y a una presión de una atmósfera). Con objeto de mantener un nivel de disolvente constante, en el reactor, durante la fase de ejecución, las cargas introducidas de oxígeno, de nitrógeno y de propileno, se hacen pasar a través de un recipiente de acero inoxidable, de dos litros de capacidad (saturador), el cual precede al reactor, y que contiene 1,5 litros de metanol. El reactor, se agita, a una velocidad angular de 1500 r. p. m. La mezcla de reacción, se calienta, a una temperatura de 60 °C, y se procede a analizar el efluente o residuo gaseoso, mediante una unidad de GC, en línea, cada hora, y el líquido, se analiza, mediante una unidad de GC, fuera de línea (después de la desconexión), al final de la fase de ejecución de un transcurso de tiempo de 18 horas. Durante el proceso de reacción, se produce óxido de propileno y equivalentes ("POE"), los cuales incluyen al óxido de propileno ("PO"), al propilenglicol ("PG"), y a los éteres metílicos de propilenglicol (PMs), adicionalmente al propano formado mediante la hidrogenación del propileno.

65 Los resultados obtenidos de la epoxidación (véase, a dicho efecto, la Tabla 1), muestran el hecho de que una mezcla de catalizadores de TS-1 y Pd - Pb / TiO₂, exhibe una producción de propano significativamente reducida (a saber, una mayor selectividad de propileno), cuando el TiO₂, se ha tratado con HNO₃, en comparación con las mezclas de TS-1 con Pd – Pb / TiO₂, las cuales no se han tratado con HNO₃. De una forma adicional, la mezcla de Pd / TiO₂, tratada con HMO₃ (sin plomo), produce una cantidad extremadamente alta de propano.

TABLA 1 : Resultados de epoxidación

Catalizador	Productividad del catalizador ¹	Producción de propano (%) ²
1 A	0,65	6
1 B	0,59	4
1 C	0,7	12
2	0,7	26

5

¹ Productividad = gramos de PO producidos / gramo de catalizador por hora.

² Producción de propano = moles de propano / (moles de POE + moles de propano) x 100

* Ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un catalizador soportado, el cual comprende un metal noble, plomo y un soporte, seleccionado de entre titania, la cual se ha tratado procediendo a contactarla con ácido nítrico, previamente a la introducción del metal noble y del plomo.
- 2.- El catalizador soportado de la reivindicación 1, en donde, el metal noble, es el paladio.
- 10 3.- Una mezcla de catalizadores, la cual comprende el catalizador soportado, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y una zeolita de titanio o de vanadio.
- 4.- La mezcla de catalizadores, según la reivindicación 3, en donde, la zeolita de titanio, es una silicalita de titanio.
- 15 5.- La mezcla de catalizadores, según la reivindicación 4, en donde, la silicalita de titanio, es TS-1 ó Ti – MWW.
- 6.- Un procedimiento para producir un epóxido, el cual comprende el hacer reaccionar una olefina, hidrógeno y oxígeno, en presencia de una mezcla de catalizadores, según una o más de las reivindicaciones 3 – 5.