



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 173 599**

⑯ Int. Cl.:

B01J 37/00 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

C04B 38/08 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

⑯ Número de solicitud europea: **98933596 .3**

⑯ Fecha de presentación : **05.06.1998**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **0991469**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2000**

④ Título: **Cuerpo moldeado y un procedimiento para su obtención.**

⑩ Prioridad: **06.06.1997 DE 197 23 751**

⑦ Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

⑤ Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.10.2002**

② Inventor/es: **Grosch, Georg, Heinrich;
Müller, Ulrich;
Walch, Andreas;
Rieber, Norbert y
Harder, Wolfgang**

⑤ Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.03.2007**

⑤ Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.03.2007**

④ Agente: **Dávila Baz, Ángel**

ES 2 173 599 T5

DESCRIPCIÓN

Cuerpo moldeado y un procedimiento para su obtención.

5 La presente invención se refiere a un cuerpo moldeado que contiene un silicalito de titanio, a un procedimiento para su obtención y a su empleo para la reacción de compuestos orgánicos, particularmente para la epoxidación de compuestos orgánicos con al menos un doble enlace de C-C. El cuerpo moldeado descrito aquí muestra una elevada resistencia a la abrasión y excelentes propiedades mecánicas.

10 Los cuerpos moldeados resistentes a la abrasión, formados por masas catalíticamente activas, se emplean en muchos procedimientos químicos, particularmente en procedimientos con empleo de un lecho fijo. Por consiguiente existe una gran cantidad de literatura con relación a este tema. Existe significativamente menos literatura sobre el empleo de catalizadores a base de materiales óxidos y porosos, como, por ejemplo, zeolitas, y especialmente con relación al moldeo de materiales de este tipo.

15 Generalmente, se hace reaccionar para la obtención de cuerpos sólidos la masa catalíticamente activa, es decir el material de tipo óxido y poroso con un aglutinante, un compuesto orgánico, que aumenta la viscosidad, y con un líquido para hacer pastosa la masa y se comprime en un dispositivo de mezcla o de amasado o en una extrusora. A continuación se modela la masa plástica resultante de ello, particularmente con empleo de una prensa de barra o de 20 una extrusora, y se secan los cuerpos moldeados y se calcinan.

Como aglutinantes se emplean en este caso una serie de compuestos inorgánicos.

25 De este modo, según la publicación US-A 5,430,000 se emplea dióxido de titanio o hidrato de dióxido de titanio como aglutinante. Como otros aglutinantes, indicados en el estado de la técnica, deben citarse:

el oxihidrato de aluminio u otros aglutinantes, que contienen aluminio (WO 94/29408);
 mezclas, constituidas por compuestos de silicio y de aluminio (WO 94/13584);
 30 compuestos de silicio (EP-A 0 592 050);
 minerales arcillosos (JP-A 03 037 156);
 35 alcoxisilanos (EP-B 0 102 544).

Como substancias orgánicas, que aumentan la viscosidad, se emplean generalmente polímeros hidrófilos, como, por ejemplo, celulosa o poliacrilatos.

40 La propia solicitante describe, además, en la publicación DE-A 196 23 611.8, un catalizador de oxidación con estructura de zeolita, que ha sido moldeado por procedimientos de moldeo rigidificante, así como su empleo en la obtención de epóxidos, formados a partir de olefinas y peróxido de hidrógeno, así como, por la publicación DE-A 196 23 609,6, un catalizador de oxidación a base de silicalitos de titanio o de vanadio con una estructura de zeolita, que se moldeó también mediante procedimientos de moldeo rigidificante y que muestra un contenido desde un 0,01 hasta un 45 30% en peso de uno o varios metales preciosos, tal como allí se ha definido.

En todas las publicaciones según el estado de la técnica, anteriormente citado, se emplea agua como líquido para empastar la masa, en la obtención de los cuerpos moldeados allí descritos.

50 La publicación EP-A 0 072 390 se refiere a un procedimiento para la obtención de piezas prensadas con empleo de óxidos obtenidos de forma pirógena. Los óxidos obtenidos de forma pirógena de este tipo tienen una estructura no cristalina y destacan, entre otras cosas, por el hecho, que no muestran poros.

55 La publicación US 4 162 285 se refiere a la obtención de cerámica con una estructura de panales de abejas, empleándose como eductos cordierita, mullita, óxido de aluminio, óxido de cinc, nitruro de silicio o una mezcla, constituida por dos o más de los mismos.

La publicación EP-A 0 639 404 se refiere a un procedimiento para la obtención de un catalizador, conteniendo el componente activo del catalizador obligatoriamente molibdeno y fósforo.

60 Los cuerpos moldeados, que se basan en un material de tipo óxido y poroso, anteriormente descritos, como, por ejemplo, zeolitas y particularmente silicalitos de titanio, muestran, sin embargo, algunos inconvenientes.

65 De este modo, muchos cuerpos moldeados, descritos por la anterior literatura, presentan una resistencia mecánica insuficiente para una aplicación como catalizador en el lecho fijo.

Esto adquiere particularmente importancia, cuando sean indeseadas ciertas reacciones secundarias de determinados aglutinantes y que, por esta razón, no puedan emplearse clases enteras de aglutinantes, que podrían proporcionar a un

5 cuerpo moldeado de este tipo una resistencia suficiente, por ejemplo, por otras propiedades negativas. No pueden emplearse, por ejemplo, en la obtención de silicalito de titanio, que se emplea como catalizador para la epoxidación de, por ejemplo, propileno con peróxido de hidrógeno aglutinantes, que contienen aluminio, ya que se produce por la acidez inducida por el aglutinante, que contiene aluminio, una mayor abertura de anillo y una formación de productos secundarios. Pueden conducir además los aglutinantes, que contienen titanio, a elevadas cuotas de descomposición del peróxido de hidrógeno empleado, si conducen estos aglutinantes, que contienen titanio, a contenidos de dióxido de titanio comprobables en el cuerpo moldeado.

10 Del mismo modo, es indeseable el empleo de aglutinantes, que muestren un contenido en metales alcalinos o alcalinotérreos > a un 100 ppm. Por el empleo de aglutinantes de este tipo puede influirse fuertemente negativo sobre la actividad catalítica de, por ejemplo, silicalito de titanio, ya que se inactivan los centros de titanio catalíticamente activos por los iones alcalinos o alcalinotérreos.

15 Así pues, el objeto de la presente invención consistía en poner a disposición un cuerpo moldeado, que contiene silicalitos de titanio, que muestra una estabilidad mecánica suficiente, para ser empleado como catalizador en un lecho fijo. En su empleo para reacciones catalíticas tendrían que evitarse las mermas de actividad o de selectividad, que aparecen por las reacciones secundarias del aglutinante agregado, en comparación con los catalizadores según el estado de la técnica. Se pone a disposición además un procedimiento para su obtención.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado que puede obtenerse un cuerpo moldeado, que contiene un silicalito de titanio, que no presenta, o que prácticamente no presenta, merma de actividad ni de selectividad en su empleo como catalizador, en tanto en cuanto se utilice como aglutinante para su obtención, una mezcla, constituida por, al menos, un alcohol y agua, como agente amasador y un tetraalcoxisilano o una o una mezcla, constituida por dos o más de ellos.

25 Por lo tanto, la presente invención se refiere, por consiguiente, a un cuerpo moldeado, que contiene al menos un silicalito de titanio, que puede obtenerse por medio de un procedimiento, que comprende las etapas siguientes:

30 (I) combinación de una mezcla, que contienen un silicalito de titanio y un tetraalcoxisilano o una mezcla formada por dos o varios de los mismos, con una mezcla, que contiene, al menos, un alcohol y agua,

35 (II) amasado, moldeo, secado y calcinación de la mezcla combinada según la etapa (I),

combinándose la mezcla en la etapa (I), adicionalmente, con un polímero hidrófilo, orgánico, o con una mezcla de dos o varios de los mismos,

35 así como a un procedimiento para la obtención de un cuerpo moldeado, que contiene, al menos, un silicalito de titanio, que comprende las etapas siguientes:

40 (I) combinación de una mezcla, que contienen un silicalito de titanio y un tetraalcoxisilano o una mezcla formada por dos o varios de los mismos, con una mezcla, que contiene, al menos, un alcohol y agua,

45 (II) amasado, moldeo, secado y calcinación de la mezcla combinada según la etapa (I),

combinándose la mezcla en la etapa (I), adicionalmente, con un polímero hidrófilo, orgánico, o con una mezcla de dos o varios de los mismos.

45 do de la mezcla hecha reaccionar según la etapa (I).

55 La obtención, según la invención, de los cuerpos moldeados, anteriormente descritos, a partir de un silicalito de titanio en forma de polvo, incluye la formación de una masa plástica, que contiene al menos el silicalito de titanio, un tetraalcoxisilano o una mezcla formada por dos o varios de los mismos, como agente aglutinante, una mezcla que contiene, al menos, un alcohol y agua, un polímero hidrófilo, orgánico o una mezcla de dos o varios de ellos, como una o varios substancias orgánicas, reguladoras de la viscosidad y otros aditivos conocidos por el estado de la técnica.

55 La masa plástica, obtenida por mezcla intensa, particularmente mediante amasado de los componentes anteriores, y se moldea preferentemente mediante prensado de barras o extrusión del cuerpo moldeado obtenido se seca a continuación y se calcina finalmente.

60 Las zeolitas son, como se sabe, aluminosilicatos cristalinos con estructuras ordenadas de conducciones y de jaula, que muestran microporos. La denominación "microporos", como se emplea en el ámbito de la presente invención, corresponde a la definición de "Pure Appl. Chem." 45, páginas 71 y siguientes, particularmente la página 79 (1976), y denomina poros con un diámetro de poros menor que 2 nm. La red de zeolitas de este tipo está formada por tetraedros de SiO_4 y de AlO_4 , que están unidos a través de puentes de oxígeno conjuntos. Un resumen de las estructuras conocidas se encuentra, por ejemplo, en 1 publicación de W. M. Meier y D. H. Olson en "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 4^a edición, Londres 1996.

Además, existen zeolitas, que no contienen aluminio y en las cuales existe en la red cristalina del silicato, en lugar del Si(IV), en parte titanio como Ti(IV). Las zeolitas de titanio, particularmente aquellas con una estructura cristalina

ES 2 173 599 T5

del tipo MFI, así como posibilidades para su obtención se describen, por ejemplo, por las publicaciones EP-A 0 311 983 o EP-A 0 405 978. Además de silicio y titanio pueden contener los materiales de este tipo también elementos adicionales, como aluminio, circonio, estaño, hierro cobalto, níquel, galio, boro o pequeñas cantidades de flúor.

5 En las zeolitas descritas puede estar substituido el titanio de la misma, en parte o por completo, por vanadio, por circonio, por cromo, por niobio o por hierro. La proporción molecular entre titanio y/o vanadio, circonio, cromo, niobio o hierro y la suma, formada por silicio y titanio y/o vanadio, circonio, cromo, niobio o hierro toma valores, generalmente, comprendidos en el intervalo desde 0,01:1 hasta 0,1:1.

10 Las zeolitas de titanio con estructura de MFI son conocidas debido a que pueden identificarse a través de una determinada muestra en la determinación de sus tomas de difracción de rayos X así como, adicionalmente, a través de una banda de oscilación de substancias de soporte en la zona infrarroja (IR) en aproximadamente 960 cm⁻¹ y se diferencian por ello de titanatos de metales alcalinos o fases cristalinas y amorfas de TiO₂.

15 Usualmente, se obtienen las citadas zeolitas de titanio, circonio, cromo, niobio, hierro y de vanadio de tal manera, que se hace reaccionar una mezcla acuosa, constituida por una fuente de SiO₂, de titanio, circonio, como, niobio, hierro o bien de vanadio, como, por ejemplo, dióxido de titanio o bien un correspondiente óxido de vanadio, alcoholato de circonio, óxido de cromo, óxido de niobio u óxido de hierro y por una base orgánica nitrogenada como templado ("compuesto matriz"), como, por ejemplo, hidróxido de tetrapropilamonio, en caso dado, además, con adición de 20 compuestos básicos, en un recipiente de presión bajo temperatura elevada en un período de tiempo de varias horas o de algunos días, formándose un producto cristalino. Se separa este producto por filtración, se lava, se seca y se calcina para la eliminación de la base de nitrógeno orgánica a temperatura elevada. En el polvo así obtenido está presente el titanio o bien el circonio, cromo, niobio, hierro y/o el vanadio al menos en parte dentro de la estructura de zeolita en porcentajes alternantes con una coordinación de 4, 5 o 6-veces. Para la mejora del comportamiento catalítico puede 25 conectarse, además, un tratamiento múltiple de lavado con una solución de peróxido de hidrógeno sulfúrica, después de lo cual tiene que secarse y calcinarse de nuevo el polvo de zeolita de titanio o bien de circonio, de cromo, niobio, hierro y de vanadio; después de lo cual puede continuarse con un tratamiento con compuestos de metal alcalino, para transformar la zeolita de la forma H en la forma de catión. El polvo de zeolita de titanio o bien de circonio, como, niobio, hierro y de vanadio así obtenido se elabora, como descrito a continuación, para dar un cuerpo moldeado.

30 Los silicalitos de titanio son zeolitas de titanio con una estructura de pentasil-zeolita, particularmente los tipos con una asignación radiográfica a la estructura mixta de MFI, MEL, o de MFI/MEL. Las zeolitas de este tipo se describen, por ejemplo, por la fuente literaria indicada más arriba de Meier y Olson.

35 Tampoco existen limitaciones particulares con relación a la estructura de poros de los cuerpos moldeados según la invención, es decir, el cuerpo moldeado según la invención puede mostrar microporos, mesoporoso, macroporos, micro- y mesoporos, micro- y macroporos o micro, meso- y macroporos, correspondiendo la definición de las denominaciones "mesoporos" y "macroporos" también a aquellas indicadas por la literatura anteriormente mencionada 40 según Pure Appl. Chem., señalando poros con un diámetro > 2 mm hasta 50 nm aproximadamente o bien > 50 nm aproximadamente.

Como aglutinantes son adecuados los óxidos del silicio. Como aglutinante es de particular interés dióxido de silicio, pudiendo incorporarse el SiO₂ en forma de tetraalcoxisilanios a la etapa del moldeo.

45 Como aglutinante se añade un silicalito de titanio o una mezcla, constituida por dos o más de los mismos en la etapa (I) del procedimiento según la invención.

En el marco de la presente invención se emplearán tetraalcoxisilanios como aglutinantes. En particular, deben citarse 50 en este caso el tetrametoxisilano, el tetraetoxisilano, el tetrapropoxisilano y el tetrabutoxosilano, siendo especialmente preferentes el tetrametoxisilano y el tetraetoxisilano.

El cuerpo moldeado según la invención contiene preferentemente hasta aproximadamente un 80% en peso, preferentemente de aproximadamente un 1 hasta aproximadamente un 50% en peso y particularmente de aproximadamente un 3 hasta aproximadamente un 30% en peso de aglutinantes, respectivamente referido a la totalidad de la masa del 55 cuerpo moldeado, resultando el contenido en aglutinante de la cantidad del óxido metálico que se forma.

60 El tetraalcoxisilano empleado se aplicará en una tal cantidad tal, que el contenido en óxido metálico, resultante de la misma en el cuerpo moldeado, está comprendido entre en aproximadamente un 1 hasta aproximadamente un 80% en peso, preferentemente entre aproximadamente un 2 hasta aproximadamente un 50% en peso y en particular aproximadamente en un 3 hasta aproximadamente un 30% en peso, respectivamente referido a la totalidad de la masa del cuerpo moldeado.

Como resulta ya de lo anteriormente expuesto, pueden emplearse naturalmente también mezclas, constituidas por dos o más de los aglutinantes anteriormente citados.

65 Es esencial para la presente invención, que se utilice en la obtención del cuerpo moldeado, según la invención, como agente amasador una mezcla, que contenga al menos un alcohol y agua. En este caso asciende el contenido en alcohol de esta mezcla generalmente aproximadamente a un 1 hasta aproximadamente un 80% en peso, preferente-

y aproximadamente a un 5 hasta aproximadamente un 70% en peso y en particular aproximadamente a un 10 hasta aproximadamente un 60% en peso, respectivamente referido a la totalidad del peso de la mezcla.

5 Preferentemente, el alcohol empleado corresponderá al componente alcohólico del éster de los ácidos metálicos, empleado preferentemente como aglutinante, no siendo tampoco crítico de emplear un otro alcohol.

Con relación a los alcoholes utilizables no existen limitaciones, en cuanto son miscibles con agua. Pueden emplearse, por consiguiente, tanto monoalcoholes con 1 a 4 átomos de carbono y alcoholes polivalentes miscibles con agua. Se emplean particularmente metanol, etanol, propanol así como n-, iso- y terc.-butanol, así como mezclas, constituidas 10 por dos o varios de los mismos.

Como substancias orgánicas, que aumentan la viscosidad, se emplearán polímeros orgánicos, hidrófilos, como, por ejemplo, la celulosa, el almidón, los poliacrilatos, los polimetacrilatos, el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona, el poliisobuteno, el politetrahidrofurano. Estas substancias fomentan en primer lugar la formación de una masa plástica 15 durante la etapa de amasado, de deformación y de secado mediante puenteado de las partículas primarias y garantizan además la estabilidad mecánica del cuerpo moldeado durante la deformación y el secado. Estas substancias se eliminan durante el calcinado otra vez del cuerpo moldeado.

Como otros aditivos pueden agregarse aminas o compuestos de tipo amina, como, por ejemplo, compuestos de 20 tetraalquilamonio o aminoalcoholes, así como substancias, que contengan carbonato, como, por ejemplo, carbonato de calcio. Otros aditivos de este tipo están descritos en las publicaciones EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 y en la publicación WO 95/19222, que se incluyen plenamente en el contexto de la presente solicitud mediante referencia.

En lugar de aditivos básicos, pueden emplearse, también, aditivos ácidos. Éstos pueden provocar, entre otras cosas, 25 una reacción más rápida del éster de ácidos metálicos con el material de tipo óxido y porosa. Se prefieren compuestos orgánicos ácidos, que pueden eliminarse después de la etapa de deformación por incineración por calcinación. Se prefieren particularmente ácidos carboxílicos. Naturalmente pueden incorporarse también mezclas, constituidas por dos o más de los aditivos anteriormente citados.

30 No es crítico el orden de adición de los componentes de la masa, que contiene el silicalito de titanio. Es posible agregar en primer lugar el aglutinante, a continuación la substancia orgánica, que aumenta la viscosidad, en caso dado el aditivo y, al final, la mezcla, que contiene al menos un alcohol y agua, así como también intercambiar el orden con relación al aglutinante, de la substancia orgánica, que aumenta la viscosidad, y de los aditivos.

35 Despues de la adición del aglutinante al silicalito de titanio, al cual se había agregado ya, en caso dado, la substancia orgánica, que aumenta la viscosidad, se homogeneiza generalmente la masa todavía pulverulenta durante 10 hasta 180 minutos en la amasadora o en la extrusora. En este caso se trabaja generalmente a temperaturas en el intervalo de 40 aproximadamente 10°C hasta el punto de ebullición del agente amasador y a presión normal o a presión ligeramente por encima de la atmosférica. A continuación se lleva a cabo la adición de los componentes restantes, y se amasa la mezcla obtenida de este modo durante tanto tiempo, hasta que se formó una masa plástica extruible para dar barras.

45 En principio, pueden emplearse para el amasado y el moldeo todos los dispositivos de amasado y moldeo tradicionales o bien procedimientos, como se conocen en gran número del estado de la técnica y se emplean generalmente para la obtención de, por ejemplo, cuerpos moldeados de catalizador.

Tal como ya se ha indicado se prefieren, sin embargo, procedimientos, en los cuales se lleva a cabo el moldeo por 50 extrusión en extrusoras habituales, por ejemplo para dar barras con un diámetro de habitual- y aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 mm, particular- y aproximadamente de 2 hasta aproximadamente 5 mm. Los dispositivos de extrusión de este tipo se describen, por ejemplo, por Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4^a edición, tomo 2, páginas 295 y siguientes, 1972. Además del empleo de una extrusora se emplea preferentemente una prensa de barra para el moldeo.

Una vez finalizado el prensado en barra o la extrusión, se secan los cuerpos moldeados obtenidos a general- y 55 aproximadamente 30°C hasta 140°C (de 1 a 20 horas; presión normal) y se calcinan aproximadamente a 400°C hasta aproximadamente 800°C (de 3 a 10 horas, presión normal).

Naturalmente, pueden triturarse las barras o bien los cuerpos extruidos obtenidos. En este caso se trituran, preferentemente, para dar un granulado o una gravilla con un diámetro de partículas desde 0,1 hasta 5 mm, particularmente desde 0,5 hasta 2 mm.

60 Este granulado o esta gravilla así como, también, los cuerpos moldeados obtenidos de otra manera, no contienen prácticamente porcentajes de grano fino mas que aquellos con aproximadamente 0,1 mm de diámetro mínimo de las partículas.

65 Los cuerpos moldeados, que contienen un silicalito de titanio, obtenidos según la invención o bien según el procedimiento según la invención muestran -en comparación con correspondientes cuerpos moldeados del estado de la técnica- una estabilidad mecánica mejorada con el mantenimiento simultáneo de la actividad y de la selectividad.

Los cuerpos moldeados, según la invención, o bien obtenidos según la invención, pueden emplearse para la transformación catalítica de moléculas orgánicas. Las transformaciones de este tipo son, por ejemplo, oxidaciones, la epoxidación de olefinas, como, por ejemplo, la obtención de óxido de propileno a partir de propileno y H_2O_2 , la hidroxilación de aromatos, como, por ejemplo, hidroquinona a partir de fenol y H_2O_2 , la transformación de alkanos para dar alcoholes, aldehidos y ácidos, reacciones de isomerización, como, por ejemplo, la transformación de epóxidos para dar aldehidos, así como demás transformaciones descritas en la literatura con cuerpos moldeados de este tipo, particularmente catalizadores de zeolita, como se describen, por ejemplo, por W. Hölderich, "Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds", Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam (1989), páginas 69 hasta 93, y particularmente para posibles reacciones de oxidación de B. Notari in Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987), páginas 413 hasta 425.

En este caso, es adecuado el silicalito de titanio, que ha sido tratado detalladamente en lo que precede, especialmente para la epoxidación de olefinas, preferentemente de aquellas con 2 a 8 átomos de carbono, de manera más preferente el etileno, el propileno o el buteno, y especialmente el propeno para dar los óxidos de olefina correspondientes. Por lo tanto, la presente invención se refiere, especialmente, al empleo del cuerpo moldeado, aquí descrito, para la obtención de óxido de propileno, a partir de propileno y de peróxido de hidrógeno.

La presente invención se refiere, además, en su forma de realización más generalizada, al empleo de una mezcla, que contiene, al menos, un alcohol y agua como agente amasador, en combinación con un tetraalcoxisilano como aglutinante para la obtención de mezclas moldeables, que contienen un silicalito de titanio.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se dispusieron en un matraz de cuatro cuellos (con una capacidad para 4 litros) 910 g de tetraetilotortosilicato y se hicieron reaccionar, en el transcurso de 30 minutos, con 15 g de tetraisopropilototitanato, a partir de un embudo de goteo, bajo agitación (250 revoluciones por minuto, agitador de hoja). Se formó una mezcla incolora clara. A continuación de hizo reaccionar con 1600 g de una solución de hidróxido de tetrapropilamónio (contenido alcalino < un 10 ppm) y se agitó durante una hora mas. Se eliminó por destilación a 90°C hasta 100°C la mezcla de alcohol (aproximadamente 900 g) formada durante la hidrólisis. Se llenó con 3 litros de agua y se colocó el sol, que se convirtió mientras tanto en ligeramente opaco, en una autoclave con agitador, de acero especial con una capacidad para 5 litros.

Se llevó el autoclave cerrado (agitador de ancla, 200 revoluciones/minuto) hasta una temperatura de reacción de 175°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Después de 92 horas finalizó la reacción. La mezcla de reacción enfriada (suspensión blanca) se eliminó por centrifugación y se lavó varias veces con agua hasta neutralidad. El producto sólido, obtenido, se secó a 110°C en el transcurso de 24 horas (rendimiento: 298 g). A continuación se calcinó el templato, residual en la zeolita, al aire, a 550°C, en el transcurso de 5 horas, (pérdida por calcinación: un 14% en peso).

El producto, blanco puro, tenía, según el análisis químico en húmedo, un contenido en titanio de un 1,5% en peso y un contenido en álcali residual menor que un 100 ppm. El rendimiento, referido al SiO_2 empleado, ascendió a un 97%. Las cristalitas tenían un tamaño de 0,05 hasta 0,25 μm y el producto mostró en el IR una banda típica en aproximadamente 960 cm^{-1} .

Ejemplo 2

Se mezclaron 120 g de polvo de silicalito de titanio, sintetizado según el ejemplo 1, con 48 g de tetrametoxisilano en el transcurso de 2 horas en la amasadora. A continuación se agregaron 6 g de Walocel (metilcelulosa). Para el amasado se agregaron ahora 77 ml de una mezcla de agua-metanol con un contenido en metanol de un 25% en peso. La masa obtenida se compactó durante otras 2 horas en la amasadora y se moldeó a continuación en una prensa de barras para dar barras de 2 mm. Las barras obtenidas se secaron a 120°C durante 16 horas y se calcinaron a continuación a 500°C en el transcurso de 5 horas. Se ensayaron los cuerpos moldeados, obtenidos de este modo, con relación a su resistencia contra la presión lateral. La resistencia contra la presión lateral ascendió a 4,11 kg. Se elaboraron 10 g de los cuerpos moldeados obtenidos de este modo para dar una gravilla (tamaño de partículas 1 a 2 mm) y se emplearon como catalizador A en la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno.

Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron 120 g de polvo de silicalito de titanio, sintetizado según el ejemplo 1, con 48 g de tetrametoxisilano en el transcurso de 2 horas en la amasadora. A continuación se agregaron 6 g de Walocel (metilcelulosa). Para el amasado se agregaron ahora 80 ml de agua. La masa obtenida se compactó durante otras 2 horas en la amasadora y se moldeó a continuación en una prensa de barra para dar barras de 2 mm. Las barras obtenidas se secaron a 120°C durante 16 horas y se calcinaron a continuación a 500°C durante 5 horas. Se ensayaron los cuerpos moldeados obtenidos de este modo con relación a su resistencia contra la presión lateral. La resistencia contra la presión lateral ascendió a 3,59 kg. Se elaboraron 10 g de los cuerpos moldeados obtenidos de este modo para dar una gravilla (tamaño de partículas 1 a 2 mm) y se emplearon como catalizador B en la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno.

ES 2 173 599 T5

Ejemplo 3

Se mezclaron, en seco, 120 g de polvo de silicalito de titanio, sintetizado según el ejemplo 1, con 6 g de Walocel (metilcelulosa) y se combinaron con 48 g de tetraetoxisilano durante 30 minutos en la amasadora. Para el amasado 5 se agregaron ahora 75 ml de una mezcla de agua-etanol con un contenido en etanol de un 50% en peso. Se compactó la masa, obtenida de este modo, durante 1 hora en la amasadora y se moldeó a continuación en una prensa de barras para dar barras de 2 mm. Las barras obtenidas de este modo se secaron a 120°C durante 16 horas y se calcinaron luego a 10 500°C en el transcurso de 5 horas. Los cuerpos moldeados obtenidos de este modo se ensayaron con relación a su resistencia contra la presión lateral. La resistencia contra la presión lateral ascendió a 3,08 kg. Se elaboraron 10 g de los cuerpos moldeados obtenidos de este modo para dar una gravilla (tamaño de partículas 1 a 2 mm) y se emplearon como catalizador C en la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno.

Ejemplo comparativo 2

15 Se mezclaron 120 g de polvo de silicalito de titanio, sintetizado según el ejemplo 1, con 48 g de tetraetoxisilano durante 2 horas en la amasadora. A continuación se agregaron 6 g de Walocel (metilcelulosa). Para el amasado se agregaron ahora 79 ml de agua. Se compactó la masa obtenida de este modo durante 1 hora en la amasadora y se moldeó a continuación en una prensa de barras para dar barras de 2 mm. Las barras obtenidas se secaron a 120°C durante 16 horas y se calcinaron a continuación a 500°C durante 5 horas. Los cuerpos moldeados obtenidos de este 20 modo se ensayaron con relación a su resistencia contra la presión lateral. La resistencia a la presión lateral ascendió a 1,92 kg. Se elaboraron 10 g de los cuerpos moldeados obtenidos de este modo para dar una gravilla (tamaño de partículas 1 a 2 mm) y se emplearon como catalizador D en la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno.

Ejemplo comparativo 3

25 Se compactaron 120 g de polvo de silicalito de titanio, sintetizado según el ejemplo 1, con 6 g de Walocel (metilcelulosa), 30 g de sol de sílice (Ludox AS-40) y 85 ml de agua durante 2 horas en la amasadora. La masa, obtenida de este modo, se moldeó a continuación en una prensa de barra para dar barras de 2 mm. Las barras obtenidas se secaron a 120°C durante 16 horas y se calcinaron a continuación a 500°C durante 5 horas. Los cuerpos moldeados obtenidos 30 de este modo se ensayaron a su resistencia contra la presión lateral. La resistencia contra la presión lateral ascendió a 0,89 kg. Se elaboraron 10 g de los cuerpos moldeados obtenidos de este modo para dar una gravilla (tamaño de partículas 1 a 2 mm) y se emplearon como catalizador E en la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno.

Ejemplos 4 hasta 8

35 Se dispusieron en una autoclave de acero, con pieza insertada en forma de cesta y agitador gasificador, respectivamente, una cantidad en gramos de los catalizadores A hasta E tal, que la masa de silicalito de titanio incorporada ascendiese a 0,5 g. Se llenó la autoclave con 100 g de metanol, se cerró y se comprobó su impermeabilidad. A continuación se temperó la autoclave a 40°C y se dosificaron 11 g de propeno líquido a la autoclave. Ahora se bombaron 40 al autoclave, por medio de una bomba HPLC, 9,0 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (contenido en peróxido de hidrógeno en la solución un 30% en peso) y, a continuación, se barrieron los restos de peróxido de hidrógeno en las conducciones de alimentación por arrastre con 16 ml de metanol. El contenido inicial de la solución de reacción de peróxido de hidrógeno ascendió a un 2,5% en peso. Al cabo de un tiempo de reacción de 2 horas se enfrió 45 la autoclave y se descomprimió. La descarga líquida se analizó por cerimetría con relación al peróxido de hidrógeno. El análisis y la determinación del contenido en óxido de propileno se llevaron a cabo por cromatografía gaseosa.

	Catalizador	Contenido en óxido de propileno (% en peso)	Contenido residual de peróxido de hidrógeno (% en peso)
50	A	1,42	0,99
	B (comparativo)	1,19	1,12
55	C	1,28	1,10
	D (comparativo)	1,15	1,20
60	E (comparativo)	1,49	0,98

Por los ejemplos puede verse que, mediante el empleo, según la invención, de tetraalquilsilanos como aglutinante y mezclas de agua-alcohol como agente amasador, puede obtenerse una mayor resistencia contra la presión lateral, al mismo tiempo que se mantienen la selectividad y de la actividad.

REIVINDICACIONES

5 1. Cuerpo moldeado, que contiene silicalitos de titanio, obtenible mediante un procedimiento, que abarca las siguientes etapas:

(I) combinación de una mezcla, que contiene un silicalito de titanio y un tetraalcoxisilano o una mezcla de dos o más de ellos, con una mezcla, que contiene al menos un alcohol y agua,

10 (II) amasado, moldeo, secado y calcinación de la mezcla compuesta según la etapa (I),

combinándose la mezcla en la etapa (I), adicionalmente, con un polímero hidrófilo, orgánico o con una mezcla de dos o varios de ellos.

15 2. Procedimiento para la obtención de un cuerpo moldeado, que contiene, al menos un silicalito de titanio, que comprende las etapas siguientes:

(I) combinación de una mezcla, que contiene un silicalito de titanio y un tetraalcoxisilano o una mezcla de dos o más de ellos, con una mezcla, que contiene al menos un alcohol y agua,

20 (II) amasado, moldeo, secado y calcinación de la mezcla compuesta según la etapa (I),

combinándose la mezcla en la etapa (I), adicionalmente, con un polímero hidrófilo, orgánico o con una mezcla de dos o varios de ellos.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el alcohol en la mezcla, que contiene al menos un alcohol y agua, coincide con el alcohol en el éster de ácidos metálicos.

30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 o 3, en el que se moldea la mezcla, obtenida en la etapa (I), mediante prensado en barra o por extrusión.

5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el cuerpo moldeado, que contienen silicalitos de titanio, presenta microporos, mesoporos, macroporos, micro- y mesoporos, micro- y macroporos o micro-, meso y macroporos.

35 6. Empleo de un cuerpo moldeado según la reivindicación 1 o de un cuerpo moldeado, obtenido mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5 o de una mezcla, constituida por dos o más de las mismas, para la epoxidación de compuestos orgánicos con al menos un doble enlace C-C, para la hidroxilación de compuestos orgánicos, aromáticos, o para la transformación de alkanos en alcoholes, cetonas, aldehidos y ácidos.

40 7. Empleo de un cuerpo moldeado según la reivindicación 1 o de un cuerpo moldeado, obtenido por un procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5 para la epoxidación de una olefina, preferentemente para la obtención de óxido de propileno a partir de propileno y de peróxido de hidrógeno.

45 8. Empleo de una mezcla, que contiene, al menos, un alcohol y agua como agente amasador, en combinación con un tetraalcoxisilano como aglutinante, para la obtención de una mezcla moldeable, que contiene un silicalito de titanio.

50

55

60

65