



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 429**

51 Int. Cl.:
B01J 29/89 (2006.01)
C07D 301/12 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05800907 .7**
96 Fecha de presentación : **26.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1830957**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Procedimiento de epoxidación en el que el catalizador de zeolita de titanio o vanadio se trata previamente con un poliaminoácido.**

30 Prioridad: **17.12.2004 US 16053**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **Lyondell Chemical Technology, L.P.**
Two Greenville Crossing
4001 Kennett Pike, Suite 238
Greenville, Delaware 19807, US

72 Inventor/es: **Qin, Kun;**
Grey, Roger, A. y
Whitman, Peter, J.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 313 429 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de epoxidación en el que el catalizador de zeolita de titanio o vanadio se trata previamente con un poliaminoácido.

Campo de la invención

Esta descripción se refiere a un procedimiento de epoxidación para producir epóxidos a partir de olefinas y peróxido de hidrógeno usando un catalizador de zeolita de titanio o vanadio que se ha pretratado poniéndolo en contacto con un compuesto poliaminoácido, tal como el ácido etilendiaminotetraacético o una sal del mismo.

Antecedentes de la invención

Se han desarrollado muchos métodos diferentes para la preparación de epóxidos. En general, los epóxidos se forman mediante la reacción de una olefina con un agente oxidante en presencia de un catalizador. La producción de óxido de propileno a partir de propileno y un agente oxidante hidroperóxido orgánico, tal como hidroperóxido de etilbenceno o hidroperóxido de terc-butilo es una tecnología practicada con fines comerciales. Este procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador de molibdeno solubilizado, véase el documento de patente de EEUU 3.351.35, ó un catalizador de titanio sobre soporte de sílice, véase el documento de patente de EEUU 4.367.342. Otra tecnología practicada con fines comerciales es la epoxidación directa de etileno a óxido de etileno mediante reacción con oxígeno sobre un catalizador de plata. Desgraciadamente, no se ha demostrado que el catalizador de plata sea útil en la epoxidación comercial de olefinas de alto peso molecular.

Además del oxígeno y los hidroperóxidos de alquilo, otro agente oxidante útil para la preparación de epóxidos es el peróxido de hidrógeno. Los documentos de patente de EEUU Nos. 4.833.260, 4.859.785, y 4.937.216, divulgan, por ejemplo, la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicato de titanio.

Gran parte de las investigaciones actuales se dirigen a la epoxidación directa de olefinas con oxígeno e hidrógeno. En este procedimiento, se cree que el oxígeno y el hidrógeno reaccionan *in situ* para formar un agente oxidante. Se han propuesto muchos catalizadores diferentes para usar en la epoxidación directa de olefinas de alto peso molecular. Normalmente, el catalizador comprende un metal noble que se soporta sobre un silicato de titanio. Por ejemplo, el documento de patente JP 4-352771 divulga la formación de óxido de propileno a partir de propileno, oxígeno e hidrógeno utilizando un catalizador que contiene un metal del grupo VIII tal como paladio sobre un silicato de titanio en forma cristalina. Se cree que el metal del grupo VIII promueve la reacción de oxígeno e hidrógeno para formar un peróxido de hidrogeno, *in situ* agente oxidante. El documento de patente de EEUU No. 5.859.265 divulga un catalizador en el cual un metal de platino, seleccionado de Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt se soporta sobre silicalita de vanadio o titanio. Otros ejemplos de catalizadores de epoxidación directa incluyen oro sobre soporte de silicatos de titanio, véase por ejemplo el documento PCT Intl. Appl. WO 98/00413.

Una desventaja de los catalizadores de epoxidación directa descritos es que tienden a producir subproductos tales como glicoles o éteres de glicol formados por el anillo abierto del producto epoxidado o subproductos alcanos formados por la hidrogenación de la olefina. El documento de patente de EEUU No. 6.417.378 describe un procedimiento de epoxidación directa de olefinas, en el cual la selectividad para la reacción de olefina, oxígeno e hidrógeno en presencia de un metal noble que contiene zeolita de titanio se incrementa poniendo en contacto la zeolita de titanio con un agente lixivante tal como el ácido láctico.

Como con cualquier procedimiento químico, es deseable, sin embargo, lograr aun más mejoras en los métodos de epoxidación y catalizadores. Nosotros hemos descubierto un procedimiento adecuado y efectivo para formar un catalizador de epoxidación y su uso en la epoxidación de olefinas.

Sumario de la invención

La invención es un procedimiento para producir epóxidos a partir de olefinas y peróxido de hidrógeno usando un catalizador de zeolita de titanio o vanadio en el que el catalizador de zeolita se ha tratado previamente poniéndolo en contacto con un compuesto aminopoliácido. El procedimiento de la invención da como resultado una mayor selectividad para el epóxido deseado.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de epoxidación de la invención utiliza una zeolita de titanio o vanadio. Las zeolitas de titanio o vanadio comprenden la clase de sustancias zeolíticas en las que los átomos de titanio o vanadio se sustituyen por una parte de los átomos de silicio en la estructura reticulada de un tamiz molecular. Tales sustancias y su producción son bien conocidas en la técnica. Véase por ejemplo, los documentos de patente de EEUU Nos. 4.410.501 y 4.666.692.

Zeolitas de titanio y vanadio adecuadas son aquellos materiales cristalinos que tienen una estructura de tamiz molecular poroso con átomos de titanio y vanadio sustituidos en el armazón. La elección de la zeolita de titanio o vanadio empleada dependerá de un número de factores, incluyendo el tamaño y la forma de la olefina que se va a epoxidar. Por ejemplo, se prefiere usar una zeolita de titanio o vanadio relativamente de pequeño tamaño de poro tal

ES 2 313 429 T3

como una silicalita de titanio si la olefina es una olefina alifática inferior tal como etileno, propileno, o 1-buteno. Cuando la olefina es propileno, el uso de una silicalita de titanio TS-1 es especialmente ventajoso. Para una olefina voluminosa tal como ciclohexano, se puede preferir una zeolita de titanio o vanadio de gran tamaño de poro tal como una zeolita que tenga una estructura isomorfa con zeolita beta.

5

En particular se prefieren zeolitas de titanio o vanadio que incluyen la clase de tamices moleculares normalmente denominadas silicalitas de titanio, particularmente "TS-1" (que tienen una topología MFI análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-5), "TS-2" (que tienen una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-11), y "TS-3" (como se describe en el documento de patente de Bélgica No. 1.001.038). También son adecuadas para su uso, los tamices moleculares que contienen titanio que tienen una estructura tridimensional isomorfa a la zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, y MCM-41. Preferiblemente las zeolitas de titanio no contienen otros elementos en la estructura reticulada aparte de titanio, silicio, y oxígeno, aunque puede estar presentes cantidades minoritarias de boro, hierro, aluminio, sodio, potasio, cobre y similares.

10

15

Las zeolitas de titanio preferidas tendrán, en general, una composición que corresponde a la siguiente fórmula empírica $x\text{TiO}_2 (1-x)\text{SiO}_2$, en la que x está entre 0,0001 y 0,5000. Más preferiblemente, el valor de x es de 0,01 a 0,125. La relación molar de Si:Ti en la estructura reticulada de la zeolita es ventajosamente de 9,5:1 a 99:1 (más preferiblemente de 9,5:1 a 60:1). Es deseable también el uso de zeolitas relativamente enriquecidas con titanio.

20

La síntesis de zeolitas de titanio o vanadio es bien conocida en la técnica. La síntesis de zeolitas de titanio y vanadio normalmente comprende hacer reaccionar un compuesto de titanio o vanadio, una fuente de silicio, y un agente estructurante a una temperatura y durante un tiempo suficiente para formar una zeolita de titanio o vanadio. Después de formarse la mezcla de reacción, esta reacciona a una temperatura y tiempo suficiente para formar un tamiz molecular. Normalmente, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 250°C durante un periodo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 96 horas en un recipiente hermético bajo presión autógena. Preferiblemente, la mezcla de reacción se calienta en un intervalo de temperatura de aproximadamente 125°C a aproximadamente 200°C, más preferiblemente de aproximadamente 150°C a aproximadamente 180°C. Después del tiempo de reacción deseado, se recupera la zeolita de titanio o vanadio. Los métodos de recuperación de zeolitas adecuados incluyen filtración y lavado (normalmente con agua desionizada), evaporación rotatoria, centrifugación, y similares. La zeolita de titanio o vanadio se puede secar a una temperatura mayor de aproximadamente 20°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C. Preferiblemente, la zeolita de titanio o vanadio se calienta a temperaturas mayores de aproximadamente 400°C, normalmente de aproximadamente 450°C a aproximadamente 1000°C, y preferiblemente de aproximadamente 475°C a aproximadamente 600°C, con objeto de descomponer el agente estructurante contenido en los poros. Sin embargo, para el procedimiento de la invención no es necesario calentar la zeolita de titanio o vanadio antes del pretratamiento con el compuesto aminopoliácido. Si la zeolita de titanio o vanadio recién sintetizada se produce en forma de polvo, se puede secar por aspersión, granular o extrudir antes del pretratamiento con el compuesto amino-poliácido. Si se seca por aspersión, se granula o se extrude, la zeolita de titanio o vanadio, además, puede comprender un aglutinante o similar y puede ser moldeada, secada por aspersión, dada forma o extrudida en cualquier forma deseada antes o después del pretratamiento con el compuesto aminopoliácido.

25

30

35

40

El procedimiento de la invención utiliza una zeolita de titanio o vanadio pretratada. La zeolita de titanio o vanadio pretratada se forma poniendo en contacto una zeolita de titanio o vanadio con un compuesto aminopoliácido. Un aminopoliácido es cualquier compuesto que contiene al menos una función amino y dos o más funciones ácido tales como un ácido carboxílico, fosfórico o sulfónico; es preferible 3 ó más funciones ácido; y es más preferible 4 ó más funciones. Los aminopoliácidos incluyen ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminopolifosfónicos y ácidos aminopolisulfónicos. Los aminopoliácidos incluyen también las sales relacionadas de los aminopoliácidos, por ejemplo alcalis, metales alcalinoterreos o sales de amonio de los aminopoliácidos.

45

50

Los ácidos aminopolicarboxílicos preferidos incluyen los ácidos alquilen-diaminopoliácéticos, el ácido nitrilotriacético y el ácido iminodiacético. Los ácidos alquilendiaminopoliácéticos preferidos incluyen etilendiaminotetracético, etilendiaminotriacético y similares, y sus sales. Los ácidos aminopolifosfónicos preferidos incluyen ácidos aminodifosfónicos tales como el ácido (dimetilamino)metilendifosfónico y el ácido (aminoetilen)difosfónico, y sus sales. Los ácidos aminopolisulfónicos preferidos incluyen ácidos aminodisulfónico tales como 2-metilaminobutano-1,4-disulfonato, ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico, 4,4'-diamino-1,1'-biantraquinonil-3,3'-disulfónico, y similares, y sus sales. Aminopoliácidos particularmente preferidos son los ácidos aminopolicarboxílicos, y los especialmente preferidos incluyen los ácidos alquilendiaminopoliácidos, y sus sales. Se pueden poner en contacto también mezclas de aminopoliácidos con la zeolita de titanio y vanadio.

55

60

La zeolita de titanio o vanadio se pone en contacto con una solución de un compuesto aminopoliácido. La solución es normalmente una solución acuosa, pero puede ser cualquier otro disolvente que disuelva el compuesto aminopoliácido. Cualquier procedimiento de puesta en contacto convencional es adecuado. La temperatura de contacto no es crucial para la invención, sin embargo temperaturas bajas pueden necesitar periodos de contacto más largos. Preferiblemente la zeolita de titanio o vanadio se pone en contacto con el compuesto aminopoliácido a una temperatura mayor de 20°C. Las temperaturas de lavado preferidas son mayores de 40°C, más preferiblemente de 40°C a 80°C. Las presiones desde 0 a 1000 psig (Libras por pulgada cuadrada de presión de manómetro) se usan generalmente para los propósitos de la invención. Preferiblemente, la presión es suficiente para mantener la solución esencialmente como una fase líquida cuando se usan temperaturas elevadas.

65

ES 2 313 429 T3

El procedimiento de contacto se puede llevar a cabo en proceso continuo o por lotes. En una realización de la invención en lecho fijo, se prefiere pasar la solución del compuesto aminopoliácido a través de la zeolita de titanio o vanadio como una corriente de flujo tal que la solución efluente se arrastra continuamente desde el lecho fijo. Preferiblemente la solución de contacto se puede recircular. La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) en el intervalo de 0,1 a 24 es en general satisfactoria. Cuando el contacto se lleva a cabo como un proceso por lotes, la zeolita de titanio o vanadio se puede poner en contacto con la solución del compuesto aminopoliácido agitando la solución y separando la solución sobrenadante. El tiempo de contacto está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 hora a 30 días.

Con preferencia el contacto también abarca la separación de la solución del compuesto aminopoliácido de la zeolita contactada. Sin embargo, después de poner en contacto la zeolita de titanio o vanadio se puede recoger por filtración, centrifugación, decantación, u otros medios mecánicos tales como los usados anteriormente en la reacción de epoxidación de la invención. Después de poner en contacto y recoger la zeolita por filtración, centrifugación, decantación, u otros medios mecánicos, la zeolita de titanio o vanadio también se puede secar. El secado se puede llevar a cabo bajo vacío, con calor, o combinación de ambos. Preferiblemente, la zeolita de titanio o vanadio se calienta a una temperatura mayor de 350°C en presencia de una atmósfera de oxígeno o un gas inerte para calcinar o pirolizar la zeolita después de la etapa de contacto. Alternativamente, la zeolita de titanio o vanadio se puede pirolizar por calentamiento a una temperatura mayor de 350°C en presencia de un gas inerte después de la etapa de contacto. La zeolita de titanio o vanadio puesta en contacto se puede lavar también por cualquier procedimiento de lavado adecuado. Los disolventes de lavado preferidos incluyen agua, alcoholes, cetonas, y similares.

Después de poner en contacto la zeolita con el compuesto aminopoliácido, la zeolita de titanio o vanadio se puede usar en el procedimiento de epoxidación como un polvo o como un sólido de partículas de gran tamaño. Si la zeolita de titanio o vanadio pretratada está todavía en forma de polvo, preferentemente se puede secar por aspersion, granular o extrudar antes de la epoxidación. Si se seca por aspersion, se granula o extruda la zeolita de titanio o vanadio puede adicionalmente comprender un aglutinante o similar y se puede moldear, secar por aspersion, dar moldear o extrudar en cualquier forma deseada.

El procedimiento de epoxidación de la invención comprende poner en contacto una olefina y un peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita de titanio o vanadio. Las olefinas adecuadas incluyen cualquier olefina que tenga al menos un doble enlace carbono-carbono y, en general, a partir de 2 a 60 átomos de carbono. Preferiblemente la olefina es un alqueno acíclico de desde 2 a 30 átomos de carbono; el procedimiento de la invención es particularmente adecuado para la epoxidación de olefinas C₂-C₆. Puede estar presente más de un doble enlace, como en un dieno o un trieno, por ejemplo. La olefina puede ser un hidrocarburo (esto es, contienen solo átomos de carbono e hidrógeno) o puede contener grupos funcionales tales como grupos haluro, carboxilo, hidroxilo, éter, carbonilo, ciano, o grupos nitro, o similares. El procedimiento de la invención es especialmente útil para convertir el propileno en óxido de propileno.

El peróxido de hidrógeno se puede generar antes de usarse en la reacción de epoxidación. El peróxido de hidrógeno se puede obtener a partir de cualquier vía adecuada, incluyendo la oxidación de alcoholes secundarios tales como el isopropanol, el proceso de antraquinonas y a partir de la reacción directa de oxígeno e hidrógeno. La concentración del *reactante peróxido de hidrógeno acuoso* añadido a la reacción de epoxidación no es crítica. Las concentraciones típicas de peróxido de hidrógeno van de 0,1 a 90% en peso de hidróxido de hidrógeno en agua, preferiblemente 1 a 5% en peso.

La cantidad de peróxido de hidrógeno a la cantidad de olefina no es crítica, pero la relación molar más adecuada de peróxido de hidrógeno:olefina es de 100:1 a 1:100, y más preferentemente en el intervalo de 10:1 a 1:10. Teóricamente es necesario un equivalente de peróxido de hidrógeno para oxidar un sustrato de olefina monoinsaturada, pero puede ser deseable emplear un exceso de un reactante para optimizar la selectividad del epóxido.

El peróxido de hidrógeno también se puede generar *in situ* por reacción de oxígeno e hidrógeno en presencia de un catalizador de metal noble. Aunque cualquier fuente de alimentación de oxígeno e hidrógeno es adecuada, se prefieren el oxígeno molecular y el hidrógeno molecular.

Aunque se puede utilizar cualquier catalizador de metales nobles (esto es, catalizadores metálicos de oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio), solos o en combinación, son particularmente deseables los catalizadores metálicos de paladio, platino y oro. Los catalizadores de metales nobles adecuados incluyen metales nobles con alta superficie de área. Ejemplos de catalizadores de metales nobles adecuados incluyen paladio con alta superficie de área, paladio coloidal, y aleaciones de paladio. Sin embargo, los catalizadores de metales nobles particularmente preferidos son los catalizadores de metales nobles soportados que comprenden un metal noble y un soporte.

Para los catalizadores de metales nobles soportados, el soporte es preferiblemente un material poroso. Los soportes son bien conocidos en la técnica. No hay restricciones particulares en el tipo de soporte que se usa. Por ejemplo, el soporte puede ser óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, carbón y resinas de polímeros orgánicos. Los óxidos inorgánicos preferidos incluyen óxidos de elementos del grupo 2, 3, 4, 5, 6, 13 ó 14. Soportes de óxidos inorgánicos particularmente preferidos incluyen sílice, alúmina, titanio, zirconio, ceria, óxidos de niobio, óxidos de tántalo, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, sílice-titanio amorfo, sílice-zirconio amorfo, sílice-niobio amorfo, sílice-ceria, y similares. Las resinas de polímeros orgánicos preferidas incluyen poliestireno, copolímeros de estireno-divinilbence-

ES 2 313 429 T3

no, polietiliminas reticuladas y polibenzimidazol. Los soportes adecuados también incluyen resinas de polímeros orgánicos injertados en soportes de óxido inorgánico, tal como sílice-polietilenamina. Soportes preferidos también incluyen carbón. Soportes particularmente preferidos incluyen sílice, sílice-alúminas, titanía, zirconia, ceria, niobia y carbono.

5

Preferiblemente, el soporte tiene una superficie de área en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, y lo más preferible de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/g. Preferiblemente, el volumen de poro del soporte está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 mL/g, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 mL/g, y lo más preferible de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 mL/g. Preferiblemente, el tamaño medio de partícula del soporte está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 μm, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 μm, y lo más preferible de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 μm. El diámetro de poro medio está normalmente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Å, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 500 Å, y lo más preferible de aproximadamente 50 a aproximadamente 350 Å. En una realización preferente de la invención, el catalizador de metales nobles soportado comprende un metal noble soportado sobre una zeolita de titanio o vanadio pretratado. El catalizador de metales nobles soportado también puede comprender una mezcla de zeolita de titanio o vanadio que contiene metales nobles y una zeolita de titanio o vanadio sin metales nobles. La zeolita de titanio o vanadio sin metales nobles es un tamiz molecular que contiene titanio o vanadio y está libre de metales nobles añadidos.

20

El catalizador de metales nobles soportado contiene un metal noble. Aunque se puede utilizar cualquier metal noble (i.e., oro, plata, platino, paladio, iridio, ruterio, osmio), cada uno solo o en combinación, son particularmente deseables paladio, platino y oro y es especialmente preferido paladio. Normalmente, la cantidad de metal noble presente en el catalizador soportado estará en el intervalo de 0,001 a 20% en peso preferiblemente de 0,005 a 10% en peso, y particularmente de 0,01 a 5% en peso. La forma en la que el metal noble se incorpora al catalizador no se considera particularmente crítica. Por ejemplo, el metal noble se puede soportar sobre zeolita por impregnación, absorción, precipitación y similares. Alternativamente, el metal noble se puede incorporar a la zeolita mediante intercambio iónico, por ejemplo, con dicloruro de tetraminopaladio o dinitrato de tetraminopaladio.

25

No hay restricciones particulares con respecto a la elección del compuesto o complejo de metales nobles usado como fuente del metal noble en el catalizador soportado. Por ejemplo, los compuestos adecuados incluyen nitratos, sulfatos, haluros (por ejemplo, cloruros, bromuros), carboxilatos (por ejemplo, acetato, trifluoroacetato), y amino-complejos de metales nobles. Los metales nobles pueden estar en estado de oxidación en cualquier posición de 0 a +4 ó con cualquier combinación de tales estados oxidativos. Para alcanzar el estado de oxidación deseado o combinación de estados de oxidación, los compuestos de metales nobles se pueden pirolizar, calcinar, reducir, o una combinación de los mismos. Un rendimiento satisfactorio del catalizador se puede, sin embargo, lograr sin prerreducción. Para conseguir el estado activo del metal noble, el catalizador de metal noble soportado puede sufrir un pretratamiento tal como, tratamiento termal en oxígeno, nitrógeno, a vacío, hidrógeno o aire. En una realización preferida de la invención, la epoxidación de olefina con hidrógeno y oxígeno se lleva a cabo en presencia de una zeolita de titanio o vanadio que contiene metales nobles, la cual comprende un metal noble y una zeolita de titanio o vanadio pretratado. En esta realización particular, la zeolita de titanio o vanadio se puede pretratar con un aminopoliácido, bien antes o bien a continuación de la incorporación del metal noble. Preferiblemente, la zeolita de titanio o vanadio se ha pretratado con un aminopoliácido antes de la incorporación del metal noble. Si la zeolita de titanio o vanadio se pretrata con aminopoliácido antes de la incorporación del metal noble, la zeolita de titanio o vanadio pretratada se debe calentar a una temperatura mayor de 350°C con el fin de separar el aminopoliácido antes de la introducción del metal noble. Si se calienta, la zeolita de titanio o vanadio se calienta a temperaturas mayores de 350°C, y más preferiblemente de aproximadamente 375°C a aproximadamente 800°C. El calentamiento a alta temperatura se puede realizar en una atmósfera inerte que esté sustancialmente libre de oxígeno, tal como nitrógeno, argón, neón, helio o similar o mezcla de los mismos. Por "sustancialmente libre de oxígeno", se entiende la atmósfera inerte que contiene menos de 10.000 ppm de moles de oxígeno, preferiblemente menos de 2000 ppm. También, el calentamiento se puede realizar en una atmósfera de oxígeno, tal como aire o una mezcla de oxígeno y un gas inerte. De forma alternativa, el catalizador también se puede calentar en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno antes del calentamiento en atmósfera de oxígeno. El proceso de calentamiento se puede realizar tal que la corriente de gas (inerte, con oxígeno, o ambas) se pase a través de la zeolita de titanio o vanadio. De forma alternativa, el calentamiento se puede llevar a cabo de forma estática. La zeolita también se puede agitar o remover mientras esta en contacto con la corriente de gas.

55

El catalizador de zeolita de titanio o vanadio que contiene metales nobles también puede comprender una mezcla de zeolita de titanio o vanadio que contenga paladio y una zeolita de titanio o vanadio sin paladio. La zeolita de titanio o vanadio sin paladio es una zeolita de titanio o vanadio sin paladio añadido. La adición de una zeolita de titanio o vanadio sin paladio ha demostrado beneficios para la productividad del paladio que está presente en el catalizador.

60

Preferiblemente, la zeolita de titanio o vanadio sin paladio está pretratada también con un aminopoliácido.

Dependiendo de la olefina que se añade a la reacción, la epoxidación según la invención se puede llevar a cabo en fase líquida, en fase gaseosa, o en fase supercrítica. Cuando se usa un medio de reacción líquido, el catalizador esta preferiblemente en forma de suspensión o lecho fijo. El *procedimiento* se puede realizar usando un modo de operación de flujo continuo, semi-continuo o discontinuo.

65

ES 2 313 429 T3

Si se lleva a cabo una epoxidación en fase líquida (o supercrítica), es ventajoso trabajar a una presión de 1-100 bars y en presencia de uno o más disolventes. Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes, agua, CO₂ supercrítico, o mezclas de los mismos. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes C₁-C₄ tales como metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, o mezclas de los mismos. Se pueden usar alcoholes fluorinados. Se prefiere usar mezclas de los citados alcoholes con agua. Si se lleva a cabo una epoxidación en fase líquida (o supercrítica), es ventajoso usar un tampón. El tampón se añadirá normalmente al disolvente para formar una solución tampón. La solución tampón se emplea en la reacción para inhibir la formación de glicoles o éteres de glicol durante la epoxidación. Los tampones son bien conocidos en la técnica.

Los tampones útiles en esta invención incluyen cualquier sal adecuada de oxiácidos, la naturaleza y proporciones de los mismos en la mezcla son tales que el pH de sus soluciones puede ir de 3 a 10, preferiblemente de 4 a 9 y más preferiblemente de 5 a 8. Las sales adecuadas de oxiácidos contienen un anión y un catión. La porción aniónica de la sal puede incluir aniones tales como fosfato, carbonato, bicarbonato, carboxilatos (por ejemplo, acetato, ftalato, y similares), citrato, borato, hidróxido, silicato, aluminosilicato, o similares. La porción catiónica de la sal puede incluir cationes tales como amonio, alquilamonios (por ejemplo, tetralquilamonios, piridinius, y similares), metales alcalinos, metales alcalinotérreos, o similares. Ejemplos incluyen los cationes de NH₄, NBu₄, NMe₄, Li, Na, K, Cs, Mg, y Ca. Los tampones más preferidos incluyen tampones fosfato de metal alcalino y fosfato de amonio. Los tampones pueden contener preferiblemente una combinación de más de una sal adecuada. Normalmente, la concentración de tampón en el disolvente va de aproximadamente 0,0001 M a aproximadamente 1 M, preferiblemente de aproximadamente 0,001 M a aproximadamente 0,3 M. El tampón útil en esta invención puede también incluir la adición de gas amonio al sistema de reacción. El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en el modo discontinuo, continuo o semi-continuo usando un tipo apropiado de aparato o vaso de reacción como por ejemplo lecho fijo, lecho transportado, lecho fluidizado, suspensión con agitación, o reactor CSTR (reactor de tanque con agitación continua). El catalizador se prefiere en forma de suspensión o lecho fijo. Generalmente, también serán adecuados para usar en este procedimiento los métodos conocidos para llevar a cabo epoxidaciones de olefinas catalizadas por metales que usan un agente oxidante. De ese modo, los reactantes se pueden combinar todos a la vez o secuencialmente.

La epoxidación según la invención se lleva a cabo a una temperatura eficaz para alcanzar la epoxidación de la olefina deseada, preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 0-50°C, más preferiblemente, 20-120°C. Normalmente serán adecuados tiempos de reacción o residencia de aproximadamente 1 minuto a 48 horas, más preferiblemente 1 minuto a 8 horas. Es ventajoso trabajar a una presión de 1 a 100 atmósferas.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención. Los expertos en la técnica reconocerán muchas variaciones que están dentro del espíritu de la invención y del alcance de las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Catalizador TS-1 de tratamiento de EDTA

El TS-1 se puede preparar de acuerdo a cualquier procedimiento conocido en la literatura. Véase, por ejemplo, el documento de patente de EEUU No. 4.410.501, DiRenzo, *et. al.*, Microporous Materials (1997), Vol. 10, 283, ó Edler, *et. al.*, J. Chem. Soc, Chem. Comm. (1995), 155.

Catalizador 1A: El TS-1 secado por aspersión (15 g, 80% de TS-1, aglutinante de sílice, 2% en peso de titanio, calcinado a 550°C en aire) se suspende en una solución acuosa saturada de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (150 mL de EDTA 0,5% en peso) y se agita a 60°C durante 18 horas. Después de filtrar y lavar (3 veces con 100 mL de agua), el sólido obtenido se seca al aire a 110°C, y se calcina al aire a 550°C durante 4 horas. El catalizador 1A contiene 1,8% en peso de titanio.

Catalizador 1B: El TS-1 secado por aspersión (20 g, 80% de TS-1, aglutinante de sílice, 2% en peso de titanio, calcinado a 550°C en aire) se suspende en una solución acuosa del ácido *dihidrato*-etilendiaminotetraacético dipotásico (K₂-EDTA) (300 g de la solución de K₂-EDTA al 3% en peso) y se agita a 60°C durante 18 horas. Después de la filtración el sólido recogido se lava con agua (3 veces con 100 mL). Luego, el sólido lavado se refluje en una solución de ácido acético (100 mL de ácido acético 0,1 M) durante 1 hora. Después de filtrar y lavar (3 veces con 100 mL de agua), el sólido obtenido se seca al aire a 110°C, y se calcina al aire a 550°C durante 4 horas. El catalizador 1B contiene 1,8% en peso de titanio.

Ejemplo 2

Epoxidación de propileno con peróxido de hidrógeno

TS-1 secado por dispersión (como ejemplo comparativo). Los catalizadores 1A y 1B se usan en epoxidación de propileno discontinua con peróxido de hidrógeno según el siguiente procedimiento:

Se añade una solución de metanol, agua y peróxido de hidrógeno (40 g de solución, 84% de MeOH, 11% de H₂O, y 5% de H₂O₂) en un reactor PARR de 125 mL equipado con una barra agitadora. El catalizador (0,15 g) se suspende en

ES 2 313 429 T3

la solución de reacción, y el reactor se carga con propileno (20 g). El sistema sellado se calienta luego a 50°C durante 30 minutos. La concentración de peróxido de hidrógeno que no ha reaccionado se determina por titulación (método del tiosulfato sódico) y los productos se analizan con un GC (cromatógrafo de gases).

5 El resultado se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 3

10 *Preparación de catalizadores de Pd/TS-1*

Catalizador comparativo 3A: el TS-1 secado por dispersión (16 g, 80% de TS-1, aglutinante de sílice, 2% en peso de titanio, calcinado a 550°C al aire) se dispersa en agua (14 g). Luego se añade una solución acuosa de dinitrato de tetraaminopaladio (0,299 g de solución acuosa que contiene 5,37% en peso de paladio) y la suspensión se agita a 30°C durante 10 minutos. El pH se ajusta a 7,0 con *hidróxido amónico al 30%* en peso y la suspensión se agita a 30°C durante 35 minutos adicionales antes de ajustar el pH a 7,6. La suspensión se filtra y la torta de filtrado se lava con agua (100 mL, 3 veces). Los sólidos se secan a vacío a 55°C durante 6 horas, luego se calcinan al aire a 300°C durante 4 horas. Los sólidos calcinados se transportan después a un tubo de cuarzo, se calientan a 100°C y se tratan con 5% en volumen de hidrógeno en nitrógeno (100 cc/min) durante una hora.

20 El sólido desecado contiene 0,1% en peso de paladio y 2% en peso de titanio.

Catalizador 3B: El catalizador 3B se produce según el procedimiento del catalizador 3A comparativo, excepto en que se usa el catalizador 1A (16 g) en lugar del TS-1 secado por aspersión. El sólido desecado contiene 0,1% en peso de paladio y 1,8% en peso de titanio.

Catalizador 3C: El catalizador 3C se produce según el procedimiento del catalizador comparativo 3A, excepto en que se usa el catalizador 1B (16 g) en lugar del TS-1 secado por aspersión. El sólido desecado contiene 0,1% en peso de paladio y 1,8% en peso de titanio.

30

Ejemplo 4

35 *Epoxidación directa de propileno con hidrógeno y oxígeno*

Para evaluar el rendimiento de los catalizadores preparados en el ejemplo 3, se lleva a cabo la epoxidación de propileno usando oxígeno e hidrógeno. Se emplea el siguiente procedimiento.

40 Se prepara una solución tamponada de fosfato amónico 0,1 M disolviendo dihidrógeno fosfato de amonio ((NH₄)H₂PO₄, 11,5 g) en agua desionizada (900 g). Se añade hidróxido de amonio acuoso (NH₄OH al 30%) a la solución hasta que el pH llegue a 6 en un peachímetro. El volumen de la solución se incrementa después hasta 1000 mL con agua ionizada.

45 Después se prepara una solución de trabajo diluyendo 125 g de la solución tamponada fosfato de amonio con otros 125 g de agua desionizada, y mezclando con metanol (750 g).

El sistema de reacción consiste en un reactor tipo CSTR (reactor de tanque continuo con agitación) de acero inoxidable de 300 cc. La alimentación líquida y gaseosa entra en el reactor, y sale a través de un filtro de salida. El catalizador (6 g) y la solución de trabajo (100 mL) se añaden en el reactor como una dispersión. La dispersión en el reactor se calienta a 60°C bajo una presión de 300 psig, y se agita a 1000 rpm. Solución de trabajo adicional se bombea a través del reactor a una velocidad de aproximadamente 30 g/hr. La velocidad de flujo de gas fue aproximadamente 4500 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) de 5% volúmenes de oxígeno en nitrógeno, 280 sccm de propileno, y 135 sccm de hidrógeno. Durante la reacción se producen óxido de propileno y equivalentes ("POE"), los cuales incluyen óxido de propileno ("PO"), propilenglicol, y éteres de glicol. Los productos que salen del reactor (tanto en fase líquida como fase gaseosa) se analizan mediante un GC. Los resultados de los análisis de GC se usan para calcular las selectividades mostradas en la tabla 2.

60

65

ES 2 313 429 T3

TABLA 1

Resultados de la epoxidación discontinua con peróxido de hidrógeno usando catalizadores tratados y no tratados

Catalizador	Conversión de H ₂ O ₂ (%)	PO producido (mmol)	POE producido (mmol)	Productividad de Ti (mol POE/ mol Ti/min)	Selectividad de PO/POE (%)
TS-1*	68,2	0,233	0,251	20,1	92,8
1A	65,6	0,232	0,245	21,8	94,5
1B	51,0	0,186	0,194	17,2	96,0

*Ejemplo comparativo

¹Selectividad PO/POE = moles de PO/(moles de PO + moles de glicoles + moles de glicol-éteres) * 100.

TABLA 2

Resultados de la epoxidación directa continua

Catalizador	% en peso de Pd	Productividad ¹	Selectividad de PO/POE (%) ²
3A*	0,1	0,48	85
3B	0,1	0,55	89
3C	0,1	0,45	90

*Ejemplo comparativo

¹Productividad = gramos POE producidos/gramos de catalizador por hora

²Selectividad PO/POE = moles de PO/(moles de PO + moles de glicoles + moles de glicol-éteres) * 100.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de epoxidación que comprende hacer reaccionar una olefina con peróxido de hidrogeno en presencia de una zeolita de titanio o vanadio, en la que la zeolita se pretrata poniéndola en contacto con un compuesto aminopoliácido.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la zeolita es una silicalita de titanio.
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la zeolita es TS-1.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la olefina es una olefina C₂-C₆.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto amino-poliácido se selecciona del grupo que consiste en ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminopolifosfónicos, ácidos aminopolisulfónicos, y mezclas de los mismos.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el aminopoliácido se selecciona del grupo que consiste en ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotriacético, ácido nitrilotriacético, ácido iminodiacético, y mezclas de los mismos.
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción de olefina y peróxido de hidrógeno se lleva a cabo en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua, alcoholes C₁-C₄, CO₂ supercrítico, y mezclas de los mismos.
- 30 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el peróxido de hidrógeno se forma mediante la reacción *in situ* de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metales nobles.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el catalizador de metales nobles comprende un metal noble y un soporte.
- 35 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el metal noble se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino, y oro.
11. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el soporte se selecciona del grupo que consiste en carbono, titania, zirconia, ceria, óxidos de niobio, sílice, alumina, sílice-alumina, óxidos de tántalo, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, sílice-titania, sílice-zirconia, sílice-ceria, sílice-niobia, poliestireno, copolímeros divinilbenceno-estireno, polietilendiaminas reticuladas, polibenzimidazol, y mezclas de los mismos.
- 40 12. Un procedimiento de epoxidación, el cual comprende hacer reaccionar una olefina, hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de zeolita de titanio o vanadio que contiene metales nobles que comprende un metal noble y una zeolita de titanio o vanadio, en el que la zeolita se ha pretratado haciéndola contactar con un compuesto aminopoliácido.
- 45 13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la olefina es una olefina C₂-C₆.
14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto amino-poliácido se selecciona del grupo que consiste en ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminopolifosfónicos, ácidos aminopolisulfónicos, y mezclas de los mismos.
- 50 15. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto amino-poliácido se selecciona del grupo que consiste en ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotriacético, ácido nitrilotriacético, ácido iminodiacético, y mezclas de los mismos.
- 55 16. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la reacción de olefina, hidrógeno y oxígeno se lleva a cabo en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua, alcoholes CrC₄, CO₂ supercrítico, y mezclas de los mismos.
- 60 17. Un procedimiento que comprende poner en contacto una zeolita de titanio o vanadio con un compuesto aminopoliácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminopolifosfónicos, ácidos amino-polisulfónicos, y mezclas de los mismos.
18. El procedimiento de la reivindicación 17 que comprende además calentar la zeolita de titanio o vanadio a una temperatura mayor de 350°C.
- 65 19. El procedimiento de la reivindicación 17 que comprende además lavar la zeolita de titanio o vanadio puesta en contacto.

ES 2 313 429 T3

20. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el aminopoliácido se selecciona del grupo que consiste en ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotriacético, ácido nitrilotriacético, ácido iminodiacético, y mezclas de los mismos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65