

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 237**

51 Int. Cl.:

B01J 23/38 (2006.01)

C07C 45/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2010 PCT/EP2010/057911**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11000668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2010 E 10724792 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2448669**

54 Título: **Catalizador soportado que contiene metal noble para deshidrogenación o epoxidación**

30 Prioridad:

02.07.2009 EP 09164422

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

09.07.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SEEBER, GEORG;
LÖCHER, PETER;
BAUER, STEFAN;
ROSENDAHL, TOBIAS;
MÄURER, TORSTEN;
WEGNER, GÜNTER y
KAMASZ, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 675 237 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

Catalizador soportado que contiene metal noble para deshidrogenación o epoxidación

La presente invención se refiere a un catalizador soportado de metal noble, a un procedimiento para su preparación, así como a su uso para la epoxidación o la deshidrogenación oxidativa, principalmente para la preparación de compuestos de carbonilo olefinicamente insaturados a partir de alcoholes olefinicamente insaturados mediante deshidrogenación oxidativa.

La presente invención se refiere además al nuevo uso de plata coloidal para la preparación de catalizadores soportados que contienen plata, principalmente para la epoxidación o la deshidrogenación oxidativa.

La presente invención se refiere principalmente al uso de catalizadores soportados de metal noble, que pueden obtenerse según un procedimiento determinado, para la preparación de 3-metilbut-2-en-1-al (MBA) a partir de 3-metilbut-3-en-1-ol (MBE).

La preparación de compuestos de carbonilo alfa-beta-insaturados mediante deshidrogenación oxidativa en catalizadores adecuados es conocida por el experto en la materia y ha sido descrita con frecuencia en la bibliografía.

En la publicación DE-B-20 20 865 se describe, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de compuestos de carbonilo alfa-beta β -insaturados, en cuyo caso, tal como se muestra en la descripción, en calidad de catalizadores de deshidrogenación pueden emplearse aleaciones y compuestos de metal, especialmente algunos óxidos de metal de los elementos de transición. Además, en esta publicación se expone que los catalizadores pueden usarse en forma pura o en forma de catalizadores mixtos con o sin una sustancia de soporte. Como particularmente adecuados se mencionan óxido de zinc, óxido de cadmio y óxido de manganeso, así como catalizadores mixtos de los metales Cu, Ag y/o Zn. Para la preparación del catalizador no se encuentran otros datos en esta publicación.

En la publicación EP-A 881 206 se describe un procedimiento para la preparación industrial continua de aldehídos alifáticos insaturados en un reactor de haz de tubos. Como catalizadores preferidos para este procedimiento se mencionan catalizadores soportados de plata que se componen de esferas de un material de soporte inerte, las cuales se recubren con 0,1 a 20 % en peso, respecto de la cantidad del soporte, de una capa de plata metálica en forma de una cáscara lisa, resistente a la abrasión. Además, preferentemente debe observarse una proporción determinada del diámetro más grande de las esferas de catalizador al diámetro interno del tubo de reacción.

Por la publicación DE-A 27 15 209 se conoce un procedimiento para la preparación de 3-alkilbuten-1-ales, en cuyo caso se emplea un catalizador con un grosor de capa total de 5 a 35 mm y 2 o más capas de cristales de plata y/o cobre. La preparación del catalizador con varias capas del metal noble es relativamente complicada.

Por la publicación EP-A 357 292 se conoce un procedimiento para la preparación de óxido de etileno. Como catalizadores en este procedimiento se emplean catalizadores de plata, en cuyo caso la plata se aplica sobre un soporte poroso, resistente al calor, con un área de superficie determinada específica según BET. Como se muestra en los datos en esta publicación, la plata puede aplicarse sobre un soporte en forma de suspensión de plata o de óxido de plata en un medio líquido, por ejemplo, agua o mediante impregnación del soporte con una solución de un compuesto de plata. A continuación, este compuesto de plata es reducido a plata elemental por medio de un tratamiento térmico. En esta publicación no se encuentran indicaciones sobre un posible uso de los catalizadores soportados que contienen plata, preparados de esta manera, para la preparación de compuestos de carbonilo etilénicamente insaturados, ni tampoco sobre las posibilidades de aplicación de la plata coloidal.

Por la publicación EP-A 619 142 se conocen catalizadores de plata para la oxidación de etileno en óxido de etileno, los cuales se obtienen mediante impregnación con una solución acuosa (coloidal) de una sal de plata; de este documento no se desprenden indicaciones sobre posibilidades de aplicación de la plata coloidal.

Además, por la solicitud de patente alemana DE 10 2008 014 910.1, que no es una publicación anterior, se conocen catalizadores que contienen metales nobles, los cuales se obtienen mediante aplicación de un compuesto complejo de difícil disolución de un metal noble desde una suspensión o una solución sobre un soporte y mediante tratamiento térmico subsiguiente.

Catalizadores y procedimientos similares también son conocidos, por ejemplo, por las publicaciones GB 940 710 A, DE 40 10 182 A1, EP 1 209 121 A1, EP 0 112 261 A1, US 4,816,606 o Abad et al, "Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism" [Parámetros de catalizador que determinan actividad y selectividad de nanopartículas de oro soportadas para la oxidación aeróbica de alcoholes: el mecanismo de reacción molecular], Chem. Eur. J. 2008, 14, 212-222.

3-Metilbut-2-en-1-al, también conocido bajo el nombre trivial de prenal, es un precursor importante para citral, el cual a su vez representa un producto importante para una cantidad de síntesis químicas. Los catalizadores descritos en

- la bibliografía para la preparación de prenal (MBA, 3-metilbut-2-en-1-al) se preparan según procedimientos relativamente complejos y en condiciones de producción que, en conjunto, necesitan de mejoramiento. Por lo tanto, sería deseable obtener catalizadores soportados que contienen metal noble para la síntesis de prenal a partir de isoprenol (MBE, 3-metilbut-3-en-1-ol), que sean accesibles de manera sencilla y que también puedan controlarse respecto de su selectividad de manera sencilla adicionando compuestos que actúan como promotores.
- Además, sería deseable también tener disponibles catalizadores para la preparación de óxido de etileno a partir de etileno, que sean sencillos de prepararse y que en esto presenten muy buenos rendimientos, conversiones, selectividades, etc.
- Por consiguiente, fue objeto de la presente invención tratar las desventajas y requerimientos que resultan del actual estado de la técnica y hacer accesibles catalizadores correspondientes y procedimientos de preparación para estos y usos.
- De acuerdo con la invención, este objeto se logra mediante catalizadores que contienen plata, soportados sobre esteatita que se preparan aplicando plata coloidal en forma de una solución coloidal, opcionalmente en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte y tratamiento térmico subsiguiente del producto obtenido.
- La presente invención se refiere además en otro aspecto que logra el objetivo a un procedimiento para la preparación de este catalizador soportado que contiene metal noble para la epoxidación o deshidrogenación oxidativa, en cuyo caso sobre esteatita como material de soporte se aplica plata coloidal en forma de una solución coloidal, opcionalmente en mezcla con aditivos que actúan como promotores y a continuación el producto obtenido se somete a un tratamiento térmico.
- La presente invención se refiere igualmente, en otro aspecto que logra el objetivo, al uso de los catalizadores soportados que contienen metal noble, los cuales se preparan mediante aplicación de plata coloidal en forma de una solución coloidal, opcionalmente en mezcla con aditivos que actúan como promotores sobre esteatita como material de soporte y tratamiento térmico subsiguiente del producto obtenido, para epoxidación y deshidrogenación oxidativa, principalmente para la preparación de compuestos de carbonilo olefinicamente insaturados a partir de alcoholes olefinicamente insaturados mediante deshidrogenación oxidativa.
- En el contexto de la presente invención todas las indicaciones de cantidades han de entenderse como indicaciones en peso, mientras no se indique algo diferente.
- En el contexto de la presente invención, el término "temperatura ambiente" significa una temperatura de 23 °C. Las indicaciones de temperatura son, sino se indica algo diferente, en grados Celsius (°C).
- Mientras no se indique algo diferente, las reacciones y las etapas procedimentales descritas se realizan a presión normal (presión atmosférica).
- Esférico significa en el contexto de la presente invención que las partículas primarias concernidas son esferoidales y no muestran en la microscopía electrónica de transmisión (TEM) una dirección preferencial o bordes, de manera comparable con esferas ideales.
- El término "tratamiento térmico" en el contexto de la presente invención significa
- a) secamiento o
 - b) secamiento y calcinación,
- o calentamiento directo a temperatura de calcinación y calcinación.
- En el contexto de la presente invención por coloide deben designarse partículas que son finamente distribuidas en un disolvente. El tamaño promedio de partícula de un coloide se encuentra en el intervalo entre aproximadamente 1 nm (nanómetro) y 1000 nm (1 micrómetro). En el caso de coloides esféricos, por tamaño promedio de partícula se entiende el valor medio ponderado del tamaño de partícula; en el caso de coloides que no presentan forma esférica, la indicación del tamaño de partícula también puede referirse sólo a una dimensión (por ejemplo, en coloides con forma de plaquetas).
- En términos de sus propiedades, las soluciones coloidales se encuentran entre soluciones genuinas (dispersas a nivel molecular) y suspensiones (soluciones gruesamente dispersas) y en términos de sus propiedades tanto más se acercan a las soluciones genuinas, cuanto más pequeño sea el tamaño medio de partícula del coloide.
- Por consiguiente, las soluciones coloidales se diferencian de las suspensiones por sus propiedades.
- El peso promedio de los tamaños de partícula puede determinarse por medio de una ultracentrífuga analítica de manera correspondiente al procedimiento de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid-Z. y Z.-Polymere 250 (1972), páginas 782 a 796. La medición mediante ultra centrífuga proporciona la distribución integral de masas del diámetro de

- partícula de una muestra. A partir de esto es posible determinar el porcentaje en peso de las partículas que tienen un diámetro igual o más pequeño que un tamaño determinado. El diámetro de partícula promedio que también se designa como valor D50 de la distribución integral de masa se define en este caso como el diámetro de partícula en el cual el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro más pequeño que el diámetro que corresponde al valor D50. Entonces, igualmente el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro más grande que el valor de D50.
- Debido a su área de superficie superior al promedio en relación con el volumen, los sistemas coloidales presentan efectos sobresalientes de la química de superficie y de interfaces.
- Las interacciones entre las partículas coloidales individuales en un sistema coloidal pueden ser influenciadas dentro de un intervalo amplio mediante la elección de las partículas, el tratamiento de la superficie y la composición del líquido.
- En el contexto de las presentes invenciones se usa plata disuelta coloidal, es decir soluciones coloidales de plata en la preparación de catalizadores soportados.
- Los catalizadores soportados que contienen metal noble según la invención presentan una resistencia específica medida a 23 °C de no más de 1000 ohms metro ($\Omega \cdot m$), de preferencia de no más de 500 ohms metro ($\Omega \cdot m$) y más preferentemente de no más de 100 100 ohms metro ($\Omega \cdot m$).
- La resistencia específica se determina en el contexto de la presente invención en una celda de medición cuyo fondo se compone de acero inoxidable y su pared de plástico aislante (diámetro interno de 10 mm, altura 32 cm, volumen de catalizador cerca de 25 ml). El catalizador es introducido y sacudido un poco para lograr un lecho uniforme de catalizador. Después se coloca un punzón de acero inoxidable sobre el lecho del catalizador. El punzón y el fondo sirven como electrodos de medición en este dispositivo de medición. Para medir la resistencia se conecta un instrumento que mide corriente en serie con la muestra y se ajusta un voltaje (una tensión) en el intervalo de 10 mV y 5 mV con ayuda de un adaptador. La corriente asociada se registra y se calcula la resistencia específica. La medición se lleva a cabo apresurando esférica y una humedad atmosférica no mayor a 50 % a una temperatura de 23 °C.
- Formas preferidas de realización de la invención pueden tomarse de las reivindicaciones dependientes y de la siguiente descripción y los ejemplos.
- En el uso de acuerdo con la invención se emplea un catalizador soportado que contiene metal noble, el cual puede obtenerse aplicando la Plata coloidal en forma de una solución coloidal, opcionalmente en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte y, a continuación, el producto obtenido se somete a un tratamiento térmico.
- El oro coloidal y la plata coloidal son conocidos desde hace tiempo y se han descrito en la bibliografía.
- En el pasado, la plata coloidal también fue empleada como un producto terapéutico para combatir infecciones, antes de que se hicieran disponibles productos más efectivos. Productos de este tipo en la bibliografía también se designan parcialmente como sol de plata o agua de plata.
- La plata coloidal por lo regular es un sistema líquido de plata elemental o de compuestos de plata de difícil disolución, preferiblemente plata elemental, en disolventes, con tamaños de partícula en el intervalo de 1 a 100, de preferencia de 10 a 80 nm (nanómetros), en cuyo caso los tamaños de partícula se refieren a plata elemental o compuestos de plata. En las partículas coloidales individuales se encuentran contenidos aproximadamente 1000 a 1000000000 de átomos de plata o moléculas de compuesto de plata correspondiente.
- La plata coloidal puede prepararse, por ejemplo, mediante molienda mecánica en los llamados molinos coloidales, mediante diferentes procedimientos electrolíticos (por ejemplo, deposición desde electrodos) o mediante procedimientos químicos (por ejemplo, la reducción de determinados compuestos de plata).
- Metales nobles coloidales adecuados del tipo descrito anteriormente se encuentran disponibles comercialmente (por ejemplo, Sigma-Aldrich, VWR, Fluka), en cuyo caso la oferta de plata coloidal o de oro coloidal es la más amplia.
- Las partículas coloidales de metal noble se introducen al disolvente poniéndolas en el disolvente y luego mezclándolas. Esto puede efectuarse preferiblemente a temperatura ambiente y presión normal; sin embargo, igualmente es posible adaptar la temperatura y la presión a las necesidades respectivas.
- En una variante de la presente invención pueden usarse disolventes orgánicos, principalmente alcoholes de C₁-C₆, sulfuro de dimetilo, sulfóxido de dimetilo, N-metilformamida, dimetilformamida, tetrahidrofurano, acetona, benceno, tolueno.
- En otra variante pueden emplearse disolventes miscibles con agua, principalmente bien miscibles con agua tales como acetona, alcoholes de C₁-C₆, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, tetrahidrofurano, N-metilformamida, en mezcla con agua en calidad de disolvente.

En el contexto de la presente invención, como disolvente para la plata coloidal se usa agua de la manera más preferida.

5 La plata se encuentra presente en las soluciones, a partir de las cuales se aplica sobre el material de soporte, de preferencia en fracciones calculadas como metal noble respecto de toda la solución, en el intervalo de 5 a 35 % en peso, de preferencia en el intervalo de 10 a 30 % en peso y más preferiblemente en el intervalo de 15 a 25 % en peso.

10 A esta solución de la plata coloidal pueden agregarse otros aditivos adecuados como promotores. Sólo a manera de ejemplo pueden mencionarse aquí metales alcalinos, alcalino-térreos y de transición (tales como Li, Rb, Cs, Ca, Mg, V, Co, Ni, Ir o Re), que pueden emplearse, por ejemplo, como haluros (fluoruros, cloruros), carboxilatos o nitratos o incluso en forma de aniones que contienen azufre tales como sulfatos, sulfitos o sulfuros. Igualmente son adecuados fosfatos, cianuros e hidróxidos, así como carbonatos o sus mezclas. Finalmente, también pueden emplearse aniones de heteropoliácidos, principalmente de heteropoliácidos de los elementos del subgrupo sexto y séptimo del sistema periódico (notación según propuesta de IUPAC de 1985). Los promotores antes mencionados también pueden emplearse por separado de las soluciones coloidales de plata. El tipo y el procedimiento del empleo de tales promotores en sistemas soportados de catalizador son conocidos per se por el experto en la materia y se han descrito en la bibliografía, de modo que aquí sobran indicaciones más detalladas.

15 Materiales de soporte de esteatita adecuados son conocidos per se por el experto en la materia y se encuentran parcialmente disponibles en el comercio, por ejemplo, en CeramTec y, además, se describen en la bibliografía a la cual se hace referencia aquí para mayores detalles.

20 Materiales de soporte de la presente invención son esteatitas.

Principalmente son adecuados aquellos soportes que se presentan en forma esférica, en cuyo caso las partículas de soporte esféricas presentan un diámetro promedio entre 0,5 y 3 mm.

25 Según la invención, para la reacción de MBE en MBA se prefiere usar material de soporte en forma esférica, en cuyo caso las partículas esféricas del soporte tienen un diámetro promedio entre 0,5 y 1,5 mm, mientras que para la epoxidación, principalmente de etileno, los materiales de soporte tienen preferiblemente la forma de anillos huecos. Se prefieren geometrías de 5-10 x 5-10 x 2-5 mm, principalmente 6 x 6 x 3 o 8 x 8 x 3 mm (diámetros externos por la longitud por diámetro de agujero del anillo hueco).

Sin embargo, el tamaño exacto del soporte para la presente invención no es crítico.

30 En una configuración preferida de la presente invención, los materiales de soporte para la reacción de MBE en MBA tienen la menor porosidad posible y presentan un área de superficie BET de máximo 1 m²/g, de preferencia máximo 0,5 m²/g y en tal caso se componen de esteatita.

En una configuración preferida de la presente invención, los materiales de soporte para la epoxidación, principalmente de etileno, tienen la menor porosidad posible y tienen un área de superficie BET de menos de 10, preferiblemente de menos de 3 y de modo principalmente preferido de menos de 1 m²/g.

35 El área de superficie BET de los soportes que pueden emplearse según la invención puede ser tan pequeña en este caso que es hasta de 0,01 mm²/g, o hasta de 0,001 m²/g.

La esteatita es un material cerámico a base de materias primas naturales que se compone del componente principal esteatita (Mg(Si₄O₁₀)(OH)₂), un silicato de magnesio natural. Además, pueden estar contenidos aditivos de arcilla y feldespato o carbonato de bario.

40 La preparación de los catalizadores que contienen metal noble según la presente invención comprende las siguientes etapas:

a) aplicar plata coloidal en forma de una solución coloidal, opcionalmente en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte,

b1) secar el producto obtenido a 150 a 350 °C, o

45 b2) secar el producto obtenido a 150 a 350 °C y calcinar a continuación a 350 a 550 °C, en cuyo caso la etapa a) puede comprender las etapas parciales de

a1) mezclar el material de soporte con plata disuelta coloidalmente,

50 a2) opcionalmente envejecer la mezcla resultante dejándola reposar por un tiempo de 1 a 90, preferiblemente 30 a 60, más preferiblemente 40 a 50 minutos, opcionalmente con agitación continua o intermedia unter kontinuierlichem o de vez en cuando

a3) separar el producto obtenido, preferiblemente mediante filtración y/o evaporación.

El envejecimiento realizado opcionalmente en la etapa a2) se realiza opcionalmente si se desean las modificaciones de las propiedades resultantes de esto.

5 La evaporación realizada opcionalmente en la etapa a3) representa un secamiento preliminar y tiene lugar en términos generales a temperaturas entre 15 y 80 °C, así como a presión atmosférica normal. La evaporación puede efectuarse conjuntamente con el filtrado.

En el contexto de la presente invención es posible dejar pasar las etapas a3) y b1) o b2) continuamente una a la otra de modo que entre estas etapas no haya un tiempo de espera.

10 Sin embargo, igualmente es posible observar un tiempo de espera entre estas etapas. Pero la duración del tiempo de espera no es crítica y se determina solamente por las circunstancias prácticas respectivas. En una configuración preferida, este tiempo de espera se encuentra entre 1 y 120 minutos.

Las alternativas indicadas en las etapas b1) y b2), es decir el calentamiento directo a la temperatura de calcinación y la calcinación subsiguiente también se denominan de manera colectiva en el contexto de la presente invención "tratamiento térmico".

15 En la etapa b2) puede observarse un tiempo de espera entre las etapas "secamiento" y "calcinación". Sin embargo, la duración del tiempo de espera no es crítica y se determina solamente por las circunstancias práctica respectivas. Este tiempo de espera se encuentra preferiblemente entre 1 y 300 minutos.

En una variante de la presente invención es posible almacenar el producto después del secamiento y solamente después de un lapso de tiempo cualquiera (incluso después de meses) calcinarlo; el desempeño del catalizador no se perjudica por esto.

20 En el contexto de la presente invención, en una variante es posible que las etapas "secamiento" y "calcinación", mencionadas en la etapa b2), se dejen pasar continuamente una a la otra.

En una variante de la presente invención, el producto obtenido en la etapa a) puede calentarse directamente a la temperatura de calcinación de modo que el secamiento se efectúa casi "en ejecución rápida".

25 La preparación de los catalizadores que contienen metal noble según la presente invención comprende en esta variante las siguientes etapas

a) aplicar plata coloidal en forma de una solución coloidal, opcionalmente en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte y calcinar a continuación a 350 a 550 °C,

en cuyo caso el producto obtenido en a) se calienta directamente a la temperatura de calcinación.

30 La variante de la etapa b1) se aplica en una configuración preferida si el catalizador debe usarse para la epoxidación, principalmente para la preparación de óxido de etileno a partir de etileno.

La variante de la etapa b2) se aplica en otra configuración preferida si el catalizador de usarse para la deshidrogenación oxidativa, principalmente la preparación de MBA a partir de MBE.

En una variante de la presente invención, la preparación no comprende otras etapas, sino que se compone de las mencionadas.

35 Este procedimiento de preparación se refiere tanto a los catalizadores que contienen metal noble según la invención, como también al uso según la invención para la preparación de los catalizadores que contienen metal noble y, obviamente, al procedimiento según la invención.

40 Después de aplicar la plata coloidal, opcionalmente con la adición de promotores, desde una solución sobre el material de soporte, este se somete en una primera variante según la invención a un secamiento a temperaturas en el intervalo de 150 a 350 °C, preferentemente de 200 a 300 °C y más preferiblemente de 225 a 285 °C.

45 En una segunda variante según la invención, después de aplicar el metal noble coloidal, opcionalmente con la adición de promotores, desde una solución sobre el material de soporte, este se somete a un secamiento a temperaturas en el intervalo de 150 a 350 °C, preferentemente de 200 a 300 °C y más preferiblemente de 225 a 285 °C y, a continuación, a una calcinación a temperaturas en el intervalo de 350 a 550 °C, preferentemente de 400 a 500 °C más preferiblemente de 425 a 475 °C.

El secamiento se efectuó en ambas variantes preferiblemente durante un lapso de tiempo en el intervalo de 2 a 45 minutos, preferentemente 5 a 30 minutos y más preferiblemente de 10 a 20 minutos.

La calcinación se efectúa preferiblemente durante un lapso de tiempo en el intervalo de 15 minutos a 3 horas, preferentemente 30 minutos a 2 horas y más preferiblemente 45 a 90 minutos.

El secamiento se efectúa preferiblemente en condiciones secundarias habituales, es decir a presión atmosférica (o una ligera sobrepresión causada por los aparatos; por la entrada de gas al aparato aparece una pequeña retención que genera presión) en una atmósfera de nitrógeno, gas noble o aire, preferiblemente una atmósfera de aire.

- 5 La calcinación se efectúa preferiblemente en condiciones secundarias habituales, es decir a presión atmosférica (o una ligera sobrepresión causada por los aparatos, por la entrada de gas al aparato aparece una pequeña retención que genera presión) en una atmósfera de nitrógeno, gas noble o aire, preferiblemente una atmósfera de aire.

Mediante el tratamiento térmico, sobre la superficie del material de soporte, en cuyo caso la superficie también comprende la superficie interna de los poros, se forma un recubrimiento de plata a partir de la misma plata coloidal, la cual representa la especie activa del catalizador soportado.

- 10 Los contenidos de plata, medidos en % en peso, respecto del catalizador (es decir el soporte más el metal noble), se encuentran después del tratamiento térmico en términos generales en el intervalo de 0,5 a 40 % en peso, de preferencia en el intervalo de 0,8 a 30 % en peso y más preferiblemente en el intervalo de 1,7 a 20 % en peso.

En algunos casos se ha encontrado que es ventajoso si los soportes tienen diferentes contenidos de metal noble.

- 15 Para el caso en que el catalizador debe emplearse para la deshidrogenación oxidativa, principalmente para la preparación de MBA de MBE, de acuerdo con la invención se prefiere si los contenidos de plata se encuentran en el intervalo de 0,5 a 6,0, principalmente 0,8 a 3, % en peso, respecto del catalizador.

Para el caso en que el catalizador debe emplearse para la epoxidación, principalmente para la preparación de óxido de etileno a partir de etileno, de acuerdo con la invención se prefiere si los contenidos de plata se encuentran en el intervalo de 5 a 40, principalmente 10 a 30, % en peso, respecto del catalizador.

- 20 Principalmente si como material de soporte se emplea esteatita con un área de superficie BET de menos de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, el contenido de plata, respecto del catalizador, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2,5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 2,2 % en peso y principalmente en el intervalo de 1,7 a 2,2 % en peso.

- 25 El contenido exacto de plata puede ser variado por el experto en la materia, con base en su conocimiento especializado, mediante medidas sencillas tales como el contenido de metal noble de la solución coloidal, la duración del tiempo de permanencia del soporte en la solución coloidal y el tamaño y la naturaleza del soporte y adaptado a la tarea respectiva. Por ejemplo, en el caso de soportes porosos, por el hecho de que la absorción de agua en los poros del material de soporte desempeña un papel, la solución de impregnación puede "cortarse a la medida" del soporte, mientras que en soportes no porosos el contenido de metal noble puede controlarse principalmente por la concentración y la viscosidad de la solución de impregnación.

- 30 De acuerdo con la invención, los catalizadores soportados que contienen metal noble, que pueden obtenerse según el procedimiento anterior, pueden emplearse de modo particularmente ventajoso según la invención para la preparación de 3-metilbut-2-en-1-al a partir de 3-metilbut-3-en-1-ol. El producto también es conocido por el nombre trivial prenatal (MBA), y el reactante bajo el nombre trivial isoprenol (MBE).

- 35 En el caso de este uso más preferido, la reacción se realiza preferentemente en un reactor de haz de tubos tal como se describe, por ejemplo, en la publicación EP 0 881 206 A1. Para mayores detalles sobre la geometría del reactor remítase aquí explícitamente a la publicación EP 0 881 206 A1, página 2, renglones 37 a 45 y página 5, renglones 40 a 43 y a la publicación EP 0 244 632 A2, figuras 1 a 3.

- 40 El uso de acuerdo con la invención de los catalizadores soportados con esteatita que contienen plata, que pueden obtenerse tal como se ha descrito anteriormente, hace posible obtener prenatal a partir de isoprenol en condiciones suaves de temperatura con buen rendimiento y buena selectividad. En la reacción de isoprenol con el catalizador soportado que contienen metal noble, que puede obtenerse tal como se ha descrito anteriormente, se genera una mezcla de reacción de 3-metilbut-3-en-1-al (IMBA) y 3-metilbut-2-en-1-al (MBA).

- 45 Al tratar la mezcla de reacción, en una primera etapa se separa mediante destilación el producto de reacción deseado del reactante no convertido. Para poder realizar esta destilación económicamente de manera ventajosa, se aprovecha ventajosamente un azeotropo, el cual se compone de 70 % de 3-metilbut-3-en-1-al y 30 % de 3-metilbut-2-en-1-al.

De acuerdo con el uso según la invención del catalizador soportado con esteatita, que contiene plata, que puede obtenerse tal como se ha descrito anteriormente, prenatal puede prepararse con buen rendimiento a temperaturas más bajas y con buena selectividad a partir de isoprenol.

- 50 En el contexto de la presente invención, por ejemplo, para la reacción de MBE zu MBA a temperaturas de 350 a 385 °C, pueden lograrse rendimientos de más de 45 %, principalmente de 48 % y más, así como selectividades de más de 75 %, principalmente de 80 % y más.

En otra variante ventajosa, de acuerdo con la invención pueden emplearse los catalizadores soportados con esteatita, que contienen plata, que pueden obtenerse según el procedimiento anterior, para la preparación de óxido de etileno a partir de etileno.

- 5 En el contexto de la presente invención, por ejemplo, para la epoxidación de etileno en óxido de etileno a temperaturas de 245 a 270 °C, pueden lograrse rendimientos de 5 a 10 %, principalmente de más de 6 % (por ejemplo, 6,7 %), por ejemplo, de 6 a 8 % en un solo paso, así como selectividades de más de 70 %, principalmente de 73 a 82 % y más.

Obviamente, los catalizadores según la invención también pueden usarse para otras reacciones diferentes de las mencionadas, principalmente para oxidaciones en general.

- 10 Por consiguiente, la presente invención también comprende en términos generales el uso de los catalizadores de la invención para reacciones de oxidación.

Una ventaja de la presente invención es, por lo tanto, que la preparación de los catalizadores es muy sencilla y buena para controlar (variar). Además, es ventajoso que con los catalizadores de la invención pueden lograrse muy buenos rendimientos y selectividades.

- 15 Otra ventaja de la presente invención es que se obtienen catalizadores que no muestran deterioro en su rendimiento, incluso en el caso de un incremento ostensible de la cantidad de gas en 10 o incluso de 20 %, sino que permanecen constantes en su selectividad y conversión.

En una variante menos preferida, pero posible de la presente invención, la epoxidación y la deshidrogenación oxidativa pueden efectuarse simultáneamente.

- 20 Obviamente es posible emplear los catalizadores de la invención tanto en procedimientos que operen en un solo paso, como también en procedimientos que operan en modo de reciclaje.

Las diferentes configuraciones de la presente invención, por ejemplo, aquellas de las diferentes reivindicaciones dependientes, pueden combinarse entre sí de cualquier manera.

Ahora la invención se ilustrará con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

- 25 **Ejemplos:**

Ejemplo 1: Preparación de una solución de plata coloidal

30,02 g de plata coloidal (Fluka, No. de pedido; 85131) se pusieron a porciones agitando a 120,01 g de agua destilada y se siguió agitando durante 1h. Se formó una solución coloidal de color verde marrón, con una fracción en masa de aproximadamente 13,8 % en peso de plata.

- 30 Ejemplo 2: Preparación de un catalizador soportado según la invención

100 g de esferas de esteatita de un diámetro medio de 1,8-2,2 mm (compañía Ceramtec) fueron colocados en un vaso de vidrio de 250 ml. A continuación, se agregaron 37,0 g de la solución de plata coloidal preparada según el ejemplo 1 y se mezclaron con una espátula. Después de 45 minutos de reposo, ocasionalmente revolviendo con la espátula, las esferas recubiertas se transfirieron a una macha cuadrada con la longitud de borde igual a 21,5 cm, ancho de mayo 1,5 mm y fueron secadas en un horno (Horo, modelo 112) durante 12 minutos a 250 °C a una corriente de aire de 8 m³/h y una sobrepresión provocada por aparatos de 1 mbar por encima de la presión atmosférica. Las esferas de esteatita recubiertas fueron calcinados a continuación a 450 °C durante una hora en el horno de mufla (Nabertherm) al aire y después nuevamente se enfriaron a temperatura ambiente.

La aplicación de la masa activa sobre el catalizador puede 1,96 %.

- 40 Ejemplo 3: Ensayo del catalizador - Preparación de prenal

Un lecho de 10 ml del catalizador preparado según el ejemplo 2 fue envasado en un reactor de cuarzo. Después, la reacción (preparación de 3-metilbut-2-en-1-al a partir de 3-metilbut-3-en-1-ol) fue realizada evaporando 110 g/h de MBE y 50 l/h de aire por medio de un evaporador de capa delgada, en cuyo caso la temperatura fue ajustada de manera que la conversión de MBE fue de 60 %.

- 45 El catalizador de plata coloidal también mostró, después de más de 1800 horas de tiempo de operación y por muchos ciclos de quemado, así como en caso de un incremento de la GHSV (Gas Hourly Space Velocity o velocidad espacial horaria de gas) en 10 % y en 20 %, datos de rendimiento estables de 60 % de conversión de MBE a 80 % de selectividad de MBA + IMBA y rendimientos de 48 %.

- 50 Por lo tanto, el catalizador preparado según el ejemplo 2 es significativamente superior al catalizador convencional con el cual pueden lograrse solamente rendimiento de 45 %.

Ejemplo 4: Ensayo del catalizador - Preparación de óxido de etileno

5 Primero fue preparado un catalizador soportado de manera análoga a los ejemplos anteriores 1 y 2, depositando solución coloidal de plata que contiene sales de diferentes promotores sobre alfa-óxido de aluminio como material de soporte, en cuyo caso el catalizador fue tratado térmicamente durante 12 minutos a 280 °C y no fue calcinado posteriormente. Fue obtenido un catalizador soportado con un contenido de 15,5 % en peso de plata, el cual se modifica mediante diferentes promotores (Li - 175 ppm, Cs - 430 ppm, W - 140 ppm, Re - 270 ppm, S - 38 ppm;).

Como reactor tubular fue usado un reactor de doble pared hecho de acero inoxidable, con un diámetro interno de 6 mm. La longitud del reactor tubular fue de 2200 mm. Como lecho de catalizador se usaron 29,2 g de gravilla con un tamaño de grano de 0,6 a 0,9 mm del catalizador soportado la longitud del lecho fue de aproximadamente 110 cm.

10 Al espacio de reacción se introdujo desde arriba hacia abajo, fluyendo, una mezcla de alimentación de gas de reacción que tenía:

35 % en volumen de etileno,

7 % en volumen de oxígeno molecular,

1 % en volumen de dióxido de carbono,

15 0,15 % en volumen de agua,

2,6 - 2,9 ppm en volumen de cloruro de etilo (moderador) y como cantidad residual hasta 100 % en volumen de metano

20 La presión de entrada de la mezcla de gas de reacción a la entrada al espacio de reacción fue de 16 bares absolutos. La carga a través de los aproximadamente 110 cm de largo del lecho de gravilla de catalizador con la mezcla de entrada de gas de reacción fue de 4750 h⁻¹. Como medio de transferencia de calor se condujo en el espacio intermedio que se encuentra entre las dos paredes un aceite de transferencia de calor del tipo AP 100 aceite de silicona de la compañía Wacker Chemie, Múnich. El aceite de transferencia de calor fue introducido en el extremo inferior del reactor tubular con una temperatura de entrada T_W^{En} y fluyó desde abajo hacia arriba, donde fluyó fuera del espacio intermedio entre la pared doble. T_W^{En} se seleccionó y se adaptó continuamente para que el contenido en la mezcla de gas de reacción al abandonar el espacio de reacción fuera siempre 2,7 % en volumen de óxido de etileno. El contenido en la mezcla de the entrada de gas de reacción de cloruro de etileno fue incrementado durante el tiempo de corrida de modo que en cada momento de operación se garantizó la selectividad máxima de la formación de producto objetivo de óxido de etileno.

Después de 150 horas de operación, fue obtenido siguiente resultado experimental:

30 $T_W^{En} = 252$ °C; $S^{óxido de etileno} = 74$ % ($S^{óxido de etileno}$ = Selectividad a óxido de etileno).

REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador soportado que contiene metal noble, que puede obtenerse
 - a) aplicando plata coloidal en forma de una solución coloidal, dado el caso en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte,
- 5 b1) secando el producto obtenido a 150 a 350 °C, o
 - b2) secando el producto obtenido a 150 a 350 °C y calcinando a continuación a 350 a 550 °C, para la epoxidación o la deshidrogenación oxidativa.
2. Uso de un catalizador soportado que contiene metal noble, que puede obtenerse
 - a) aplicando plata coloidal en forma de una solución coloidal, dado el caso en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte y calcinando a continuación a 350 a 550 °C,
- 10 calentándose el producto obtenido en a) directamente a la temperatura de calcinación, para la epoxidación o la deshidrogenación oxidativa.
3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, para la preparación de compuestos de carbonilo olefinicamente insaturados a partir de alcoholes olefinicamente insaturados mediante deshidrogenación oxidativa.
- 15 4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se prepara 3-metilbut-2-en-1-al y 3-metilbut-3-en-1-al a partir de 3-metilbut-3-en-1-ol.
5. Procedimiento para la preparación de un catalizador soportado que contiene metal noble para la epoxidación o la deshidrogenación oxidativa, **caracterizado porque**
 - a) se aplica plata coloidal en forma de una solución coloidal, dado el caso en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte,
- 20 b1) se seca el producto obtenido a 150 a 350 °C, o
 - b2) se seca el producto obtenido a 150 a 350 °C y se calcina a continuación a 350 a 550 °C.
6. Procedimiento para la preparación de un catalizador soportado que contiene metal noble para la epoxidación o la deshidrogenación oxidativa, **caracterizado porque**
 - a) se aplica plata coloidal en forma de una solución coloidal, dado el caso en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte, y el producto obtenido en a) es calcinado a continuación a 350 a 550 °C, calentándose el producto obtenido en a) directamente a la temperatura de calcinación.
- 25 7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** la etapa a) comprende las etapas parciales de
 - a1) mezclar esteatita como material de soporte con plata disuelta de modo coloidal,
 - a2) dado el caso dejar reposar la mezcla resultante durante un lapso de tiempo de 1 a 90 minutos, eventualmente agitando de manera continua o de vez en cuando
 - a3) separar el producto obtenido, preferiblemente mediante filtración y/o evaporación.
- 30 8. Catalizador soportado que contiene metal noble, que puede obtenerse
 - a) aplicando plata coloidal en forma de una solución coloidal, dado el caso en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte,
- 35 b1) secando el producto obtenido a 150 a 350 °C, o
 - b2) secando el producto obtenido a 150 a 350 °C y calcinando a continuación a 350 a 550 °C.
9. Catalizador soportado que contiene metal noble, que puede obtenerse
 - a) aplicando plata coloidal en forma de una solución coloidal, dado el caso en mezcla con aditivos que actúan como promotores, sobre esteatita como material de soporte y calcinando a continuación a 350 a 550 °C,
- 40 calentándose el producto obtenido en a) directamente a la temperatura de calcinación.