(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 760 098**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/50	(2006.01)
B01J 23/66	(2006.01)
B01J 23/68	(2006.01)
B01J 21/16	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
C07D 301/10	(2006.01)
C07D 301/03	(2006.01)
B01J 23/89	(2006.01)
B01J 31/26	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2016** **PCT/US2016/048215**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017** **WO17040121**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2016** **E 16758069 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019** **EP 3341123**

(54) Título: **Catalizadores de epoxidación**

(30) Prioridad:

28.08.2015 US 201562211117 P
18.07.2016 US 201662363401 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2020

(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:

NAGY, SANDOR y
KIMMICH, BARBARA

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 760 098 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

Catalizadores de epoxidación.

Campo

Las realizaciones descritas en la presente en general se refieren a composiciones catalizadoras de epoxidación y métodos para producir y usar las mismas.

Antecedentes

Esta sección presenta información de la técnica que puede estar relacionada con algunos aspectos de las técnicas descritas en la presente y/o reivindicadas más adelante o proporcionar contexto para las mismas. Esta información es un antecedente que facilita una mejor comprensión de aquello que se divulga en la presente. Dichos antecedentes pueden incluir una descripción de la técnica "relacionada". El hecho que dicha técnica esté relacionada no implica de ningún modo que también sea la técnica "anterior". La técnica relacionada puede o no ser la técnica anterior. La descripción se comprenderá en este sentido y no como admisiones de la técnica anterior.

La epoxidación catalítica de olefinas con oxígeno es un proceso industrialmente importante para preparar compuestos tales como óxido de etileno y óxido de propileno, por ejemplo. Tradicionalmente, las composiciones catalizadoras de epoxidación en general incluyen un soporte sólido, tal como un soporte de carbonato de calcio. Sin embargo, los soportes convencionales pueden ser difíciles de moldear y procesar. Más aun, se están desarrollando constantemente esfuerzos para mejorar la productividad y selectividad de los catalizadores de epoxidación.

El documento US 4 255 341 A divulga catalizadores adecuados para la oxidación de etileno a óxido de etileno, lo cual comprende plata sobre un soporte.

La presente contiene realizaciones dirigidas a resolver, o al menos reducir, uno o todos los problemas mencionados anteriormente.

Compendio

La invención es un catalizador como se define en la reivindicación 1.

Una o más realizaciones incluyen el catalizador del párrafo precedente, en donde la sal de metal del Grupo 1 es KNO_3.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen métodos de epoxidación que incluyen obtener un componente sólido de filosilicato; y depositar plata que tiene un estado de oxidación de cero en el componente sólido de filosilicato para formar un catalizador de plata.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen el método del párrafo precedente e incluyen además calcinar el catalizador de plata a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 800°C para formar un catalizador de plata calcinado.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen el método del párrafo precedente, en donde la temperatura es de aproximadamente 250°C a aproximadamente 600°C.

Una o más realizaciones incluyen el catalizador de cualquier párrafo precedente, incluyendo además secar el catalizador de plata calcinado a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C para formar un catalizador de plata calcinado secado.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen un método que incluye obtener el catalizador de cualquier reivindicación precedente; y poner en contacto el catalizador con oxígeno molecular y una α-olefina(C_{2-12}) para formar un epóxido(C_{2-12}).

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen un catalizador de epoxidación que incluye un componente de metal que incluye plata y un material de soporte que incluye caolinita, en donde el catalizador de epoxidación incluye menos de 55%p de componente de metal.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen el catalizador del párrafo precedente que incluye además una sal de metal del Grupo 1.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen el catalizador del párrafo precedente e incluyen además un metal promotor seleccionado de renio, tungsteno, zinc, níquel, oro, cobre, sodio, potasio, litio, rubidio, cesio, molibdeno o combinaciones de los mismos.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen un método para formar un epóxido que incluye poner en contacto una olefina con un agente oxidante en presencia del catalizador de cualquier párrafo precedente para formar el epóxido.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen el método del párrafo precedente, en donde la olefina incluye propileno y el epóxido incluye epóxido de propileno.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen el método para formar el epóxido de cualquier párrafo precedente que exhibe una conversión que se aumenta al menos un 10% durante un proceso idéntico pero con un contenido de metal mayor que 55%p.

Una o más realizaciones fuera del alcance de la invención incluyen el método para formar el epóxido de cualquier párrafo precedente que exhibe una selectividad que se aumenta al menos un 5% durante un proceso idéntico pero con un contenido de metal mayor que 55%p.

Aunque se divulgan múltiples realizaciones, otras realizaciones adicionales se volverán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada. Como será evidente, ciertas realizaciones, como se divulga en la presente, son capaces de modificaciones en varios aspectos obvios, sin alejarse del alcance de las reivindicaciones tal como se presentan en la presente. Por consiguiente, los dibujos y la descripción detallada deben considerarse como ilustrativos y no restrictivos.

Descripción detallada

Ahora se divulgarán las realizaciones ilustrativas. La invención se refiere a un catalizador como se define en la reivindicación 1. Todas las realizaciones que hacen referencia a métodos o procesos están fuera del alcance de la invención. En aras de la claridad, no todas las características de una implementación real se describen en la presente memoria descriptiva. Se apreciará que en el desarrollo de cualquiera de dichas realizaciones reales, deben realizarse numerosas decisiones específicas de implementación para alcanzar las metas específicas de los desarrolladores, tales como conformidad con las restricciones relacionadas con el sistema y relacionadas con el negocio, que variarán de una implementación a otra. Más aun, se apreciará que dicho esfuerzo de desarrollo, incluso si es complejo y requiere mucho tiempo, sería una tarea de rutina para los expertos en la técnica que cuenten con el beneficio de la presente divulgación.

Las realizaciones ilustrativamente divulgadas en la presente pueden ponerse en práctica de manera adecuada en ausencia de cualquier elemento que no se divulgue específicamente en la presente y/o cualquier elemento opcional divulgado en la presente. Aunque se describen composiciones y métodos en términos de "que comprende", "que contiene" o "que incluye" varios componentes o pasos, las composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes y pasos. Además, diversos rangos y/o limitaciones numéricas pueden establecerse expresamente a continuación. Debe reconocerse que a menos que se establezca lo contrario, se pretende que los criterios de valoración sean intercambiables. Asimismo, debe comprenderse que todo rango que incluya rangos iterativos de similar magnitud que se encuentran dentro de los rangos o limitaciones establecidos expresamente divulgados en la presente establece cada número y rango abarcado en el rango más amplio de valores. Cabe destacar que los términos "rango" y "que varía de" tal como se usa en la presente se refiere en general a un valor dentro de un rango específico y abarca todos los valores dentro de ese rango específico entero.

Tal como se usa en la presente, los términos "arriba" y "abajo", "superior" e "inferior", "hacia arriba" y "hacia abajo", "corriente arriba" y "corriente abajo", "por encima" y "por debajo" y otros términos similares que indican posiciones relativas por encima o por debajo de un punto o elemento dado se usan en esta descripción para describir más claramente algunas realizaciones. Sin embargo, cuando se aplica al equipo y métodos para su uso en pocillos que están desviados u horizontales, dichos términos pueden referirse a la izquierda a derecha, derecha a izquierda u otra relación según corresponda.

A continuación se muestran diversos términos tal como se usan en la presente. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se define a continuación, se debería dar la definición más amplia que le haya dado a ese término un experto en la técnica pertinente como se refleja en publicaciones impresas y patentes emitidas al momento de la presentación. Además, a menos que se especifique lo contrario, todos los compuestos descritos en la presente pueden ser sustituidos o insustituidos y el listado de compuestos incluye derivados de los mismos.

Además, diversos rangos y/o limitaciones numéricas pueden establecerse expresamente a continuación. Debe reconocerse que a menos que se establezca lo contrario, se pretende que los criterios de valoración sean intercambiables. Además, cualquier rango incluye rangos iterativos de magnitud similar que se encuentran dentro de los rangos o limitaciones establecidos expresamente.

Para los grupos y clases más adelante, el número de átomos de carbono en el grupo es como se indica a continuación: "Cn" define el número exacto (n) de átomos de carbono en el grupo/clase. "C≤n" define el número máximo (n) de átomos de carbono que pueden estar en el grupo/clase, con el número mínimo tan pequeño como sea posible para el grupo en cuestión, por ejemplo, se comprende que el número mínimo de átomos de carbono en el grupo "alquenilo(C≤8)" o la clase "alqueno(C≤58)" es dos.

El término "saturado", cuando se usa para modificar un compuesto o un átomo, significa que el compuesto o átomo no tiene enlaces dobles carbono-carbono ni triples carbono-carbono, excepto como se indica a continuación. Cuando el término "saturado" se usa en el contexto de una solución y un soluto, significa que no más de esa sustancia se puede disolver en esa solución.

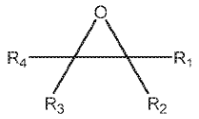
El término "alifático", cuando se usa sin el modificador "sustituido", significa que el compuesto/grupo modificado de este modo es un compuesto o grupo de hidrocarburo acíclico o cíclico, pero no aromático. En compuestos/grupos alifáticos, los átomos de carbono pueden estar unidos en cadenas rectas, cadenas ramificadas o anillos no aromáticos (alicíclicos). Los compuestos/grupos alifáticos pueden ser saturados, es decir, unirse por enlaces carbono-carbono únicos (alcanos/alquilo) o insaturados, con uno o más enlaces carbono-carbono dobles (alquenos/alquenilo) o con uno o más enlaces carbono-carbono triples (alquinos/alquinilo).

El término "alquilo" se refiere a un grupo alifático saturado monovalente con un átomo de carbono como el punto de unión, una estructura acíclica lineal o ramificada y ningún átomo que no sea carbono e hidrógeno. Un "alcano" se refiere a la clase de compuestos que tienen la fórmula H-R, en donde R es alquilo tal como se definió anteriormente.
El término "alquenilo" se refiere a un grupo alifático insaturado monovalente con un átomo de carbono como el punto de unión, una estructura acíclica lineal o ramificada, al menos un enlace doble carbono-carbono no aromático, ningún enlace triple carbono-carbono y ningún átomo que no sea carbono ni hidrógeno. Los términos "alqueno" u "olefina" son sinónimos y se refieren a una clase de compuestos que tienen la fórmula H-R, en donde R es alquenilo tal como se definió anteriormente. Un "alqueno terminal" se refiere a un alqueno que tiene solo un enlace doble carbono-carbono, en donde ese enlace forma un grupo vinilo en un extremo de la molécula.

El término "arilo" se refiere a un grupo aromático insaturado monovalente con un átomo de carbono aromático como el punto de unión, formando parte dicho átomo de carbono de una o más estructuras de anillo aromático de seis miembros, en donde los átomos del anillo son todos carbono y en donde el grupo no consiste en átomos que no sean carbono e hidrógeno. Si hay más de un anillo presente, los anillos pueden estar fusionados o no fusionados. Tal como se usa en la presente, el término no excluye la presencia de uno o más grupos alquilo o aralquilo (siempre que la limitación del número de carbonos lo permita) unidos al primer anillo aromático o cualquier anillo aromático adicional presente. Un "areno" se refiere a la clase de compuestos que tienen la fórmula H-R, en donde R es arilo tal como se definió anteriormente. Benceno y tolueno son ejemplos no restrictivos de arenos.

El término "arilalqueno" cuando se usa sin el modificador "sustituido" se refiere a la clase de compuestos que tienen la fórmula arilo-alquenilo, en la cual los términos arilo y alquenilo se usan cada uno de manera consistente con las definiciones proporcionadas anteriormente.

El término "epóxido" se refiere a una clase de compuestos de la fórmula:



en donde R_1, R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo y R_4 es hidrógeno, alquilo o arilo.

El término "Florisil®" representa un silicato de magnesio con Número de Registro CAS 1343-88-0.

La expresión "metal del Grupo 1" representa los átomos de metal seleccionados de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. La expresión "metal del Grupo 2" representa los átomos de metal seleccionados de berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario. La expresión "metal de transición" representa átomos de metal seleccionados de los elementos de escandio a zinc, itrio a cadmio y lutecio a mercurio en la tabla periódica. El término "lantánido" representa átomos de metal seleccionados de los elementos de lantánido a iterbio en la tabla periódica.

En la presente se describen las composiciones catalizadoras de epoxidación y métodos de epoxidación de olefinas. La epoxidación de olefinas en general incluye poner en contacto una olefina con un agente oxidante en presencia de una composición catalizadora de epoxidación para formar un epóxido.

Las composiciones catalizadoras de epoxidación en general incluyen un material de soporte y un componente de metal.

El componente de metal es en general un metal noble, tal como paladio, oro, platino, plata, iridio, rutenio, osmio o combinaciones de los mismos, por ejemplo. En una o más realizaciones, el metal noble es plata. En una o más realizaciones, la plata que está presente en la composición catalizadora de epoxidación en el estado de oxidación cero (por ejemplo, plata elemental). De manera alternativa o en combinación con la misma, la plata está presente en un estado de oxidación catiónica. Cuando está presente tanto en el estado de oxidación cero como el estado de oxidación catiónica, una o más realizaciones incluyen más plata en el estado de oxidación cero que en el estado de oxidación catiónica. Se contempla además que la plata puede estar depositada en el material de soporte como plata catiónica y luego puede reducirse a plata elemental.

El material de soporte en general incluye un componente sólido de filosilicato (es decir, filosilicato), que puede denominarse sinónimamente en la presente "filosilicato", "filosilicato cristalino" y "silicato en capas". Una amplia variedad de diferentes filosilicatos pueden utilizarse como material de soporte. Los filosilicatos son en general silicatos en capas que pueden caracterizarse como escamosos o micáceos y son suaves, flexibles y elásticos con respecto a otros minerales. Los filosilicatos en general incluyen láminas tetraédricas formadas por átomos de oxígeno alrededor de átomos de silicio con láminas alternativas octaédricas o de otro poliedro con números de coordinación más altos formados por cationes divalentes o trivalentes y átomos de oxígeno de los grupos de silicato e hidróxido. La capa tetraédrica en general incluye óxido de sílice donde el vértice del tetraedro contiene tres átomos de oxígeno compartidos con otro tetraedro que forma anillos de seis miembros interconectados que se extienden hacia afuera. El octaedro u otro poliédrico se forman por los cationes divalentes y trivalentes quelados con los átomos de oxígeno apicales y el hidróxido que puede estar presente en el centro de los anillos de seis miembros formados por la capa tetraédrica del óxido de sílice. Los filosilicatos, tal como se divulgan en la presente, son en general cristalinos en el sentido de que el filosilicato tiene una estructura ordenada que proporciona un patrón de difracción de rayos x con diferentes valores máximos.

La capa octaédrica o poliédrica en general incluye dos clasificaciones principales: una estructura tipo brucita que incluye cationes divalentes con sitios de unión octaédricos ocupados con hidróxidos y estructura tipo gibsita que incluye cationes trivalentes, estando cada tercer sitio de catión sin ocupar y los sitios de unión están ocupados por hidróxidos. Estas clasificaciones principales de la capa octaédrica dan lugar a dos clases principales: dioctaédrica y trioctaédrica. Para los filosilicatos del grupo dioctaédrico, la lámina octaédrica contiene cationes trivalentes tales como cationes de aluminio. Dentro del grupo dioctaédrico, el grupo tiene dos tipos estructurales, t - o y t - o - t. El tipo estructural t - o contiene capas alternativas de láminas tetraédricas y octaédricas y también se las conoce como un filosilicato del grupo dicotaédrico 1:1. El tipo estructural t - o - t contiene grupos alternativos de una lámina tetraédrica, una lámina octaédrica y una lámina tetraédrica. El filosilicato del grupo trioctaédrico tiene láminas octaédricas que contienen cationes divalentes tales como hierro o magnesio. Similar a los filosilicatos del grupo dioctaédrico, un filosilicato trioctaédrico puede tener ya sea un tipo estructural t - o - t o un tipo estructural t - o como se describió anteriormente.

Los filosilicatos se dividen en general en cuatro grupos de filosilicatos: grupos de serpentina, mineral de arcilla, mica o clorito. El grupo de serpentina de filosilicatos tiene la fórmula química: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ tal como antigorita, crisotilo y lizardita, por ejemplo. Estos grupos de serpentina de filosilicatos en general exhiben simetría cristalina monoclínica pero también pueden exhibir simetría cristalina ortorrómbica o hexagonal, por ejemplo. El grupo de mica de filosilicatos incluye compuestos con fuerte birrefringencia, tienen escisión basal casi perfecta y tienen simetría cristalina monoclínica. Estos compuestos tienen la fórmula química general: X_2Y_4-$6Z_8O_{20}(OH,F)_4$ en donde X es K, Na, Ca, u otros metales del Grupo 1 o Grupo 2, Y es Al, Mg o Fe, y Z es Si o A pero también puede ser Fe^{3+} o Ti. Los filosilicatos del grupo mica pueden ser dioctaédricos o trioctaédricos. Algunos ejemplos no restrictivos de los filosilicatos del grupo mica incluyen biotita, muscovita, flogopita, lepidolita, margarita, fengita, hidro-moscovita, flogopita, zinnwaldita y glauconita, por ejemplo. El grupo de clorito de filosilicatos incluye compuestos que tienen la fórmula general: $(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \bullet (Mg,Fe)_3(OH)_6$ en donde uno o más elementos tales como Mg, Fe, Ni, Mn, Li, Ca o Zn se han sustituido en la retícula de silicato y tienen una estructura t - o - t en donde la unidad $(Mg, Fe)(OH)_6$ está separada entre cada una de las repeticiones t - o - t. Estos compuestos son monoclínicos pero también tienen polimorfos triclínicos. Algunos ejemplos no restrictivos de filosilicatos de clorito incluyen baileycloro, chamosita, clinocloro, cookeíta, donbassita, gonyerita, nimita, odinita, ortochamosita, pennantita, ripidolita o sudoíta, por ejemplo.

En una o más realizaciones, el filosilicato es un filosilicato de mineral de arcilla. Los filosilicatos de minerales de arcilla son filosilicatos de aluminio hidratado que contienen cantidades variables de hierro, magnesio, metales del Grupo 1, metales del Grupo 2 u otros cationes. Los filosilicatos de mineral de arcilla contienen láminas de hidróxido

octaédrico y silicato tetraédrico o láminas de alúmina que pueden ser láminas 1:1 tetraédrico con octaédrico o láminas 2:1 tetraédrico a octaédrico. En estos filosilicatos de mineral de arcilla, las láminas octaédricas o tetraédricas están unidas por pequeños iones catiónicos tales como Mg o Al con el átomo de oxígeno no compartido de la lámina de silicato o alúmina apuntando en la misma dirección (por ejemplo, en el mismo lado de la lámina). Para adoptar el patrón de unión apropiado, la lámina tetraédrica puede doblarse o corrugarse mientras que la lámina octaédrica se aplana. Los filosilicatos de mineral de arcilla pueden adoptar una variedad de formas de cristal que incluyen a modo no taxativo monoclínica y triclínica. Algunos ejemplos no restrictivos de filosilicatos de mineral de arcilla incluyen halloysita, caolinita, illita, montmorillonita, vermiculita, talco, sepiolita, paligorskita y pirofilita, por ejemplo.

En una o más realizaciones, el filosilicato es un filosilicato de mineral de arcilla tal como talco, caolinita o pirofilita. En algunas realizaciones, el componente sólido de filosilicato es talco. El talco es un filosilicato trioctaédrico con una estructura t - o - t y sin carga neta en ninguna lámina con una fórmula de $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. El talco tiene una simetría de cristal monoclínica o triclínica.

En una o más realizaciones, el filosilicato es caolinita. La caolinita es un filosilicato dioctaédrico con una estructura t - o, carga dependiente de pH, sin cationes de intercapa y una fórmula de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. La caolinita es parte de un grupo más amplio de minerales conocidos como caolinas que incluye dickita, nacrita, halloysita y caolinita. De manera adicional, la caolinita tiene una simetría de cristal triclínica. En otras realizaciones, el componente sólido de filosilicato es pirofilita. La pirofilita es un filosilicato dioctaédrico con una estructura t - o - t, sin carga neta y una fórmula de $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. La pirofilita tiene una simetría de cristal monoclínica o triclínica.

El componente de metal puede incorporarse en el catalizador mediante el soporte del componente de metal en el material de soporte para formar la composición catalizadora de epoxidación. Puede utilizarse una variedad amplia de fuentes para depositar el componente de metal en el material de soporte, tal como sales de metal. Algunos ejemplos no restrictivos de sales pueden incluir oxalatos, acetatos, citratos, malonatos, agentes complejantes, agentes estabilizantes y combinaciones de los mismos, por ejemplo. Fuentes adicionales de componentes de metal incluyen los descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 5.861.519. En una o más realizaciones, la fuente del componente de metal incluye óxidos de metal. En otras realizaciones, la fuente es un carboxilato de metal. En otras realizaciones adicionales, la fuente incluye un óxido de metal con uno o más agentes estabilizantes o complejantes. Por ejemplo, el agente estabilizante o complejante es un ácido graso o una amina que contiene un grupo alquilo, tal como etilendiamina o etanolamina.

La composición catalizadora de epoxidación en general incluye el componente de metal en una cantidad en el rango de 5%p a 80%p, o 10%p a 70%p, o 40%p a 60%p, en base a la cantidad total de composición catalizadora de epoxidación, por ejemplo. Sin embargo, en una o más realizaciones, la composición catalizadora de epoxidación incluye una carga reducida de componente de metal. Por ejemplo, en una o más realizaciones, la composición catalizadora de epoxidación incluye el componente de metal en una cantidad en un rango de 5%p a 50%p, o 10%p a 48%p, o 40%p a 47%p o menos de 55%p, en base a la cantidad total de composición catalizadora de epoxidación, por ejemplo. En dicha carga de metal reducida, la conversión, selectividad y productividad aumentan inesperadamente. Por ejemplo, las concentraciones de carga de metal reducidas pueden resultar en una conversión que aumenta al menos 5% o al menos 10% o al menos 15% o al menos 20%, durante un proceso idéntico pero con un contenido de metal mayor que el contenido reducido descrito en la presente. Las concentraciones de carga de metal reducidas pueden resultar en una selectividad que aumenta al menos 2% o al menos 5% o al menos 7% o al menos 8%, durante un proceso idéntico pero con un contenido de metal mayor que el contenido reducido descrito en la presente.

La composición catalizadora de epoxidación puede incluir además una sal de metal del Grupo 1. Ejemplos no restrictivos de las sales de metal del Grupo 1 incluyen sales de nitrato de metal del Grupo 1, por ejemplo. Por ejemplo, la sal de nitrato de metal del Grupo 1 puede incluir nitrato de litio, nitrato de sodio, nitrato de potasio o combinaciones de los mismos. Cuando está presente en la composición catalizadora de epoxidación, la composición catalizadora de epoxidación puede incluir la sal de metal del Grupo 1 en una cantidad en un rango de 0,01%p a 10%p, o 0,5%p a 8%p, o 1%p a 6%p en base al peso total del catalizador de epoxidación.

La composición catalizadora de epoxidación puede incluir además un promotor o activador de metal adicional. En algunas realizaciones, el promotor o activador de metal adicional se deposita en el material de soporte concurrentemente con el componente de metal. En otras realizaciones, el promotor o activador de metal adicional se deposita en el material de soporte después del componente de metal.

El promotor adicional puede incluir un metal promotor, tal como renio, molibdeno, tungsteno, hierro, níquel, cobre, zinc, escandio, yterbio, otros metales lantánidos o combinaciones de los mismos. En una o más realizaciones, el metal promotor es renio. En algunas realizaciones, una sal disponible comercialmente de estos metales puede usarse para preparar la composición catalizadora de epoxidación que incluye dichos metales promotores. Cuando está presente en la composición catalizadora de epoxidación, la composición catalizadora de epoxidación puede

incluir el promotor adicional en una cantidad en un rango de 0,01%p a 5%p, o 0,5%p a 2%p, o 0,1%p a 1%p en base al peso total del catalizador de epoxidación.

Uno o más compuestos de la composición catalizadora de epoxidación pueden calcinarse a una temperatura elevada en presencia de aire. La temperatura de calcinación puede estar en un rango de 150°C a 800°C, o 200°C a 400°C, o 250°C a 350°C, por ejemplo.

Como se indica en otra parte en la presente, las composiciones catalizadoras de epoxidación se usan para formar epóxidos. Una vez que se prepara la composición catalizadora de epoxidación, como se describió anteriormente y/o como se conoce por un experto en la técnica, una variedad de procesos pueden llevarse a cabo usando esa composición. El equipo, condiciones del proceso, reactivos, aditivos y otros materiales usados en los procesos de polimerización variarán en un proceso dado, dependiendo de la composición y propiedades deseadas del epóxido a formar. Dichos procesos pueden incluir procesos de fase de vapor, procesos de fase gaseosa o combinaciones de los mismos, por ejemplo. (Ver Patente de los Estados Unidos No. 5.525.741, Patente de los Estados Unidos No. 5.703.254 y Patente de los Estados Unidos No. 5.856.534, Publicación de Patente de los Estados Unidos No. 2005/0027134, Publicación de Patente de los Estados Unidos No. 2012/0277446, Publicación PCT WO 2004/039496 y Publicación PCT WO 2011/074508).

En ciertas realizaciones, los procesos descritos anteriormente en general incluyen la epoxidación de una o más olefinas en presencia de un agente oxidante para formar epóxidos. Las olefinas pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno o combinaciones de los mismos, por ejemplo. En una o más realizaciones específicas, la olefina incluye propileno y el epóxido es óxido de propileno.

En una o más realizaciones, el agente oxidante incluye oxígeno molecular (O_2). En una o más realizaciones, el oxígeno molecular se genera de una fuente de oxígeno, tal como aire o un compuesto que genera oxígeno molecular in situ. El compuesto que genera oxígeno molecular es un gas en condiciones de epoxidación. Por ejemplo, la fuente de oxígeno puede ser un gas atmosférico (por ejemplo, aire).

En una o más realizaciones, la olefina se introduce en la reacción de epoxidación en una cantidad en un rango de 0,1%vol. a 50%vol. o 1%vol. a 20%vol. o 2%vol. a 10%vol. en base al volumen total de mezcla de reacción. En una o más realizaciones, el agente oxidante se introduce en la reacción de epoxidación en una cantidad en un rango de 1%vol. a 11%vol. o 2%vol. a 10%vol. o 4%vol. a 9%vol. en base al volumen total de mezcla de reacción. En una o más realizaciones, la olefina y la composición catalizadora de epoxidación se introducen en la corriente de entrada antes de la introducción del agente de oxidación. En una o más realizaciones, se evita la acumulación de oxígeno en exceso en el proceso pulsando de la introducción del agente oxidante.

En una o más realizaciones, la olefina se pone en contacto con el agente oxidante a una temperatura de epoxidación en un rango de 100°C a 500°C, o 150°C a 400°C, o 200°C a 300°C, por ejemplo. La olefina puede ponerse en contacto con el agente oxidante a una presión de epoxidación en un rango de 1 barg a 30 barg, o 1 barg a 10 barg, o 2 barg a 4 barg, por ejemplo.

En una o más realizaciones, la olefina se pone en contacto con el agente oxidante por un tiempo de contacto suficiente para proporcionar una velocidad espacial gas-horario (GHSV) en un rango de 100 hr^{-1} a 10.000 hr^{-1}, o 200 hr^{-1} a 5.000 hr^{-1}, o 500 hr^{-1} a 2.000 hr^{-1}, por ejemplo.

En una o más realizaciones, el proceso de epoxidación exhibe una conversión en un rango de 0,5% a 90%. Por ejemplo, una o más realizaciones pueden exhibir un porcentaje de conversión mayor que 4,5% de la olefina. El término "conversión" se refiere al porcentaje de ingreso convertido. Tal como se usa en la presente, "conversión" puede usarse para evaluar la actividad o eficiencia de la composición catalizadora y se calcula en general a través de la siguiente ecuación: conversión (%) = epóxido (p)/olefina alimentada (p)*100.

El proceso de epoxidación puede incluir además la introducción de uno o más aditivos a la mezcla de reacción, la olefina, el epóxido o combinaciones de los mismos. Ejemplos no restrictivos de aditivos incluyen agua, dióxido de carbono, compuestos que contienen nitrógeno, gases NO_x (por ejemplo, NO y NO_2), haluros orgánicos, CO, PH_3, SO_2, SO_3 y combinaciones de los mismos. Los compuestos que contienen nitrógeno pueden incluir hidrazina, amoníaco, metilamina o combinaciones de los mismos, por ejemplo. En una o más realizaciones específicas, dicho o dichos aditivos incluyen CO_2. En una o más realizaciones, dicho o dichos aditivos se introducen en la reacción de epoxidación en una cantidad en un rango de 10 ppm a 500 ppm o 30 ppm a 300 ppm o 50 ppm a 200 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción, por ejemplo. En una o más realizaciones, utilizando CO_2 como un aditivo, la mezcla de reacción puede incluir CO_2 en un rango de 0,01%vol. a 50%vol. o 0,1%vol. a 20%vol. o 1%vol. a 10%vol. en base al volumen total de mezcla de reacción, por ejemplo. En realizaciones alternativas, dicho o dichos aditivos son CO_2 ausente. El uso e inclusión de CO_2 en procesos de epoxidación se describe, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. 5.625.084.

El proceso de epoxidación puede incluir además la introducción de uno o más haluros orgánicos a la mezcla de reacción, la olefina, el epóxido o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el haluro orgánico es un gas a temperatura ambiente o el haluro orgánico es gaseoso a la temperatura de epoxidación y presión de epoxidación. Ejemplos no restrictivos del haluro orgánico incluyen dicloruro de etileno, cloruro de etilo, cloruro de vinilo, cloruro de metilo y cloruro de metileno, por ejemplo. En algunas realizaciones, los haluros orgánicos que pueden usarse en los métodos de epoxidación proporcionados en la presente incluyen los descritos en la Publicación japonesa No. 2008184456A. En algunas realizaciones, el haluro orgánico es un gas por debajo de 100°C y a presión atmosférica. En una o más realizaciones, dicho o dichos haluros orgánicos se introducen en la reacción de epoxidación en una cantidad en un rango de 10 ppm a 500 ppm o 50 ppm a 400 ppm o 100 ppm a 300 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción, por ejemplo.

El proceso de epoxidación puede incluir además la utilización de moléculas de gas sin reaccionar como un diluyente, un portador, un medio de reacción inerte o combinaciones de los mismos. Dichas moléculas de gas pueden denominarse gas de lastre. Ejemplos no restrictivos de gas de lastre incluyen hidrocarburos, gases nobles, CO, CO_2, N_2 y combinaciones de los mismos. En una o más realizaciones específicas, el gas de lastre incluye N_2.

Los métodos anteriores pueden modificarse y optimizarse adicionalmente para la producción preparativa, piloto o a gran escala, ya sea por lotes o continua, usando los principios y la técnica del proceso químico tal como son aplicados por un experto en la técnica. Dichos principios y técnicas son enseñados, por ejemplo, en Practical Process Research & Development (2012).

Ejemplos

Para facilitar una mejor comprensión de la divulgación, se proporcionan los siguientes ejemplos de realizaciones. De ningún modo debe entenderse que los siguientes ejemplos limitan, o definen, el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Solo las Pasadas 23 de los Ejemplos 1 y 2 entran dentro del alcance de la invención. Todas las otras pasadas están fuera del alcance de la invención.

Ejemplo 1: Preparación catalizadora para el catalizador de la Tabla 1

A. Pasada 1: A 11,0 mL de agua desionizada se agregó 11,06 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,02 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,63 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. La solución resultante se combinó con 14 g de $CaCO_3$ escalenoédrico (Grado de Calidad Vicality Light de Specialty Minerals Co.) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 16,90 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,851 g de KNO_3 en 38 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,1%p de Ag y 4,8%p de KNO_3.

B. Pasada 2: A 11,0 mL de agua desionizada se agregó 11,04 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,12 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,32 g de óxido de plata y 4,0 de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse, seguido por la adición de 0,537 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ de tetrahidrato. La solución resultante se combinó con 14,06 g de $CaCO_3$ escalenoédrico (Grado de Calidad Vicality Light de Specialty Minerals Co.) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 27,81 g del material calcinado se suspendió en una solución de 1,69 g de KNO_3 en 63 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 53,7%p de Ag, 0,92%p de Mo y 5,7%p de KNO_3.

C. Pasada 3: A 8,46 mL de agua desionizada se agregó 8,48 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 8,48 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 14,46 g de óxido de plata y 3,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. A media porción de la solución resultante se agregó 0,104 g de NH_4ReO_4 y la solución resultante se combinó con 6,22 de $CaCO_3$ escalenoédrico (Grado de Calidad Vicality Light de Specialty Minerals Co.) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 4,02 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,197 g de KNO_3 en 9 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 49,2%p de Ag, 0,55%p de Re y 4,7%p de KNO_3.

D. Pasada 4: A 11,25 mL de agua desionizada se agregó 11,01 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,0 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,23 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,7 g de $Ca(OH)_2$ (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 4,02 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,197 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 54,2%p de Ag y 5,7%p de KNO_3.

E. Pasada 5: A 11,03 mL de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,08 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,30 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,7 g de alfa-Al_2O_3 (Norpro, tamizado en malla 20) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110 °C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,83 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,538 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 54,3%p de Ag y 5,2%p de KNO_3.

F. Pasada 6: A 11,25 g de agua desionizada se agregó 11,01 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,08 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,33 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,67 g de gamma-Al_2O_3 básico (SigmaAldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,78 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,517 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 54,3%p de Ag y 5,3%p de KNO_3.

G. Pasada 7: A 11,0 g de agua desionizada se agregó 11,07 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,11 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,52 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/4 de la solución resultante se combinó con 3,49 g de soporte de sílice (PQ grado de calidad 3050) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 7,58 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,415 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 54,8%p de Ag y 5,2%p de KNO_3.

H. Pasada 8: A 11,03 mL de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,08 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,30 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,6 g de MCM-41 de sílice mesoporoso (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,61 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,517 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 54,3%p de Ag y 5,1%p de KNO_3.

I. Pasada 9: A 11,03 mL de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,08 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,30 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,56 g de Florisil® ($MgSiO_3$) soporte (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,90 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,557 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 54,9%p de Ag y 5,3%p de KNO_3.

J. Pasada 10: A 11,25 g de agua desionizada se agregó 11,01 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,08 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,33 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,51 g de MgO (SigmaAldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 10,08 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,56 g de KNO_3 en

17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,1%p de Ag y 5,3%p de KNO_3.

K. Pasada 11: A 11,4 g de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,05 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,51 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,64 g de hidróxido de zirconio (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 8,58 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,516 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,2%p de Ag y 5,7%p de KNO_3.

L. Pasada 12: A 11,4 g de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,05 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,51 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,78 g de hidroxiapatita (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,62 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,546 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,4%p de Ag y 5,4%p de KNO_3.

M. Pasada 13: A 11,4 g de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,05 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,51 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,59 g de hidrotalcita sintética (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 8,73 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,511 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,2%p de Ag y 5,0%p de KNO_3.

N. Pasada 14: A 11,05 g de agua desionizada se agregó 11,22 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,20 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,42 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. La mitad de la solución resultante se combinó con 11,55 g de talco (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 4,0 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,203 g de KNO_3 en 9 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 43,0%p de Ag y 4,8%p de KNO_3.

O. Pasada 15: A 11,82 g de agua desionizada se agregó 11,46 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,52 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,93 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,51 g de talco (Sigma Aldrich), se calcinó 6 horas a 300°C y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,33 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,525 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,9%p de Ag y 5,3%p de KNO_3.

P. Pasada 16: A 11,82 g de agua desionizada se agregó 11,46 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,52 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,93 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,54 g de talco (Sigma Aldrich), se calcinó 6 horas a 600°C y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,3 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,51 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,9%p de Ag y 5,2%p de KNO_3.

Q. Pasada 17: A 11,2 mL de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,11 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,4 g de óxido de plata y 4,0 de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse, seguido por la adición de 0,270 g de NH_4ReO_4. 1/3 de la

solución resultante se combinó con 4,78 g de talco (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,63 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,532 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 53,6%p de Ag, 0,56%p de Re y 5,2%p de KNO_3.

R. Pasada 18: A 11,43 mL de agua desionizada se agregó 11,21 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,15 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,1 g de óxido de plata y 4,0 de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse, seguido por la adición de 0,564 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ de tetrahidrato. 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,85 g de talco (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,98 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,549 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 52,4%p de Ag, 0,96%p de Mo y 5,2%p de KNO_3.

S. Pasada 19: A 11,05 g de agua desionizada se agregó 11,22 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,20 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,42 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. La mitad de la solución resultante se combinó con 11,08 g de caolinita (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 4,03 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,208 g de KNO_3 en 9 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 43,9%p de Ag y 4,9%p de KNO_3.

T. Pasada 20: A 11,9 g de agua desionizada se agregó 11,20 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,14 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,6 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,63 g de caolinita (Sigma Aldrich), se calcinó 6 horas a 300°C y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,0 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,505 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 54,9%p de Ag y 5,3%p de KNO_3.

U. Pasada 21: A 11,9 g de agua desionizada se agregó 11,20 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,14 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,6 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,57 g de caolinita (Sigma Aldrich), se calcinó 6 horas a 600 ℃ y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,53 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,54 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,0%p de Ag y 5,7%p de KNO_3.

V. Pasada 22: A 11,9 g de agua desionizada se agregó 11,20 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,14 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,6 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una porción de 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,59 g de caolinita (Sigma Aldrich), se calcinó 6 horas a 800°C y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 8,75 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,486 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 55,1%p de Ag y 5,3%p de KNO_3.

W. Pasada 23: A 11,2 mL de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,11 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,4 g de óxido de plata y 4,0 de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse, seguido por la adición de 0,270 g de NH_4ReO_4. 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,85 g de caolinita (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 9,82 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,541 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 53,2%p de Ag, 0,55%p de Re y 5,2%p de KNO_3.

X. Pasada 24: A 11,43 mL de agua desionizada se agregó 11,21 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,15 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,1 g de óxido de plata y 4,0 de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse, seguido por la adición de 0,564 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ de tetrahidrato. 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,75 g de caolinita (Sigma Aldrich) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 10,32 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,576 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 52,9%p de Ag, 0,97%p de Mo y 5,3%p de KNO_3.

Y. Pasada 25: A 11,0 g de agua desionizada se agregó 11,105 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,07 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,14 g de óxido de plata y 4,0 g de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse. Una alícuota de 1/7 de la solución resultante se combinó con 4,05 g de pirofilita (ProFylite® producto de U.S. Aragonite Co.) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 5,65 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,278 g de KNO_3 en 9 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 38%p de Ag y 4,5%p de KNO_3.

Z. Pasada 26: A 11,2 mL de agua desionizada se agregó 11,05 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,11 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,4 g de óxido de plata y 4,0 de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse, seguido por la adición de 0,270 g de NH_4ReO_4. 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,62 g de pirofilita (ProFylite® producto de U.S. Aragonite Co.) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 10,1 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,553 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 54,4%p de Ag, 0,57%p de Re y 5,2%p de KNO_3.

AA. Pasada 27: A 11,43 mL de agua desionizada se agregó 11,21 g de etilendiamina seguido por adición lenta de 11,15 g de dihidrato de ácido oxálico a 50°C. A la solución homogénea resultante se agregó 20,1 g de óxido de plata y 4,0 de etanolamina a 50°C y se agitó hasta disolverse, seguido por la adición de 0,564 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ de tetrahidrato. 1/3 de la solución resultante se combinó con 4,87 g de pirofilita (ProFylite® producto de U.S. Aragonite Co.) y se mezcló bien en una pasta espesa homogénea, que se colocó en un horno a 110°C durante 1 hora, luego se calentó hasta 300°C a la tasa de 20°C por minuto y se calcinó a esta temperatura durante 4 horas. Una muestra de 10,33 g del material calcinado se suspendió en una solución de 0,571 g de KNO_3 en 17 mL de agua desionizada agitada durante 30 minutos y evaporada en un evaporador rotativo hasta secar a 60°C seguido por calcinación durante 2 horas a 110°C. La composición nominal del catalizador: 52,4%p de Ag, 0,97%p de Mo y 5,4%p de KNO_3.

Ejemplo 2: Evaluación de los catalizadores

Los catalizadores se evaluaron en un 3/8 en reactor de lecho fijo de acero inoxidable (6,35 mm) usando 2 g de catalizador diluido con 2 g de carburo de silicio en polvo. Un flujo continuo de 6,0% mol de propileno y 7,0% mol de oxígeno diluido por nitrógeno se aplicó a 1200 h-1 de velocidad espacial de flujo al catalizador en presencia de los modificadores de la alimentación EtCl (180 ppm) y NO (70 ppm). El desempeño del catalizador se determinó a una presión de 2 barg (200 kPa) y 255°C después de alcanzar un desempeño estable. Los resultados se presentan en la Tabla 1. La selectividad del óxido de propileno se calculó mediante la fórmula 100*[PO producido]/([PO producido] + [CO_2 producido]/3). La conversión de propileno se calculó mediante la fórmula 100*([PO producido]+[CO_2 producido]/3)/([PO producido] + [CO_2 producido]/3 + [Propileno sin reaccionar]). La conversión de O_2 (oxígeno) se calculó mediante la fórmula 100*([PO producido]/2+[CO_2 producido])/([PO producido]/2 + [CO_2 producido] + [O_2 sin reaccionar]).

Tabla 1: Resultados de la epoxidación en base a la composición catalizadora a 255°C

Pasada	Sistema catalizador	Selectividad del óxido de propileno (%)	Conversión de propileno (%)	Conversión de O_2 (%)
1	$Ag/CaCO_3/KNO_3$	51,60	20,60	53,40
2	$Ag/Mo/CaCO_3/KNO_3$	48,60	14,70	29,80
3	$Ag/Re/CaCO_3/KNO_3$	45,50	16,20	35,50
4	$Ag/Ca(OH)_2/KNO_3$	49,00	8,35	15,99
5	$Ag/alfa\text{-}Al_2O_3/KNO_3$	26,30	7,60	20,40

6	Ag/gamma-Al_2O_3 básico/KNO_3	0,00	18,81	98,95
7	Ag/SiO_2/KNO_3	0,00	5,60	18,50
8	Ag/MCM-41-Hex SiO_2/KNO_3	0,00	8,20	29,20
9	Ag/Florisil®($MgSiO_3$)/KNO_3	0,60	19,53	94,70
10	Ag/MgO/KNO_3	2,80	13,10	49,10
11	Ag/$Zr(OH)_4$	1,04	15,53	64,50
12	Ag/hidroxiapatita	28,90	2,81	6,88
13	Ag/hidrotalcita	0,49	8,05	27,16
14	Ag/talco/KNO_3	47,30	15,40	42,00
15	Ag/talco-300°C/KNO_3	42,30	11,80	24,90
16	Ag/talc-600°C/KNO_3	40,40	15,00	40,40
17	Ag/Re/talco/KNO_3	42,00	18,40	43,20
18	Ag/Mo/talco/KNO_3	5,90	0,67	1,90
19	As/caolinita/KNO_3	54,50	8,60	18,90
20	Ag/caolinita-300°C/KNO_3	54,40	9,60	21,20
21	Ag/caolinita-600°C/KNO_3[a]	44,70	1,70	4,00
22	Ag/caolinita-800°C/KNO_3[a]	22,90	0,60	1,80
23	Ag/Re/caolinita/KNO_3	49,00	12,50	24,30
24	Ag/Mo/caolinita/KNO_3	2,20	0,26	0,84
25	Ag/pirofilita/KNO_3	37,30	4,90	10,80
26	Ag/Re/pirofilita/KNO_3	32,60	10,70	30,30
27	Ag/Mo/pirofilita/KNO_3	0,00	0,16	0,57
[a] la temperatura de prueba es de 265°C				

La calcinación del soporte de caolinita a 600°C, cuando se transforma en metacaolina ($Al_2Si_2O_7$ amorfo) con pérdida de estructura de capas, resulta en pérdida de desempeño como puede observarse en la Tabla 1. El talco, por otro lado, retiene la estructura y desempeño incluso si el soporte se calcina a 600°C antes de la síntesis catalizadora. Similar en composición al talco, el soporte Florisil® amorfo ($MgSiO_3$) no produjo óxido de propileno en condiciones experimentales y CO_2 producido a alta conversión de alimentación. Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, se cree que la cristalinidad del soporte es un parámetro útil para obtener un buen desempeño. La modificación de Re del talco/caolinita/pirofilita en base a catalizadores de plata mostró una mejora en la actividad, mientras que la modificación de Mo resultó en pérdida completa de la actividad.

Ejemplo 3: Carga de metal reducida (Fuera del alcance de la invención)

Una variedad de catalizadores de epoxidación se evaluaron en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 3/8 de pulgada (6,35 mm) usando 2 g de catalizador. Un flujo continuo de 7,6% mol de propileno y 7,0% mol de oxígeno diluido por nitrógeno se aplicó a 1200 h-1 de velocidad espacial de flujo al catalizador en presencia de los modificadores de la alimentación EtCl (200 ppm) y NO (75 ppm). El desempeño del catalizador se determinó a una presión de 2 barg (200 kPa) y 255°C después de alcanzar un desempeño estable después de 24 horas. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

El catalizador comparativo 1 se formó a través del proceso descrito con respecto a la Pasada 1 del Ejemplo 1, con las concentraciones enumeradas en la Tabla 2. Los catalizadores comparativos 2, 3, 4 y catalizador 1 y 2 se prepararon usando el soporte caolinita comercialmente disponible por SigmaAldrich Co. a través del proceso descrito con respecto a la Pasada 19 del Ejemplo 1, con las concentraciones enumeradas en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Soporte	Contenido de Ag (%p)	Contenido de K (%p)	Conversión de propileno	Selectividad de PO	Productividad de PO lb/gf/hr
Comp 1	$CaCO_3$	56,5	2,3	16,6	41,2	1,0
Comp 2	Caolinita	56,4	2,3	7,9	49,7	0,6
Comp 3	Caolinita	47,5	1,2	12,2	16,0	0,3
Inv 1	Caolinita	46,9	2,3	10,1	54,2	0,9
Inv 2	Caolinita	46,5	3,3	9,0	53,0	0,8
Comp 4	Caolinita	46,0	4,4	8,9	45,6	0,6

Se observó que el catalizador 1 y 2 exhibieron una mayor conversión, selectividad y productividad con respecto a los ejemplos comparativos a la misma concentración (contenido de K) del promotor. Sin embargo, se observó además que aumentar la concentración del promotor no aumentó necesariamente el desempeño.

Aunque lo anterior se dirige a las realizaciones divulgadas en la presente, se pueden concebir otras realizaciones y realizaciones adicionales sin alejarse del alcance básico de las mismas y el alcance de las mismas se determina por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de epoxidación que comprende:

(a) plata que tiene un estado de oxidación de cero; y

(b) un componente sólido de filosilicato seleccionado de caolinita;

en donde la plata está depositada en el componente sólido de filosilicato;

en donde el catalizador comprende además una sal de nitrato de metal del Grupo 1 y un metal promotor seleccionado de: renio en donde el catalizador comprende de 10%p a 70%p de plata;

en donde el catalizador comprende de 0,5%p a 8%p en base al peso total del catalizador de epoxidación de la sal de nitrato de metal del Grupo 1 y de 0,5%p a aproximadamente 5,0%p del metal promotor.