



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 236 297**

51 Int. Cl.:
C07D 301/10 (2006.01)
C07D 301/06 (2006.01)
C07D 301/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **01966171 .9**
96 Fecha de presentación : **24.08.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1360181**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2003**

54 Título: **Catalizador de epoxidación y procedimiento.**

30 Prioridad: **19.01.2001 US 765812**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.07.2005**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.03.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.03.2009**

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

72 Inventor/es: **Grey, Roger, A.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 236 297 T5

DESCRIPCIÓN

Catalizador de epoxidación y procedimiento.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a la epoxidación de olefinas tales como propileno por reacción de la olefina con hidrógeno y oxígeno usando un catalizador de metal noble dopado con metal sobre silicalita de titanio, siendo una característica esencial de la invención que se evita sustancialmente la reducción del dopante previamente a su uso. Según la invención se evita sustancialmente la hidrogenación indeseable de la olefina durante la reacción de epoxidación.

Antecedentes de la invención

Se sabe epoxidizar olefinas tales como propileno para formar óxido de propileno por reacción de propileno, hidrógeno y oxígeno usando un catalizador que comprende paladio y platino o silicalita de titanio. Véase "Synthesis of Propylene Oxide from Propylene, Oxygen, and Hydrogen. Catalyzed by Palladium-Platinum-Containing Titanium Silicalite" By: R. Meiers, U. Dingerdissen, and W.F. Holderich, Journal of Catalysis 176, 376-386 (1998). Una característica de tales procedimientos anteriores ha sido la reducción de los catalizadores previamente a su uso en la reacción de epoxidación. Los sistemas anteriores han estado caracterizados por la formación indeseable de excesivas cantidades de propano que son el resultado de la hidrogenación del reactante de propileno.

Sumario de la invención

Según la presente invención, se ha encontrado que la hidrogenación de la olefina durante la epoxidación se reduce hasta un punto considerable cuando el catalizador de metal noble dopado con metal, Pd/Pt sobre silicalita de titanio, no está completamente reducido por medio químicos o térmicos previamente a su uso en la reacción de epoxidación. Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la epoxidación de una olefina como se reivindica en la reivindicación 1.

30 Descripción detallada de la invención

El catalizador usado según esta invención comprende silicalita que contiene titanio con paladio incorporado, que se puede preparar según procedimientos conocidos. Como característica crítica, el catalizador comprende también un componente dopante metálico que está en un estado sustancialmente no reducido. Un 50-100% del componente dopante tiene una valencia por encima de cero, ilustrativamente una valencia de mas 2.

El componente dopante es platino. El componente dopante se puede usar en cantidades catalíticas con relación al paladio, por ejemplo, se puede usar una relación en peso de metal dopante a paladio tan baja como 1:40, preferentemente la relación es 1:30-1:1.

Se usa convenientemente el procedimiento de preparación del documento USP 6.063.942, en el que se emplea la preparación de intercambio iónico y el catalizador resultante sin secar o calcinar se usa en la epoxidación. Por tal procedimiento se evita esencialmente la reducción del componente dopante.

También el catalizador dopado se puede aislar y secar en condiciones suaves y usar subsecuentemente para la reacción de epoxidación.

Los procedimientos de preparación secuencial en los que los componentes del catalizador se incorporan separadamente con la silicalita con o sin secado entre etapas con tal de que se evite la reducción sustancial del metal dopante.

Los catalizadores que se van a preparar y usar en la presente invención comprenden una silicalita de titanio o vanadio y paladio como un metal noble. Las silicalitas apropiadas son aquellos materiales cristalinos que tienen una estructura de tamiz molecular poroso con átomos de titanio o vanadio substituido en la red. La elección de la silicalita empleada dependerá de un número de factores, incluyendo el tamaño y forma de la olefina que se va a epoxidizar. Por ejemplo, se prefiere usar una silicalita de titanio o vanadio de poro relativamente pequeño tal 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 o silicalita de vanadio es especialmente ventajoso. Para una olefina masiva tal como ciclohexeno, se puede preferir una zeolita de titanio de poro más grande tal como una silicalita de titanio que tiene una estructura isomorfa de la zeolita beta.

Las que contienen titanio útiles como catalizadores en la etapa de epoxidación del procedimiento comprende la clase de sustancias zeolíticas en las que los átomos de titanio está substituyendo a una porción de los átomos de silicio en la estructura reticular de un tamiz molecular. Tales sustancias son bien conocidas en la técnica.

Las que contienen titanio particularmente preferidas incluyen la clase de tamices moleculares denominados comúnmente silicalitas de titanio, particularmente "TS-1" (que tiene una topología MFI análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-5), "TS-2" (que tiene una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-11), y "TS-3" (como se describe en la patente belga No. 1.001.038). También son apropiados para su uso los tamices

ES 2 236 297 T5

moleculares que tienen estructuras reticulares, isomorfas de la zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12 y MCM-41. La zeolita que contiene titanio no contiene preferentemente otros elementos distintos de titanio, silicio y oxígeno en la estructura reticular, aunque pueden estar presentes cantidades minoritarias de boro, hierro, aluminio y similares. También pueden estar presentes en la estructura reticular de la zeolita otros metales tales como estaño o vanadio además del titanio, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.780.654 y 5.744.619.

Los catalizadores de zeolita que contiene titanio preferidos apropiados para su uso en el procedimiento de esta invención tendrán generalmente 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 0,500. Más preferentemente, el valor de x es de 0,01 a 0,125. La relación molar de Si:Ti en la estructura reticular de la zeolita es ventajosamente de 9,5:1 a 99:1 (lo más preferentemente de 9,5:1 a 60:1). También puede ser deseable el uso de zeolitas relativamente ricas en titanio.

Típicamente, la cantidad de metal noble presente en el catalizador estará en el intervalo de 0,01 a 20 por ciento en peso, preferentemente de 0,1 a 5 por ciento en peso.

Según la invención, la zeolita en forma de partículas se suspende en un disolvente apropiado tal como agua o metanol o mezclas, y se incorporan a la zeolita tanto el metal noble como el metal dopante por contacto con una disolución que contiene un compuesto soluble de los metales, por ejemplo, cloruro de treaamina-Pd y cloruro de tetraamina-Pt acuosos con o sin hidróxido de amonio añadido. No hay restricciones particulares distintas de la solubilidad con respecto a la elección del compuesto o complejo metálico usado como fuente de metal noble. Por ejemplo, los compuestos apropiados para tal propósito incluyen los nitratos, sulfatos, haluros (por ejemplo, cloruros bromuros), carboxilatos (por ejemplo, acetato), y complejos de amina de metales nobles y metales dopantes.

Las temperaturas ambiente son apropiadas para la preparación del catalizador, aunque se pueden usar temperaturas más altas o más bajas, por ejemplo, 0°-200°C. Generalmente la preparación del catalizador es completa en una hora más o menos, aunque se pueden usar tiempos más cortos o más largos, por ejemplo, 5 minutos - 24 horas.

Como característica especial de la invención, la suspensión resultante de la preparación de catalizador que comprende los metales en forma no reducida se puede usar directamente para la epoxidación de olefina. Por ejemplo, después de la finalización de la preparación del catalizador la temperatura se puede ajustar a la temperatura de epoxidación deseada y hacer reaccionar el oxígeno, hidrógeno y olefina directamente en la suspensión que contiene el catalizador para formar el epóxido. Los resultados de epoxidación conseguidos por ello pueden ser mejores que los conseguidos por los procedimientos previos en los que el catalizador se seca y calcina antes de su uso. El efecto se consigue también cuando el catalizador se aísla antes del uso con tal de que se evite una reducción sustancial.

Aunque se prefiere preparar catalizador nuevo y usar el catalizador directamente en la reacción de epoxidación, se pueden conseguir beneficios añadiendo un complejo de metal noble y ion dopante intercambiable a una suspensión que contiene catalizador desactivado preparado por procedimientos convencionales o por los procedimientos descritos anteriormente.

La olefina que se va a epoxidizar puede ser cualquier compuesto orgánico que contiene por lo menos un sitio de insaturación etilénica (es decir, por lo menos un doble enlace carbono-carbono). La olefina puede ser de carácter alifático, aromático o cicloalifático y puede tener una estructura lineal o ramificada, siendo el(los) sitio(s) de insaturación etilénica terminal(es) y/o interno(s). La olefina contiene preferentemente 2-30 átomos de carbono; el procedimiento de la invención es particularmente apropiado para epoxidizar monoolefinas de C_2 - C_6 . Puede estar presente más de un doble enlace como en un dieno o trieno, por ejemplo. La olefina puede ser un hidrocarburo (es decir, contiene solo átomos de carbono e hidrógeno) o puede contener grupos funcionales tales como grupos haluro, carboxilo, hidroxilo, éter, carbonilo, ciano, o nitro, o similares.

Los ejemplos típicos de olefinas apropiadas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, cis y tras 2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, pentenos, isopreno, hexenos, octenos, nonenos, decenos, undecenos, dodecenos, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitopentadieno, vinilciclohexano, vinilciclohexeno, cloruro de alilo y alcohol alílico, cloruro de metalilo, alcohol metalílico, acrilatos y metacrilatos de alquilo, ácidos grasos insaturados y sus ésteres, estireno, alfa-metil estireno, divinilbenceno, indeno y estilbeno. Se pueden usar, por supuesto, mezclas de olefinas, si así se desea. El procedimiento de esta invención es especialmente útil para convertir propileno en óxido de propileno.

El procedimiento de la invención se puede realizar apropiadamente en las condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura, presión, relaciones de reactantes) descritas en las siguientes solicitudes de patente publicadas: WO 96/02323, WO 97/25143, DE 19600709, WO 97/31711, WO 97/47386, JP 4-352771, JP H8-269029, y H8-269030.

La cantidad de catalizador usado se puede determinar en base a la relación molar de titanio contenido en la zeolita de titanio a la olefina que se suministra por unidad de tiempo. Típicamente, está presente suficiente catalizador para proporcionar una relación de titanio/alimentación de olefina de 0,00001 a 0,1.

La epoxidación se lleva a cabo en fase líquida, y es ventajoso trabajar a una presión de 1-100 bares. Los disolventes apropiados usados en la preparación del catalizador y en la epoxidación incluyen, pero no están limitados a, alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, o sus mezclas, y agua. Se pueden usar alcoholes fluorados. También es posible usar mezclas de los citados alcoholes con agua. Son preferidos metanol y

ES 2 236 297 T5

metanol/agua. Se puede añadir disolvente adicional antes o durante la epoxidación para mejorar los resultados del procedimiento.

La epoxidación según la invención se lleva a cabo a una temperatura efectiva para conseguir la deseada epoxidación de la olefina, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 0-125°C (más preferentemente, 20-80°C). La relación molar de hidrógeno a oxígeno se puede variar usualmente en el intervalo de $H_2:O_2=1:20$ a 5:1 y es especialmente favorable a de 1:5 a 2:1.

La relación molar de oxígeno a olefina es usualmente de 1:1 a 1:20, y preferentemente de 1:1,5 a 1:10. Las relaciones molares de O_2 a olefina relativamente altas (por ejemplo, de 1:1 a 1:3) pueden ser ventajosas para ciertas olefinas. Como gas portador, se puede usar cualquier gas inerte. La relación molar de olefina a gas portador está entonces usualmente en el intervalo de 1:100 a 4:1, y especialmente de 20:1 a 1:1.

Como gas portador inerte, son apropiados gases nobles tales como helio, neón, argón, kriptón y xenón, además de nitrógeno y dióxido de carbono. También son apropiados hidrocarburos saturados con 1-8, especialmente 1-6, y preferentemente 1-4 átomos de carbono, por ejemplo, metano, etano, propano y n-butano. El nitrógeno y los hidrocarburos de C_1 - C_4 saturados son los gases portadores inertes preferidos. También se pueden usar mezclas de los gases portadores inertes listados.

Específicamente en la epoxidación de propileno según la invención, se puede suministrar propano de tal modo que, en presencia de un exceso apropiado de gas portador, se eviten con seguridad los límites explosivos de las mezclas de propileno, propano, hidrógeno, y oxígeno y de este modo no se pueda formar una mezcla explosiva en el reactor o en las conducciones de alimentación y descarga.

Se pueden usar modificadores tales como se describe en las patentes de EE.UU. 6.008.388 y 6.005.123.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención y los procedimientos comparativos.

Ejemplo 1

Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio(II) añadido a TS1 (Comparativo)

Se disuelve dibromuro de tetraamminapaladio(II) (0,0186 gramos) en 20 gramos de agua desionizada. Esta disolución se añade a un reactor de vidrio equipado con una barra de agitación magnética que contiene un gramo de un polvo de silicalita de titanio (TS1 con titanio = 2,1% en peso), suspendido en 87 gramos de metanol. La mezcla se deja agitar a 23°C durante 2 h. El reactor de vidrio se sumerge a continuación en un baño de temperatura constante a 45°C y el reactor se equipa con un tubo de inmersión de vidrio a través del cual se hace pasar una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (10% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) para burbujear a través de la disolución a una velocidad de 100 cm^3 /minuto a presión atmosférica durante el tiempo designado. Para mantener un volumen constante de metanol en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio colocado antes del reactor (también en el baño a 45°C) que contiene 250 gramos de metanol. El vapor del reactor se analiza por medio de CG (cromatografía de gases) on-line cada h. Después de la terminación del experimento se analiza la fase líquida por CG.

Ejemplo 2

Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio(II) y dicloruro de tetraamminaplatino(II) añadidos a TS1

Se prepara una disolución madre de dicloruro de tetraamminaplatino(II) disolviendo dicloruro de tetraamminaplatino(II) (0,0179 gramos) en 20 gramos de agua desionizada.

Se disuelve dibromuro de tetraamminapaladio(II) (0,0186) gramos en 18 gramos de agua desionizada. Se añaden dos gramos de la disolución madre de dicloruro de tetraamminaplatino(II) a la disolución de dibromuro de tetraamminapaladio(II). La disolución combinada de las sales de paladio y platino se añade a un reactor de vidrio equipado con una barra de agitación magnética que contiene un gramo de un polvo de silicalita de titanio (TS1 con titanio = 2,1% en peso), suspendido en 87 gramos de metanol. La mezcla se deja agitar a 23°C durante 2 h. El reactor de vidrio se sumerge a continuación en un baño de temperatura constante a 45°C y el reactor se equipa con un tubo de inmersión de vidrio a través del cual se hace pasar una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (10% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) para burbujear a través de la disolución a una velocidad de 100 cm^3 /minuto a presión atmosférica durante el tiempo designado. Para mantener un volumen constante de metanol en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio colocado antes del reactor (también en el baño a 45°C) que contiene 250 gramos de metanol.

El vapor del reactor se analiza por CG on-line cada h. Después de la terminación del experimento la fase líquida se analiza por CG.

ES 2 236 297 T5

Ejemplo 3

Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio(II) aislado/TS1 (Comparativo)

- 5 Un reactor de vidrio equipado con una barra de agitación magnética que contiene un gramo de TS-1 impregnada con dibromuro de tetraamminapaladio(II) (preparada como en el ejemplo 21) se suspende en una mezcla de 87 gramos de metanol y 20 gramos de agua desionizada. La mezcla se deja agitar a 23°C durante 2 h. El reactor de vidrio se sumerge a continuación en un baño de temperatura constante a 45°C y se equipa el reactor con un tubo de inmersión de vidrio a través del cual se hace pasar una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (10% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) para burbujear a través de la disolución a una velocidad de 100 cm³/minuto a presión atmosférica durante el tiempo designado. Para mantener un volumen constante de metanol en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio colocado antes del reactor (también en el baño a 45°C) que contiene 250 gramos de metanol. El vapor del reactor se analiza por medio de CG on-line cada h. Después de la terminación del experimento se analiza la fase líquida por CG.

Ejemplo 4

Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio(II) aislado/TS1 y dicloruro de tetraamminaplatino(II) añadido

- 20 Se prepara una disolución madre de dicloruro de tetraamminaplatino(II) disolviendo dicloruro de tetraamminaplatino(II) (0,0179 gramos) en 20 gramos de agua desionizada.

- 25 Se añaden dos gramos de la disolución madre a 18 gramos de agua desionizada y esta disolución se añade a un reactor de vidrio equipado con una barra de agitación magnética que contiene un gramo de una TS-1 impregnada con dibromuro de tetraamminapaladio(II) (preparada como en el ejemplo 21) suspendida en 87 gramos de metanol. La mezcla se deja agitar a 23°C durante 2 h. El reactor de vidrio se sumerge a continuación en un baño de temperatura constante a 45°C y el reactor se equipa con un tubo de inmersión de vidrio a través del cual se hace pasar una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (10% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) para burbujear a través de la disolución a una velocidad de 100 cm³/minuto a presión atmosférica durante el tiempo designado. Para mantener un volumen constante de metanol en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio colocado antes del reactor (también en el baño a 45°C) que contiene 250 gramos de metanol. El vapor del reactor se analiza por CG on-line cada h. Después de la terminación del experimento la fase líquida se analiza por CG.

Ejemplo 5

Epoxidación con dicloruro de tetraamminapaladio añadido a TS1 (Comparativo)

- 40 La reacción se efectúa como en el ejemplo 1, excepto que se usa dicloruro de tetraamminapaladio(II) (0,014 gramos) en lugar de dibromuro de tetraamminapaladio(II).

Ejemplo 6

Epoxidación con dicloruro de tetraamminapaladio(II)/TS1 y dicloruro de tetraamminaplatino(II) añadido a TS1

- 45 La reacción se efectúa como en el ejemplo 2, excepto que se usa dicloruro de tetraamminapaladio(II) (0,014 gramos) en lugar de dibromuro de tetraamminapaladio(II).

Ejemplo 7

- 50 *Epoxidación con dicloruro de tetraamminapaladio(II)/TS1 y dicloruro de tetraamminaplatino(II) añadido a TS1*

- 55 La reacción se efectúa como en el ejemplo 6, excepto que se usan 4 gramos de disolución madre de dicloruro de tetraamminaplatino(II).

Ejemplo 8

Epoxidación con dicloruro de tetraamminapaladio(II)/TS1 y dicloruro de tetraamminaplatino(II) añadido a TS1

- 60 La reacción se efectúa como en el ejemplo 6, excepto que se usa 1 gramo de disolución madre de dicloruro de tetraamminaplatino(II).

Ejemplo 9

- 65 *Epoxidación con dicloruro de tetraamminapaladio(II)/TS1 y dicloruro de tetraamminaplatino(II) añadido a TS1*

- La reacción se efectúa como en el ejemplo 6, excepto que se usan 0,5 gramos de disolución madre de dicloruro de tetraamminaplatino(II).

ES 2 236 297 T5

Ejemplo 10

Epoxidación con Plata/TS1 y dicloruro de tetraamminapaladio(II) añadido (Comparativo)

5 Se disuelve dicloruro de tetraamminapaladio(II) (0,0144 gramos) en 20 gramos de agua desionizada. Esta disolución se añade a un reactor de vidrio equipado con una barra de agitación magnética que contiene un gramo de Ag/TS1 (preparada como en el ejemplo 22) suspendido en 87 gramos de metanol. La mezcla se deja agitar a 23°C durante 2 horas. El reactor de vidrio se sumerge a continuación en un baño de temperatura constante a 45°C y el reactor se equipa con un tubo de inmersión de vidrio a través del cual se hace pasar una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (10% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) para burbujear a través de la disolución a una velocidad de 100 cm³/minuto a presión atmosférica durante el tiempo designado. Para mantener un volumen constante de metanol en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio antes del reactor (también en el baño a 45°C) que contiene 250 gramos de metanol. El vapor del reactor se analiza por CG on-line cada hora. Después de la terminación del experimento la fase líquida se analiza por CG.

Ejemplo 11

Epoxidación con Cobre/TS1 y dicloruro de tetraamminapaladio(II) añadido (Comparativo)

20 La reacción se efectúa como en el ejemplo 10, excepto que se usa Cu/TS1 (preparado como en el ejemplo 23) en lugar de Ag/TS1.

Ejemplo 12

Epoxidación con Oro/TS1 y dicloruro de tetraamminapaladio(II) añadido (Comparativo)

La reacción se efectúa como en el ejemplo 10, excepto que se usa Au/TS1 (preparado como en el ejemplo 24) en lugar de Ag/TS1.

Ejemplo 13

Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio añadido a TS1 (Comparativo)

La reacción se efectúa como en el ejemplo 1, excepto que la silicalita de titanio contiene 1,65% en peso de titanio.

Ejemplo 14

Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio y dicloruro de tetraamminapaladio(II) añadidos a TS1

40 La reacción se efectúa como en el ejemplo 2, excepto que la silicalita de titanio contiene 1,65% en peso de titanio.

Ejemplo 15

Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio(II) aislado y dicloruro de tetraamminaplatino(II)/TS1

45 La reacción se efectúa como en el ejemplo 3, excepto que el catalizador se prepara como en el ejemplo 25.

Ejemplo 16

50 *Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio(II) aislado y dicloruro de tetraamminaplatino(II)/TS1 pretratados con nitrógeno a 150°C*

La reacción se efectúa como en el ejemplo 3, excepto que el catalizador se prepara como en el ejemplo 26.

Ejemplo 17

Epoxidación con dibromuro de tetraamminapaladio(II)/TS1 impregnada en disolvente acuoso (Comparativo)

60 Un reactor de vidrio equipado con una barra de agitación magnética que contiene un gramo de TS-1 impregnada con dibromuro de tetraamminapaladio(II) (preparada como en el ejemplo 21) se suspendió en 130 gramos de agua desionizada y se dejó agitar a 23°C durante 2 horas. El reactor de vidrio se sumerge a continuación en un baño de temperatura constante a 45°C y el reactor se equipa con un tubo de inmersión de vidrio a través del cual se hace pasar una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (10% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) para burbujear a través de la disolución a una velocidad de 100 cm³/minuto a presión atmosférica durante el tiempo designado. Para mantener un volumen constante de agua en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio antes del reactor (también en el baño a 45°C) que contiene 250 gramos de agua. El vapor del reactor se analiza por CG on-line cada hora. Después de la terminación del experimento la fase líquida se analiza por CG.

ES 2 236 297 T5

Ejemplo 18

Epoxidación atmosférica con dibromuro de tetraamminapaladio(II)/TS1 impregnado y dicloruro de tetraamminaplatino(II) añadido en disolvente acuoso

Se prepara una disolución madre de dicloruro de tetraamminaplatino(II) disolviendo dicloruro de tetraamminaplatino(II) (0,0179 gramos) en 20 gramos de agua desionizada.

Añadir dos gramos de la disolución madre que contiene dicloruro de tetraamminaplatino(II) a 18 gramos de agua desionizada. Añadir esta disolución a un reactor de vidrio equipado con una barra de agitación magnética que contiene un gramo de TS-1 impregnada con dibromuro de tetraamminapaladio(II) (preparada como en el ejemplo 21) suspendido en 110 gramos de agua desionizada. La suspensión se deja agitar a 23°C durante 2 horas. El reactor de vidrio se sumerge a continuación a una temperatura constante a 45°C y el reactor se equipa con un tubo de inmersión de vidrio a través del cual se hace pasar una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (10% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) para burbujear a través de la disolución a una velocidad de 100 cm³/minuto a presión atmosférica durante el tiempo designado. Para mantener un volumen constante de agua en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio colocado antes del reactor (también en el baño a 45°C) que contiene 250 gramos de agua. El vapor del reactor se analiza por CG on-line cada hora. Después de la terminación del experimento la fase líquida se analiza por CG.

Ejemplo 19

Epoxidación a presión con dicloruro de tetraamminapaladio(II) añadido a TS1 (Comparativo)

Se añade dicloruro de tetraamminapaladio(II) (0,014 gramos) disuelto en 20 ml de metanol a un reactor a presión, equipado con una barra de agitación magnética, que contiene 1 gramo de silicalita de titanio (TS1 con 2,1% en peso de titanio) suspendida en 100 ml de metanol. La suspensión se agita en aire a 23°C durante 2 h. Se retira la barra de agitación magnética y se monta el reactor a presión. El reactor se calienta a 45°C y el reactor se presuriza a 1378 kPa haciendo fluir una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (6% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) vía tubos de inmersión a través de la disolución a una velocidad de 1380 cm³/minuto durante el tiempo designado. El reactor se agitó mecánicamente a 1600 rpm. Para mantener un volumen constante de metanol en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio colocado antes del reactor (también en el baño a 45°C) que contiene 700 gramos de metanol. El vapor del reactor se analiza por CG on-line cada hora. Después de la terminación del experimento la fase líquida se analiza por CG.

Ejemplo 20

Epoxidación a presión con dicloruro de tetraamminapaladio(II) y dicloruro de tetraamminaplatino(II) añadidos a TS1

Se prepara una disolución madre de dicloruro de tetraamminaplatino(II) disolviendo dicloruro de tetraamminaplatino(II) (0,0179 gramos) en 20 gramos de metanol.

Se añaden dos ml de la disolución de dicloruro de tetraamminaplatino(II) a 18 ml de una disolución en metanol de dicloruro de tetraamminapaladio(II) (0,014 gramos). La disolución combinada se añade a un reactor a presión, equipado con una barra de agitación magnética, que contiene 1 gramo de silicalita de titanio (TS1 con 2,1% en peso de titanio) suspendida en 100 ml de metanol. La suspensión se agita en aire a 23°C durante 2 h. La barra de agitación magnética se retira y se monta el reactor a presión. El reactor se calienta a 45°C y el reactor se presuriza a 1378 kPa haciendo fluir una mezcla de oxígeno (4% en volumen), hidrógeno (4% en volumen), propileno (6% en volumen), metano (0,5% en volumen) y nitrógeno (el resto) vía tubos de inmersión a través de la disolución a una velocidad de 1380 cm³/minuto durante el tiempo designado. El reactor se agitó mecánicamente a 1600 rpm. Para mantener un volumen constante de metanol en el reactor durante el experimento, los gases se burbujan a través de un recipiente de vidrio colocado antes del reactor (también a 45°C) que contiene 700 gramos de metanol. El vapor del reactor se analiza por CG on-line cada h. Después de la terminación del experimento la fase líquida se analiza por CG.

Ejemplo 21

Preparación de TS-1 impregnada con dibromuro de tetraamminapaladio(II) (Comparativo)

Se disuelve dibromuro de tetraamminapaladio(II) (0,48 gramos) en 40 gramos de agua desionizada. Esta disolución se añade con agitación durante un periodo de 10 minutos a una suspensión que contiene 30 gramos de polvo de silicalita de titanio (TS1 con 2,1% en peso de titanio) en 80 gramos de agua desionizada. La suspensión combinada se deja agitar a 23°C durante 2 horas. El disolvente se retira por rotoevaporación manteniendo la temperatura del baño a 55°C. Los sólidos se secan en un horno a vacío (1 torr) a 50°C durante 4 horas. Se analizan los sólidos secos (28,6 gramos) y da 0,37% en peso de paladio, 2,06% en peso de titanio, 0,55% en peso de bromuro y 0,12% en peso de nitrógeno.

ES 2 236 297 T5

Ejemplo 22

Preparación de Plata/TS1 por intercambio iónico (Comparativo)

- 5 Se disuelve hexafluorofosfato de plata (0,48 gramos) en 10 gramos de agua desionizada. Esta disolución se añade con agitación durante un periodo de 5 minutos a una suspensión que contiene 20 gramos de una silicalita de titanio (TS1 con 2,1% en peso de titanio) en 80 gramos de agua desionizada. La suspensión se deja agitar a 23°C durante 2 horas. El disolvente se retira por rotoevaporación manteniendo la temperatura del baño a 55°C. Los sólidos se secan en un horno a vacío (1 torr) a 50°C durante 4 horas. Se analizan los sólidos secos (19 gramos) y da 0,15% en peso de plata y 2,19% en peso de titanio.

Ejemplo 23

Preparación de Cobre/TS1 por intercambio iónico (Comparativo)

- 15 Se disuelve dicloruro de tetraamminacobre(II) (0,42 gramos) en 10 gramos de agua desionizada. Esta disolución se añade con agitación durante un periodo de 5 minutos a una suspensión que contiene 20 gramos de polvo de silicalita de titanio (TS1 con 2,1% en peso de titanio) en 80 gramos de agua desionizada. La suspensión se deja agitar a 23°C durante 1 hora. Los sólidos se separan de la disolución por centrifugación. Los sólidos se suspenden con agua desionizada (100 gramos) y se centrifugan cinco veces más. Los sólidos se secan en un horno a vacío (1 torr) a 50°C durante 4 horas. Se analizan los sólidos secos (19 gramos) y da 0,033% en peso de cobre, 2,0% en peso de titanio, 0,1% en peso de nitrógeno y menos de 10 ppm de cloro.

Ejemplo 24

- 25 *Preparación de Oro/TS1 por tratamiento con glicol (Comparativo)*

- Un matraz equipado con una barra de agitación magnética se carga con polvo de óxido de oro (60 mg). A este, se añaden 10 gramos de etilenglicol y la mezcla se agita a 23°C durante 3 horas para dar una disolución púrpura/marrón. 30 Añadir esta disolución gota a gota durante un periodo de 5 minutos a 10 gramos de silicalita de titanio (TS1 con 1,65% en peso de titanio) suspendidos en 50 gramos de agua. La suspensión se agita a 23°C durante 24 horas. Los sólidos se separan por centrifugación. Los sólidos se suspenden con agua desionizada (80 gramos) y se centrifugan cuatro veces más. Los sólidos se secan en un horno a vacío (1 torr) a 50°C durante 4 horas. Se analizan los sólidos (9,5 gramos) y da 0,15% en peso de oro y 1,4% en peso de titanio.

- 35 Ejemplo 25

Preparación de TS-1 impregnada con dibromuro de tetraamminapaladio(II) y dicloruro de tetraamminaplatino(II)

- 40 Se disuelven dibromuro de tetraamminapaladio(II) (0,34 gramos) y dicloruro de tetraamminaplatino(II) (0,036 gramos) en 160 gramos de agua desionizada. Esta disolución se añade con agitación durante un periodo de 10 minutos a una suspensión que contiene 20 gramos de polvo de silicalita de titanio (TS1 con 1,65% en peso de titanio) en 50 gramos de agua desionizada. La suspensión combinada se deja agitar a 23°C durante 2 horas. El disolvente se retira por rotoevaporación manteniendo la temperatura del baño a 55°C. Los sólidos se secan en un horno a vacío (1 torr) a 50°C durante 4 horas. Se analizan los sólidos secos (19 gramos) y da 0,4% en peso de paladio, 0,09% en peso de platino, 1,65% en peso de titanio, 0,5% en peso de bromuro, y 0,12% en peso de nitrógeno.

Ejemplo 26

- 50 *Pretratamiento con nitrógeno de TS1 impregnada con dibromuro de tetraamminapaladio(II) y dicloruro de tetraamminaplatino(II)*

- TS1 impregnada con dibromuro de tetraamminapaladio(II) y dicloruro de tetraamminaplatino(II) (5 gramos) tal como se prepara en el ejemplo 25, se coloca en un tubo de cuarzo. El tubo se coloca en un horno tubular y se purga con nitrógeno a 100 cm³/minuto. El tubo se calienta a 150°C durante 22 horas y a continuación se enfría hasta 23°C. 55 Se analizan los sólidos (4,85 gramos) y da 0,42% en peso de paladio, 0,07% en peso de platino, bromuro=0,3% en peso, cloruro=100 ppm, nitrógeno=0,13% en peso.

Los resultados obtenidos de los ejemplos anteriores se presentan en la siguiente Tabla 1.

60

65

Tabla 1

Ej. n°	Catalizador	Aditivo metálico	% en vol. de PO	% en vol. de Propano	°C	ATM	H	Disolvente
1	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{TS1}$ in situ	Ninguno	0,28	0,18	45	1	66	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{TS1}$ in situ	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,29	0,02	45	1	46	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{TS1}$ aislado	Ninguno	0,31	0,26	45	1	42	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{TS1}$ aislado	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,2	0,01	45	1	46	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{TS1}$ in situ	Ninguno	0,33	0,2	45	1	40	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{TS1}$ in situ	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,31	0,02	45	1	68	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{TS1}$ in situ	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,2% en peso de Pt	0,32	0,02	45	1	46	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$
8	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{TS1}$ in situ	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,05% en peso de Pt	0,3	0,04	45	1	68	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$
9	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{TS1}$ in situ	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 0,025% en peso de Pt	0,3	0,1	45	1	40	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$

Tabla 1 (Continuación)

Ej. n°	Catalizador	Aditivo metálico	% en vol. de PO	% en vol. de Propano	°C	ATM	H	Disolvente
10	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,15% en peso de Ag/Ts1 aislado	0,2	0,01	45	1	45	MeOH/H ₂ O
11	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,033% en peso de Cu/Ts1	0,2	0,02	45	1	64	MeOH/H ₂ O
12	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,15% en peso de Au/Ts1 aislado	0,26	0,1	45	1	42	MeOH/H ₂ O
13	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{Ts1}$ in situ Ti=1,6% en peso	Ninguno	0,3	0,17	45	1	40	MeOH/H ₂ O
14	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{Ts1}$ in situ Ti=1,6% en peso	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,32	0,04	45	1	90	MeOH/H ₂ O
15	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{Ts1}$ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ Aislado Ti=1,6% en peso.		0,29	0,05	45	1	34	MeOH/H ₂ O
16	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{Ts1}$ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ Aislado Ti=1,6% en peso 150°C pretratado con N ₂		0,22	0,18	45	1	20	MeOH/H ₂ O
17	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{Ts1}$ aislado	Ninguno	0,2 máximo	0,03	60	1	42	H ₂ O
18	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2/\text{Ts1}$ aislado	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,18 máximo	0,015	60	1	20	H ₂ O
19	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{Ts1}$ in situ	Ninguno	0,25	0,45	45	14	20	MeOH
20	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{Ts1}$ in situ	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	0,15	0,15	45	14	20	MeOH

ES 2 236 297 T5

Una comparación de los Ejemplos 1 y 2 demuestra una reducción principal de la formación de propano por la práctica de la invención. La comparación de los Ejemplos 3 y 4 demuestra resultados similares, como lo hace una comparación de los Ejemplos 5 y 6. Los Ejemplos 7-9 muestran el efecto de las cantidades decrecientes de dopantes, siendo obtenido un efecto sustancial incluso con un nivel muy bajo de dopante (Ejemplo 9).

5

Los Ejemplos 10-12 ilustran el uso de dopantes distintos de platino con paladio. Una comparación de los Ejemplos 13 y 14 demuestra adicionalmente los resultados mejorados conseguidos por la práctica de la invención.

10

El Ejemplo 16 demuestra los pobres resultados conseguidos cuando el catalizador se reduce en nitrógeno según la técnica anterior.

Una comparación de los Ejemplos 17 y 18 demuestra de nuevo las ventajas de la práctica de la invención, como lo hace una comparación de los Ejemplos 19 y 20.

15

De los datos anteriores se puede ver que el uso de catalizador dopado con platino sin reducir de paladio sobre silicalita de titanio da como resultado importantes mejoras del procedimiento en el que la hidrogenación de olefina se reduce significativamente.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la epoxidación de una olefina por reacción de O₂, H₂, y olefina en contacto con un catalizador de silicalita de titanio o vanadio que contiene un metal noble, en el que el metal noble comprende paladio, y en el que el catalizador se dopa con una cantidad catalítica de platino en relación a dicho metal noble, donde 50%-100% de dicho platino tiene una valencia por encima de cero.

10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en peso de platino a paladio se encuentra en el intervalo de 1:30-1:1.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la olefina es propileno.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65