

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 563**

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

C07D 301/19 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2018** **PCT/CN2018/088175**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2018** **WO18214931**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2018** **E 18805296 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023** **EP 3572149**

54 Título: **Método de preparación del catalizador de epoxidación de olefina y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

25.05.2017 CN 201710379007

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

04.12.2023

73 Titular/es:

WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD. (100.0%)
No. 17, Tianshan Rd, YEDA
Yantai, Shandong 264006, CN

72 Inventor/es:

WANG, LEI;
WANG, TONGJI;
YE, FEI;
YANG, LICHAO;
YI, GUANGQUAN;
CUI, JIAOYING;
CHU, NAIBO;
LI, YUAN y
HUA, WEIQI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 955 563 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

Método de preparación del catalizador de epoxidación de olefina y sus aplicaciones

5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con un método de preparación de un catalizador de epoxidación de olefinas, específicamente a un método de preparación de un catalizador de óxido compuesto $\text{SiO}_2\text{-Ti-MeO-SiO}_2$ y se relaciona además con el uso del catalizador para catalizar la epoxidación de propileno para preparar óxido de propileno.

10 Antecedentes

Los métodos de cooxidación, también conocidos como métodos Halcon, son métodos importantes para producir óxido de propileno, que comprenden el método de cooxidación de isobutano (PO/TBA) y el método de cooxidación de etilbenceno (PO/SM). En primer lugar, el peróxido se obtiene oxidando isobutano o etilbenceno respectivamente, luego el óxido de propileno se obtiene oxidando propileno y se coproduce alcohol tert-butilico o estireno.

Los métodos de cooxidación superan las desventajas como la fuerte corrosividad, gran producción de agua contaminada del método de clorhidrina y tienen ventajas como el bajo coste del producto (los coproductos comparten el coste) y una menor contaminación ambiental. Los métodos de cooxidación se han desarrollado rápidamente en todo el mundo desde que se industrializaron en 1969. En la actualidad, la capacidad de producir óxido de propileno mediante un método de cooxidación representa aproximadamente el 55 % de la capacidad total en el mundo. En los métodos de cooxidación, el proceso PO/SM coproduce estireno, que es un producto químico producido a granel y es un monómero importante para sintetizar resina y caucho. Debido al mercado relativamente amplio del coproducto, este proceso se está extendiendo cada vez más rápido.

Los procesos PO/SM se pueden dividir en procesos PO/SM homogéneos y procesos PO/SM heterogéneos de acuerdo con los diferentes catalizadores utilizados en los procedimientos clave (procedimientos de epoxidación) de los procesos. Los catalizadores utilizados en los procedimientos de epoxidación de los procesos heterogéneos PO/SM son catalizadores de óxidos compuestos Ti-SiO₂. Las etapas principales de los métodos de preparación divulgados en las solicitudes de patente de Estados Unidos US3829392 y US2003166951A1 así como solicitudes de patentes chinas CN1894030A y CN1720100A son los siguientes: primero se secó un portador de gel de sílice y luego usando N₂ u otros gases inertes para introducir vapor de haluro de titanio en un tubo de reacción para reaccionar con gel de sílice (esta etapa se denomina deposición química de vapor), calcinación a alta temperatura y, finalmente, se preparó un catalizador mediante etapas como el lavado con agua. El catalizador preparado mediante este método tiene problemas tales como que el centro activo de Ti se pierde fácilmente durante el uso, la actividad del catalizador disminuye rápidamente y el catalizador tiene una vida corta.

El documento US2013/116454 divulga un método de preparación para un catalizador de epoxidación de olefinas, que comprende las siguientes etapas: (1) cargar sodio (NaCl junto con pluronic) en un portador de gel de sílice (TEOS) durante la síntesis hidrotérmica para obtener el portador A de gel de sílice modificado con sodio; (2) llevar a cabo un tratamiento de secado a 40 °C (y calcinar a 550 °C) para el portador A de gel de sílice obtenido en la etapa (1); (3) llevar a cabo una deposición química de vapor para el portador A de gel de sílice seco usando vapor de TiCl₄ para obtener un gel de sílice B, sobre el cual se cargan la sal de sodio y el TiCl₄; (4) calcinar (600 °C 7 horas) el gel de sílice B obtenido en la etapa (3) para obtener un gel de sílice C; (5) llevar a cabo un lavado con vapor de agua (vapor a 325 °C) para el gel de sílice C obtenido en la etapa (4) para obtener un óxido compuesto Ti-NaO-SiO₂ y; (8) llevar a cabo un tratamiento de sililización del óxido compuesto Ti-NaO-SiO₂ obtenido en la etapa (5).

Para resolver los problemas anteriores, es necesario buscar un nuevo método de preparación del catalizador de epoxidación de propileno para reducir la pérdida del centro activo de Ti y mejorar la vida útil del catalizador.

Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un método de preparación de un catalizador de epoxidación de olefinas. El catalizador de epoxidación de olefinas preparado mediante el método de preparación de la presente invención puede reducir la pérdida del centro activo de Ti durante el uso y mejorar la vida útil del catalizador.

En la presente invención, el catalizador se obtiene con el método definido en la reivindicación 1.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar el uso del catalizador (también denominado catalizador de óxido compuesto $\text{SiO}_2\text{-Ti-MeO-SiO}_2$) preparado mediante dicho método, los catalizadores se pueden usar como catalizador para la epoxidación de olefinas para producir un epóxido, especialmente un catalizador para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno, y el catalizador no sólo tiene buena actividad catalítica, el catalizador también tiene alta selectividad promedio a PO (óxido de propileno).

Los códigos de producto "A", "B", "C", "D" que aparecen en el método de preparación de la presente invención no tienen significados especiales y se utilizan como códigos de producto sólo para facilitar la descripción. Las especies de Ti descritas aquí son términos comúnmente utilizados en la técnica; las especies de Ti comprenden titanio esquelético tetracoordinado y dióxido de titanio libre.

Además, en algunas realizaciones específicas, todas las etapas (3)-(8) se llevan a cabo en el mismo tubo de reacción.

La sal metálica auxiliar en la etapa (1) de la presente invención es uno o más de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Usando la cantidad de óxido metálico de la sal metálica auxiliar para el cálculo, la sal metálica auxiliar se añade en una cantidad que oscila preferiblemente entre 0.6 y 2.4 % en peso con base en la masa del portador de gel de sílice. Dicho óxido metálico se refiere a un óxido obtenido de la descomposición tras calcinación a alta temperatura de la sal metálica auxiliar, por ejemplo, los óxidos correspondientes a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ son CeO_2 , Pr_6O_{11} , TbO_2 y La_2O_3 respectivamente.

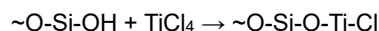
El método de impregnación en la etapa (1) puede ser un método de impregnación de humedad incipiente u otros métodos de impregnación, y no está particularmente limitado siempre que el método pueda cargar la sal metálica auxiliar sobre el portador de gel de sílice. Las operaciones específicas de carga de la sal metálica auxiliar utilizando un método de impregnación de humedad incipiente, por ejemplo, se pueden llevar a cabo de la siguiente manera: en primer lugar, medir la absorción de agua por unidad de masa del portador de gel de sílice, calcular la absorción de agua saturada del portador de gel de sílice y registrar la absorción de agua saturada como *a*; pesar una cierta cantidad de sal metálica auxiliar y disolver la sal en *a* gramos de agua y registrar la solución de agua como solución *b*; luego aplicar por aspersión uniformemente la solución *b* sobre la superficie del portador de gel de sílice, luego dejar reposar, secar específicamente, tal como dejar reposar durante 2-5 horas y luego secar a 80-120 °C; las operaciones de impregnación específicas son medios convencionales en la técnica y no se describirán en detalle.

En la etapa (1) de la presente invención se añade una sal metálica auxiliar, y la sal metálica auxiliar es preferiblemente uno o más de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. El propósito de agregar una sal metálica auxiliar es utilizar la alcalinidad del óxido formado a partir de la sal metálica auxiliar durante el proceso de calcinación posterior, neutralizando así la acidez del TiO_2 libre que se produce inevitablemente en la etapa (4) y las etapas posteriores, reduciendo las reacciones de autodescomposición de peróxidos y mejorando la selectividad del catalizador.

El portador de gel de sílice usado en la etapa (1) de la presente invención es un gel de sílice de tipo C, y la forma específica del mismo puede ser, pero no se limita a, una forma esférica o un bloque, etc., y no existe ningún requisito especial para la forma específica, por ejemplo, el gel de sílice puede ser, pero no se limita a, un gel de sílice de tipo C en bloques irregulares. Preferiblemente, el portador de gel de sílice usado en la etapa (1) tiene un área de superficie específica de 100-350 m^2/g , un diámetro de poro promedio de 8-11 nm, un volumen de poro de 0.7-1.2 ml/g , contenido de impurezas de Na_2O <100 ppm, un contenido de impurezas de Fe_2O_3 <500 ppm y un tamaño de un diámetro equivalente esférico de 0.5-2 mm.

El objetivo principal del secado en la etapa (2) de la presente invención es eliminar el agua libre en el portador de gel de sílice, la temperatura de secado preferida es de 150-240 °C y el tiempo de secado preferido es de 120 minutos-240 minutos. Preferiblemente, en la etapa (2), el portador A de gel de sílice modificado con sal metálica auxiliar obtenido en la etapa (1) se seca usando un gas de secado, y el gas de secado usado para secar puede ser cualquier gas que no reaccione con el gel de sílice, tal como como aire o nitrógeno; el secado en la etapa (2) se puede llevar a cabo específicamente en un tubo de reacción, y la rata de flujo del gas de secado en el tubo de reacción es preferiblemente de 1.0-3.0 cm/s .

La etapa (3) de la presente invención es una deposición química de vapor, específicamente, la deposición química de vapor de esta etapa se puede llevar a cabo en un tubo de reacción. El vapor de sal de titanio, preferiblemente vapor TiCl_4 en el tanque de vaporización se introduce en el tubo de reacción utilizando un gas inerte, preferiblemente N_2 . El vapor TiCl_4 interactúa con el hidroxilo asociado en la superficie del gel de sílice para llevar a cabo la siguiente reacción:



en donde Ti se carga sobre el portador de gel de sílice en una cantidad que oscila entre 0.1-5.0 % en peso, preferiblemente 2.5-4.5 % en peso con base en el peso del portador de gel de sílice (es decir, la cantidad de Ti cargado se calcula con base en el peso del portador de gel de sílice usado en la etapa (1)), el Ti descrito aquí se basa en el elemento Ti en el vapor de sal de titanio usado. En algunas realizaciones específicas, la sal de titanio está contenida en un tanque de vaporización para proporcionar vapor de sal de titanio, y el vapor de sal de titanio, preferiblemente el vapor TiCl_4 tiene una temperatura de 137 °C-150 °C, es decir, el vapor de sal de titanio se precalienta a esta temperatura; la rata de flujo del gas inerte, preferentemente N_2 en el tubo de reacción es de 0.05-2.0 cm/s , preferiblemente 0.50-1.35 cm/s , la temperatura de la reacción entre el vapor de sal de titanio, preferiblemente el vapor TiCl_4 y el hidroxilo asociado en la superficie del gel de sílice es de 150-300 °C y el tiempo de deposición es de 120-240 minutos.

En algunas realizaciones preferidas, la calcinación llevada a cabo en atmósfera de N₂ en la etapa (4) de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de calcinación que oscila entre 450 y 700 °C, preferiblemente entre 500-600 °C, la temperatura se aumenta a una tasa que oscila entre 1.5-3 °C/min, y el tiempo de calcinación es de 30-240 minutos, preferiblemente 120-180 minutos, la tasa de flujo de N₂ es 0.05-2.0 cm/s, preferiblemente 1-2.5 cm/s. El

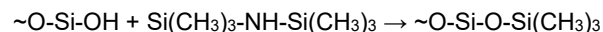
objetivo principal de la calcinación es introducir las especies de Ti adsorbidas en la superficie del gel de sílice en el esqueleto del gel de sílice para formar un centro activo esquelético de Ti tetracoordinado (o un tetraedro de Ti=O), para estabilizar el centro activo, y algunos de los elementos de Cl forman gas HCl durante el proceso de calcinación y se eliminan de la superficie del portador de gel de sílice.

La etapa (5) de la presente invención es el lavado con agua, y el propósito del mismo es eliminar el elemento Cl adsorbido en la superficie del portador de gel de sílice usando vapor de agua, reduciendo o eliminando la influencia del elemento Cl en el rendimiento del catalizador; el proceso de lavado con agua se puede llevar a cabo específicamente en el tubo de reacción. Preferiblemente, se introduce una cierta cantidad de vapor de agua en el tubo de reacción usando un gas inerte, preferiblemente N₂, y el elemento Cl en la superficie del portador de gel de sílice interactúa con el vapor de agua para formar gas HCl que se eliminará de la superficie del portador de gel de sílice. En algunas realizaciones específicas, el vapor de agua proviene de un tanque de vaporización, que tiene una temperatura de 100-200 °C (es decir, el vapor de agua se precalienta a esta temperatura), preferiblemente 120-180 °C; el tiempo de lavado con agua es de 180-240 minutos, y la tasa de flujo del gas inerte, preferiblemente N₂ es de 1-2.5 cm/s. La proporción molar de vapor de agua a Ti es 20-150:1, preferiblemente 50-100:1, y la cantidad de Ti en esta proporción molar se basa en la cantidad del elemento Ti en el vapor de sal de titanio usado en la etapa (3); el lavado con agua con una proporción molar preferida de vapor de agua puede eliminar el Cl de forma eficaz y completa.

La etapa (6) de la presente invención es también una deposición química de vapor, y el objetivo principal de la misma es cargar un silicato de alquilo, preferiblemente ortosilicato de tetraetilo, sobre la superficie del portador de gel de sílice. Preferiblemente, la deposición química de vapor de esta etapa se lleva a cabo en un tubo de reacción, y se introduce un vapor de silicato de alquilo, preferiblemente vapor de ortosilicato de tetraetilo en el tubo de reacción usando un gas inerte, preferiblemente N₂; en algunas realizaciones específicas, el vapor de silicato de alquilo, preferiblemente vapor de ortosilicato de tetraetilo, proviene de un tanque de vaporización que se calienta a una temperatura de 166-200 °C, la tasa de flujo del gas inerte, preferiblemente N₂ en el tubo de reacción es 0.05-2.0 cm/s, preferiblemente 0.5-1.0 cm/s, la temperatura de reacción es 166-200 °C, el tiempo de reacción es 120-180 minutos, y la proporción en peso de silicato de alquilo, preferiblemente ortosilicato de tetraetilo a portador de gel de sílice es 0.5-1:1, el peso del portador de gel de sílice en esta proporción en peso se basa en el peso del portador de gel de sílice usado en la etapa (1).

El propósito de la etapa (7) de la presente invención es calcinar y eliminar el éster alquílico del ligando en el silicato de alquilo en atmósfera de aire, el éster alquílico del ligando forma un oxcarburo y luego se elimina, una película SiO₂ (o capa SiO₂) se forma además en la superficie del portador de gel de sílice, y se forma una estructura tipo sándwich SiO₂-Ti-MeO-SiO₂, que puede proteger las especies de Ti, reduciendo (disminuyendo) la pérdida (ratas de pérdida) de los centros activos de Ti y mejorando la estabilidad del catalizador. En algunas realizaciones preferidas, en la etapa (7), la calcinación se lleva a cabo con una tasa de calentamiento de 1.5-3 °C/minuto, una temperatura de calcinación de 500-700 °C, un tiempo de calcinación de 30-120 minutos, y la tasa de flujo de aire es de 0.5-1 cm/s.

La etapa (8) de la presente invención es un tratamiento de sililización, y el tratamiento de sililización se puede llevar a cabo específicamente en un tubo de reacción, se introduce un vapor de reactivo de sililización en el tubo de reacción usando un gas inerte, preferiblemente N₂, y la reacción química se lleva a cabo de la siguiente manera:



El propósito del tratamiento de sililización es aumentar la hidrofobicidad de la superficie del catalizador, reduciendo la capacidad de descomposición del catalizador a peróxido y mejorando la selectividad del catalizador; el reactivo de sililización es preferiblemente hexametil disililamina, hexametil disililamina que se usa en una cantidad de 5 % en peso-15 % en peso con base en el peso del portador de gel de sílice (es decir, con base en el peso del portador de gel de sílice usado en la etapa (1)); preferiblemente, la temperatura de la hexametildisililamina es 126-150 °C, la temperatura de sililización es 200-300 °C, la tasa de flujo del gas inerte, preferiblemente N₂ en el tubo de reacción es de 0.5-1 cm/s y el tiempo de sililización es de 60-180 minutos.

El catalizador preparado mediante el método de preparación de la presente invención se usa para catalizar la epoxidación de propileno para preparar óxido de propileno. Las condiciones de proceso preferidas son las siguientes: la temperatura de reacción es de 40-120 °C, la presión es de 2-4.5 MPa (presión manométrica), la proporción molar de propileno a hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) es de 3-10:1 y la velocidad espacial de la masa es de 1-5 h⁻¹.

La presente invención tiene los siguientes efectos ventajosos:

(1) Una capa de SiO₂ se deposita aún más en la superficie de óxido compuesto Ti-MeO-SiO₂ por deposición química de vapor, se forma una capa protectora de SiO₂ y se forma una estructura tipo sándwich SiO₂-Ti-MeO-SiO₂, que puede proteger las especies de Ti, reduciendo (disminuyendo) la pérdida (ratas de pérdida) de los centros activos de Ti y

mejorando la estabilidad del catalizador; (2) modificando el portador de gel de sílice añadiendo un auxiliar metálico al mismo, el auxiliar metálico crea sinergia con los centros activos de Ti para mejorar la actividad y la selectividad al óxido de propileno del catalizador, la selectividad promedio del catalizador a PO es de hasta 96.7 %, lo que reduce el consumo únicamente de propileno de productos PO; (3) El flujo del proceso de la presente invención es simple de controlar, fácil de industrializar y tiene grandes perspectivas de industrialización.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra el flujo del proceso de un dispositivo de preparación de catalizador.

Descripción de las señales de referencia: 1 representa un tanque de vaporización de silicato de alquilo, 2 representa un tanque de vaporización de $TiCl_4$, 3 representa un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización; 4 representa un tanque de absorción de gases de escape; y 5 representa un tubo de reacción.

Realizaciones

Para comprender mejor la presente invención, la presente invención se ilustrará más a continuación con referencia a las realizaciones, pero el contenido de la presente invención no se limita a las mismas.

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) utilizada en los ejemplos de la presente invención fue producida por Agilent Technologies, modelo 720 ICP-OES;

En los ejemplos de la presente invención, el contenido de PO (óxido de propileno) en el líquido de reacción y el líquido de absorción de gases de escape se analizó mediante cromatografía de gases, y la rata de conversión de EBHP (hidroperóxido de etilbenceno) se analizó mediante yodimetría. Las condiciones de la cromatografía se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Condiciones de funcionamiento de la cromatografía

Columna cromatográfica	Agilent 19091N-133 (30 m × 250 μm × 0.25 μm)
Rata de flujo de H_2	35 ml/min
Rata de flujo de aire	350 ml/min
Rata de flujo de gas de reposición (N_2)	25 ml/min
Calentador	270 °C
Cuadro de columna	250 °C
Procedimiento de calentamiento	Temperatura inicial: 50 °C
	Programa de calentamiento: 50-100 °C, 15 °C/min, manteniendo durante 0 min, 100-250 °C, 20 °C/min, manteniendo durante 2 min
Proporción dividida del puerto de inyección	30:1
Temperatura del detector FID	270 °C

El contenido de PO se determinó mediante el método de estándar interno. La concentración de la fase líquida se determinó usando DMF como disolvente y DT (dioxano) como sustancia estándar interna. Se determinó que la curva estándar interna de PO y DT era $y = 0.6985x - 0.0046$, $R^2 = 0.999$; la concentración de PO en el líquido de absorción en fase gaseosa se determinó utilizando tolueno como sustancia estándar interna, se determinó que la curva estándar interna de PO y tolueno era $y = 2.161x + 0.0002$, $R^2 = 0.999$.

Concentración de PO en fase líquida = $(0.6985 \times (A_{PO}/A_{DT}) - 0.0046) \times 0.01 \times$ proporción de dilución,

A representa el área del pico, lo mismo a continuación;

Contenido de PO en fase líquida = concentración de PO en fase líquida × masa de muestra en fase líquida;

Concentración de PO en fase gaseosa = $(2.162 \times (A_{PO}/A_{tolueno}) + 0.0002) \times$ masa de tolueno

Concentración de PO en fase gaseosa = concentración de PO en fase gaseosa × cantidad total de absorción Líquido / cantidad de muestra en fase gaseosa;

Cantidad total de producción de PO = contenido de PO en fase gaseosa + contenido de PO en fase líquida;

Selectividad de PO = cantidad de producción total de PO / cantidad de PO producido en teoría de propileno oxidado por EBHP (hidroperóxido de etilbenceno) x 100 %.

La rata de conversión de EBHP se tituló mediante yodimetría y se midió con un titulador.

Rata de conversión de EBHP = (valor inicial de EBHP – cantidad residual de EBHP) / valor inicial de EBHP.

Cantidad residual de EBHP = (punto final de titulación – en blanco) x $\text{CN}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ x 0.001 x 0.5 x 142 x cantidad total de muestra líquida / cantidad de muestra para titulación, en donde $\text{CN}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ es la concentración de tiosulfato de sodio.

El portador de gel de sílice usado en los ejemplos o los ejemplos comparativos es un portador de gel de sílice de tipo C en bloques irregulares, proporcionado por Qingdao GuiChuang Fine Chemical Co., Ltd., y tiene un tamaño de partícula de gel de sílice (diámetro equivalente esférico) de 0.6-1.1 mm, un área de superficie específica de 256 m²/g, un diámetro de poro promedio de 9.2 nm, un volumen de poro de 0.94 ml/g, una rata de absorción de agua de 1.12 g de agua/g de gel de sílice (absorción de agua saturada), un contenido de impurezas de Na₂O de 89 ppm y un contenido de impurezas de Fe₂O₃ de 327 ppm.

Las condiciones del proceso para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno en los ejemplos y ejemplos comparativos son las siguientes: el oxidante es hidroperóxido de etilbenceno (EBHP), el tubo de reacción es un reactor de lecho fijo con un diámetro interno de 24 mm y el catalizador está cargado en una cantidad de 10 g; la proporción molar de propileno a EBHP es 5:1, la velocidad espacial másica es 4 hr⁻¹; la temperatura de reacción inicial es 50 °C y la temperatura de reacción se aumenta gradualmente de acuerdo con la rata de conversión de EBHP (se garantizó que la rata de conversión de EBHP fuera > 99 %).

Ejemplo 1

Se pesó y se disolvió 0.36 g de Ce(NO₃)₃ en 33.6 g de agua destilada, se aplicó por aspersión sobre 30 g de portador de gel de sílice, se dejó reposar durante 2 horas y luego se secó a 80 °C. El producto obtenido en esta etapa se denominó portador A de gel de sílice modificado con sal metálica auxiliar (o denominado producto A o A para abreviar).

Como se muestra en la figura 1, el portador de gel de sílice sobre el que se cargó Ce(NO₃)₃ (es decir, producto A) fue cargado en el tubo de reacción 5 y se secó a 180 °C durante 120 minutos en atmósfera N₂, y la velocidad lineal de N₂ en el tubo de reacción 5 fue de 1.2 cm/s. En esta etapa se obtuvo A seco.

La deposición química de vapor de TiCl₄: 2.98 g de TiCl₄ se agregó al tanque 2 de vaporización TiCl₄ que luego se calentó a una temperatura de 137 °C, se introdujo vapor TiCl₄ en el tubo 5 de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo 5 de reacción fue 0.5 cm/s, el tiempo de deposición fue 120 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura de secado en la etapa anterior, que fue 180 °C); el producto obtenido en esta etapa se denominó sal metálica auxiliar y gel B de sílice TiCl₄ cargado (denominado gel B de sílice o B para abreviar).

Calcinación: la temperatura se elevó a 500 °C a una rata de calentamiento de 2 °C/minuto, la velocidad lineal del N₂ en el tubo 5 de reacción fue de 1 cm/s y el gel de sílice B se calcinó durante 120 minutos; el producto obtenido en esta etapa se denominó óxido metálico auxiliar y gel C de sílice cargado con especies de Ti (o denominado C para abreviar).

Lavado con agua: se añadieron 14.1 g de agua destilada al agua y al tanque 3 de vaporización del reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 120 °C, se introdujo vapor de agua en el tubo 5 de reacción usando N₂ para el lavado con agua del gel C de sílice obtenido, la velocidad lineal de N₂ en el tubo de reacción fue de 1 cm/s y el tiempo de lavado con agua fue de 180 minutos; el producto obtenido mediante lavado con vapor de agua se denominó óxido compuesto Ti-MeO-SiO₂.

Deposición química de vapor de silicato de alquilo: se añadieron 15 g de ortosilicato de tetraetilo al tanque 1 de vaporización de silicato de alquilo que luego se calentó a una temperatura de 166 °C, se introdujo vapor de ortosilicato de tetraetilo en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 0.5 cm/s y el tiempo de deposición fue de 120 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura a la que se calentó el tanque de vaporización del silicato de alquilo, que fue de 166 °C); el producto obtenido en esta etapa se denominó óxido D compuesto Ti-MeO-SiO₂ que tiene un compuesto que contiene silicio cargado sobre la superficie del óxido compuesto (o denominado producto D);

Calcinación: la temperatura se elevó a 500 °C a una rata de calentamiento de 3 °C/minuto, la velocidad lineal del aire en el tubo de reacción fue de 0.5 cm/s y el producto D se calcinó durante 120 minutos; un producto que tiene una capa recubierta con SiO₂ sobre la superficie se obtuvo por calcinación, el producto se denominó óxido compuesto Ti-MeO-SiO₂ que tiene una capa recubierta con SiO₂ sobre la superficie, o se conoce como SiO₂-Ti-MeO-SiO₂.

Tratamiento de sililización: se añadieron 4.5 g de hexametildisililamina al agua y al tanque 3 de vaporización del reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 130 °C, el vapor de hexametildisililamina se

introdujo en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel de sílice (el gel de sílice se refiere al producto obtenido por calcinación, $SiO_2-Ti-MeO-SiO_2$), la velocidad lineal de N_2 en el tubo de reacción fue de 1 cm/s, la temperatura de sililización fue de 200 °C y el tiempo de sililización fue de 180 minutos; el catalizador obtenido se denomina TS-C1.

5 El tanque 4 de absorción de gases de escape se utilizó para absorber $TiCl_4$ que no se cargó en el portador y gas HCl generado durante el procedimiento de calcinación y lavado con agua.

10 Se evaluó el TS-C1. El catalizador se usó para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno, se hizo funcionar continuamente durante 1000 horas, la temperatura de reacción se elevó desde los 50 °C iniciales a 80 °C y se tomaron muestras para análisis por cromatografía de gases. La rata de conversión de EBHP fue >99.9 %, la selectividad a PO más alta alcanzó el 96.4 %, la selectividad promedio alcanzó el 95.2 %. El producto se recolectó para análisis ICP-OES y no se encontró ningún componente catalizador Ti.

15 Ejemplo 2

Se pesó y se disolvió 0.48 g de $Pr(NO_3)_3$ en 33.6 g de agua destilada, se aplicó por aspersión sobre 30 g de gel de sílice, se dejó reposar durante 2 horas y luego se secó a 80 °C.

20 Como se muestra en la figura 1, se cargó $Pr(NO_3)_3$ en el portador de gel de sílice y se cargó en un tubo de reacción y se secó a 200 °C durante 180 minutos en atmósfera de N_2 , y la velocidad lineal de N_2 en el tubo de reacción fue de 1.6 cm/s.

25 Deposición química de vapor de $TiCl_4$: se agregó 3.57 g de $TiCl_4$ a un tanque de vaporización $TiCl_4$ que luego se calentó a una temperatura de 140 °C, se introdujo vapor $TiCl_4$ en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 0.7 cm/s, el tiempo de deposición fue de 180 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura de secado en la etapa anterior, que fue de 200 °C);

30 Calcinación: la temperatura se elevó a 550 °C a una rata de calentamiento de 2 °C/minuto, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 1.5 cm/s, la calcinación duró 180 minutos;

Lavado con agua: se agregaron 26.7 g de agua destilada a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 140 °C, se introdujo vapor de agua en el tubo de reacción usando N_2 para el lavado con agua, la velocidad lineal de N_2 en el tubo de reacción fue de 1.5 cm/s y el tiempo de lavado con agua fue de 180 minutos;

35 Deposición química de vapor de silicato de alquilo: se añadieron 21 g de ortosilicato de tetraetilo a un tanque de vaporización de silicato de alquilo que luego se calentó a una temperatura de 170 °C, se introdujo vapor de ortosilicato de tetraetilo en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 0.8 cm/s y el tiempo de deposición fue de 150 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura a la que se calentó el tanque de vaporización de silicato de alquilo, que fue de 170 °C);

40 Calcinación: la temperatura se elevó a 550 °C a una rata de calentamiento de 3 °C/minuto, la velocidad lineal del aire en el tubo de reacción fue de 0.7 cm/s, la calcinación duró 60 minutos;

45 Tratamiento de sililización: se añadieron 3 g de hexametildisililamina a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 135 °C, se introdujo vapor de hexametildisililamina en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 0.7 cm/s, la temperatura de sililización fue de 200 °C y el tiempo de sililización fue de 150 minutos; el catalizador obtenido se denominó TS-C2.

50 Se evaluó el TS-C2. El catalizador se usó para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno, se hizo funcionar de manera continua durante 1550 horas, la temperatura de reacción se elevó desde los 50 °C iniciales a 85 °C y se tomaron muestras para análisis por cromatografía de gases. La rata de conversión de EBHP fue > 99.9 %, la selectividad más alta a PO alcanzó el 96.7 %, la selectividad promedio alcanzó el 95.1 %. El producto se recolectó para análisis ICP-OES y no se encontró ningún componente catalizador Ti.

55 Ejemplo 3

Se pesó y se disolvió 0.6 g de $Tb(NO_3)_3$ en 33.6 g de agua destilada, se aplicó por aspersión sobre 30 g de gel de sílice, se dejó reposar durante 2 horas y luego se secó a 80 °C.

60 Como se muestra en la figura 1, se cargó $Tb(NO_3)_3$ en el portador de gel de sílice y se cargó en un tubo de reacción y se secó a 240 °C durante 240 minutos en atmósfera N_2 , y la velocidad lineal de N_2 en el tubo de reacción fue de 2 cm/s.

65 Deposición química de vapor de $TiCl_4$: se agregó 4.17 g de $TiCl_4$ a un tanque de vaporización $TiCl_4$ que luego se calentó a una temperatura de 145 °C, se introdujo vapor de $TiCl_4$ en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel

de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 0.8 cm/s, el tiempo de deposición fue de 200 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura de secado en la etapa anterior, que fue de 240 °C);

Calcinación: la temperatura se elevó a 600 °C a una rata de calentamiento de 2 °C/minuto, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 2 cm/s, la calcinación duró 200 minutos;

Lavado con agua: se agregaron 33.5 g de agua destilada a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 160 °C, se introdujo vapor de agua en el tubo de reacción usando N₂ para el lavado con agua, la velocidad lineal de N₂ en el tubo de reacción fue de 2 cm/s y el tiempo de lavado con agua fue de 200 minutos;

Deposición química de vapor de silicato de alquilo: se añadieron 27 g de ortosilicato de tetraetilo a un tanque de vaporización de silicato de alquilo que luego se calentó a una temperatura de 180 °C, se introdujo vapor de ortosilicato de tetraetilo en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 0.9 cm/s y el tiempo de deposición fue de 180 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura a la que se calentó el tanque de vaporización de silicato de alquilo, que fue de 180 °C);

Calcinación: la temperatura se elevó a 600 °C a una rata de calentamiento de 3 °C/minuto, la velocidad lineal del aire en el tubo de reacción fue de 0.8 cm/s, la calcinación duró 60 minutos;

Tratamiento de sililización: se añadieron 2.4 g de hexametildisililamina a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 140 °C, se introdujo vapor de hexametildisililamina en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 0.5 cm/s, la temperatura de sililización fue de 250 °C y el tiempo de sililización fue de 120 minutos; el catalizador obtenido se denominó TS-T3.

Se evaluó el TS-T3. El catalizador se usó para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno, se hizo funcionar continuamente durante 1800 horas, la temperatura de reacción se elevó desde los 50 °C iniciales a 90 °C y se tomaron muestras para análisis por cromatografía de gases. La rata de conversión de EBHP fue >99.9 %, la selectividad más alta a PO alcanzó el 97.8 %, la selectividad promedio alcanzó el 96.7 %. El producto se recolectó para análisis ICP-OES y no se encontró ningún componente catalizador Ti.

Ejemplo 4

Se pesó y se disolvió 0.72 g de La(NO₃)₃ en 33.6 g de agua destilada, se aplicó por aspersión sobre 30 g de gel de sílice, se dejó reposar durante 2 horas y luego se secó a 80 °C.

Como se muestra en la figura 1, se cargó La(NO₃)₃ en el portador de gel de sílice y se cargó en un tubo de reacción y se secó a 220 °C durante 120 minutos en atmósfera de N₂, y la velocidad lineal de N₂ en el tubo de reacción fue de 2.5 cm/s.

Deposición química de vapor de TiCl₄: se agregó 5.36 g de TiCl₄ a un tanque de vaporización de TiCl₄ que luego se calentó a una temperatura de 150 °C, se introdujo vapor de TiCl₄ en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 1.35 cm/s, el tiempo de deposición fue de 240 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura de secado en la etapa anterior, que fue de 220 °C);

Calcinación: la temperatura se elevó a 550 °C a una rata de calentamiento de 2 °C/minuto, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 2.5 cm/s y la calcinación duró 240 minutos;

Lavado con agua: se agregaron 50.7 g de agua destilada a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 180 °C, se introdujo vapor de agua en el tubo de reacción usando N₂ para lavado con agua, la velocidad lineal de N₂ en el tubo de reacción fue de 2.5 cm/s y el tiempo de lavado con agua fue de 240 minutos;

Deposición química de vapor de silicato de alquilo: se añadieron 30 g de ortosilicato de tetraetilo a un tanque de vaporización de silicato de alquilo que luego se calentó a una temperatura de 200 °C, el vapor de ortosilicato de tetraetilo se introdujo en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 1 cm/s y el tiempo de deposición fue de 180 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura a la que se calentó el tanque de vaporización del silicato de alquilo, que fue de 200 °C);

Calcinación: la temperatura se elevó a 700 °C a una rata de calentamiento de 3 °C/minuto, la velocidad lineal del aire en el tubo de reacción fue de 1 cm/s, la calcinación duró 30 minutos;

Tratamiento de sililización: se añadieron 1.8 g de hexametildisililamina a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 150 °C, se introdujo vapor de hexametildisililamina en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 0.6 cm/s, el tiempo de sililización fue de 150 minutos; la temperatura de sililización fue de 300 °C, el catalizador obtenido se denominó TS-L4.

Se evaluó el TS-L4. El catalizador se usó para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno, se hizo funcionar continuamente durante 1200 horas, la temperatura de reacción se elevó desde los 50 °C iniciales a 75 °C y se tomaron muestras para análisis por cromatografía de gases. La rata de conversión de EBHP fue >99.9 %, la selectividad más alta a PO alcanzó el 96.8 %, la selectividad promedio alcanzó el 95.6 %. El producto se recolectó para análisis ICP-OES y no se encontró ningún componente catalizador Ti.

Ejemplo comparativo 1

Se pesó y se disolvió 0.6 g de $Tb(NO_3)_3$ en 33.6 g de agua destilada, se aplicó por aspersión sobre 30 g de gel de sílice, se dejó reposar durante 2 horas y luego se secó a 80 °C.

El portador de gel de sílice sobre el que se cargó $Tb(NO_3)_3$, se cargó en el tubo de reacción y se secó a 240 °C durante 240 minutos en atmósfera N_2 , y la velocidad lineal de N_2 en el tubo de reacción fue de 2 cm/s.

Deposición química de vapor de $TiCl_4$: se agregó 4.17 g de $TiCl_4$ a un tanque de vaporización de $TiCl_4$ que luego se calentó a una temperatura de 145 °C, se introdujo vapor $TiCl_4$ en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 0.8 cm/s, el tiempo de deposición fue de 200 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura de secado en la etapa anterior, que fue de 240 °C);

Calcinación: la temperatura se elevó a 600 °C a una rata de calentamiento de 2 °C/minuto, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 2 cm/s y la calcinación duró 200 minutos;

Lavado con agua: se agregaron 33.5 g de agua destilada a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 160 °C, se introdujo vapor de agua en el tubo de reacción usando N_2 para el lavado con agua, la velocidad lineal de N_2 en el tubo de reacción fue de 2 cm/s y el tiempo de lavado con agua fue de 200 minutos;

Tratamiento de sililización: se añadieron 2.4 g de hexametildisililamina a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 140 °C, el vapor de hexametildisililamina se introdujo en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 0.5 cm/s, la temperatura de sililización fue de 250 °C y el tiempo de sililización fue de 120 minutos; el catalizador obtenido se denominó TS-B4.

Se evaluó el TS-B4. El catalizador se usó para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno, se hizo funcionar continuamente durante 750 horas, la temperatura de reacción se elevó desde los 50 °C iniciales a 80 °C y se tomaron muestras para análisis por cromatografía de gases. La rata de conversión de EBHP fue >99.9 %, la selectividad más alta a PO alcanzó el 97.5 %, la selectividad promedio alcanzó el 95.7 %. El producto se recolectó para análisis ICP-OES, el contenido del componente catalizador Ti en el producto fue de aproximadamente 313 ppm; el contenido de Ti en el catalizador nuevo fue de aproximadamente el 3.42 %, el contenido de Ti en el catalizador después de la evaluación fue de aproximadamente el 2.61 % y la rata de pérdida alcanzó el 23.7 %.

Ejemplo comparativo 2

Se pesaron 30 g de portador de gel de sílice y se cargaron en el tubo de reacción y se secaron a 240 °C durante 240 minutos en atmósfera N_2 , y la velocidad lineal de N_2 en el tubo de reacción fue de 2 cm/s.

Deposición química de vapor de $TiCl_4$: se agregó 4.17 g de $TiCl_4$ a un tanque de vaporización de $TiCl_4$ que luego se calentó a una temperatura de 145 °C, se introdujo vapor de $TiCl_4$ en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 0.8 cm/s, el tiempo de deposición fue de 200 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura de secado en la etapa anterior, que fue de 240 °C);

Calcinación: la temperatura se elevó a 600 °C a una rata de calentamiento de 2 °C/minuto, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 2 cm/s, la calcinación duró 200 minutos;

Lavado con agua: se agregaron 33.5 g de agua destilada a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 160 °C, el vapor de agua se introdujo en el tubo de reacción usando N_2 para el lavado con agua, la velocidad lineal de N_2 en el tubo de reacción fue de 2 cm/s y el tiempo de lavado con agua fue de 200 minutos;

Deposición química de vapor de silicato de alquilo: se añadieron 27 g de ortosilicato de tetraetilo a un tanque de vaporización de silicato de alquilo que luego se calentó a una temperatura de 180 °C, se introdujo vapor de ortosilicato de tetraetilo en el tubo de reacción usando N_2 para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N_2 en el tubo de reacción fue de 0.9 cm/s y el tiempo de deposición fue de 180 minutos (la temperatura de reacción de esta etapa fue la misma que la temperatura a la que se calentó el tanque de vaporización de silicato de alquilo, que fue de 180 °C);

Calcinación: la temperatura se elevó a 600 °C a una rata de calentamiento de 3 °C/minuto, la velocidad lineal del aire en el tubo de reacción fue de 0.8 cm/s, la calcinación duró 60 minutos;

Tratamiento de sililización: se añadieron 2.4 g de hexametildisililamina a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 140 °C, se introdujo vapor de hexametildisililamina en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 0.5 cm/s, la temperatura de sililización fue de 250 °C y el tiempo de sililización fue de 120 minutos; el catalizador obtenido se denominó TS-01.

Se evaluó el TS-01. El catalizador se usó para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno, se hizo funcionar continuamente durante 1500 horas, la temperatura de reacción se elevó desde los 50 °C iniciales a 100 °C y se tomaron muestras para análisis por cromatografía de gases. La rata de conversión de EBHP fue >99.9 %, la selectividad más alta a PO alcanzó el 94.6 %, la selectividad promedio alcanzó el 92.1 %. El producto se recolectó para análisis ICP-OES y no se encontró ningún componente catalizador Ti.

Ejemplo comparativo 3:

Se pesaron 30 g de portador de gel de sílice y se cargaron en el tubo de reacción y se secaron a 240 °C durante 240 minutos en atmósfera N₂, y la velocidad lineal de N₂ en el tubo de reacción fue de 2 cm/s.

Deposición química de vapor de TiCl₄: se agregó 4.17 g de TiCl₄ a un tanque de vaporización de TiCl₄ que luego se calentó a una temperatura de 145 °C, se introdujo vapor de TiCl₄ en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 0.8 cm/s, el tiempo de deposición fue de 200 minutos (la temperatura de reacción fue la misma que la temperatura de secado en la etapa anterior, que fue de 200 °C);

Calcinación: la temperatura se elevó a 600 °C a una rata de calentamiento de 2 °C/minuto, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 2 cm/s y la calcinación duró 200 minutos;

Lavado con agua: se agregaron 33.5 g de agua destilada a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 160 °C, el vapor de agua se introdujo en el tubo de reacción usando N₂ para el lavado con agua, la velocidad lineal de N₂ en el tubo de reacción fue de 2 cm/s y el tiempo de lavado con agua fue de 200 minutos;

Calcinación: la temperatura se elevó a 600 °C a una rata de calentamiento de 3 °C/minuto, la velocidad lineal del aire en el tubo de reacción fue de 0.8 cm/s, la calcinación duró 60 minutos;

Tratamiento de sililización: se añadieron 2.4 g de hexametildisililamina a un tanque de vaporización de agua y reactivo de sililización que luego se calentó a una temperatura de 140 °C, se introdujo vapor de hexametildisililamina en el tubo de reacción usando N₂ para reaccionar con el gel de sílice, la velocidad lineal del N₂ en el tubo de reacción fue de 0.5 cm/s, la temperatura de sililización fue de 250 °C y el tiempo de sililización fue de 120 minutos; el catalizador obtenido se denominó TS-02.

Se evaluó el TS-02. El catalizador se usó para la epoxidación de propileno para producir óxido de propileno, se hizo funcionar continuamente durante 620 horas, la temperatura de reacción se elevó desde los 50 °C iniciales a 95 °C y se tomaron muestras para análisis por cromatografía de gases. La rata de conversión de EBHP fue >99.9 %, la selectividad más alta a PO alcanzó el 93.6 %, la selectividad promedio alcanzó el 91.1 %; el contenido de Ti en el catalizador nuevo fue de aproximadamente el 3.45 %, el producto se recolectó para el análisis ICP-OES, el contenido de Ti en el catalizador después de la evaluación fue de aproximadamente el 2.56 % y la rata de pérdida alcanzó el 25.8 %.

Los resultados experimentales de los ejemplos y los ejemplos comparativos muestran que los catalizadores preparados mediante los métodos de preparación de la presente invención tenían buenas estabilidades de catalizador durante el uso, las actividades y selectividades de los catalizadores no cambiaron significativamente durante el tiempo de observación, y las actividades fueron estables; no se encontró elemento Ti en el producto de cada ejemplo, lo que indica que no se perdió el componente activo en el catalizador. Puede verse que los catalizadores preparados mediante los métodos de preparación de la presente invención pueden reducir la pérdida de los centros activos de Ti durante el uso, las actividades del catalizador fueron estables y la vida útil de los catalizadores mejoró; y los catalizadores tenían altas selectividades para PO.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un catalizador de epoxidación de olefinas, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (1) cargar una sal metálica auxiliar sobre un portador de gel de sílice para obtener un portador A de gel de sílice modificado con sal metálica auxiliar, en donde la sal metálica auxiliar es uno o más de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; preferiblemente, usar un método de impregnación para cargar la sal metálica auxiliar sobre el portador de gel de sílice;
- (2) llevar a cabo un tratamiento de secado para la A obtenida en la etapa (1);
- 10 (3) llevar a cabo una deposición química de vapor para el A seco usando un vapor de sal de titanio, preferiblemente vapor de TiCl_4 para obtener un gel de sílice B sobre el que se cargaron la sal metálica auxiliar y la sal de titanio, preferentemente TiCl_4 ;
- (4) calcinar el B obtenido en la etapa (3) para obtener un gel de sílice C sobre el que se cargan la sal metálica auxiliar y las especies de Ti;
- 15 (5) llevar a cabo un lavado con vapor de agua del C obtenido en la etapa (4) para obtener un óxido compuesto Ti-MeO-SiO₂;
- (6) llevar a cabo una deposición de vapor para el óxido compuesto Ti-MeO-SiO₂ utilizando un vapor de silicato de alquilo para obtener el óxido D compuesto Ti-MeO-SiO₂ que tiene un compuesto que contiene silicio cargado sobre la superficie del óxido compuesto; preferiblemente, el vapor de silicato de alquilo es vapor de ortosilicato de tetraetilo;
- 20 (7) calcinar el D obtenido en la etapa (6) para obtener un óxido compuesto Ti-MeO-SiO₂ que tiene una capa de SiO₂ recubierta sobre la superficie del óxido compuesto, que se conoce como SiO₂-Ti-MeO-SiO₂;
- (8) llevar a cabo un tratamiento de sililización del SiO₂-Ti-MeO-SiO₂ obtenido en la etapa (7); en donde "MeO" representa el óxido del metal auxiliar.
- 25 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la etapa (1), utilizando la cantidad de óxido metálico de la sal metálica auxiliar para el cálculo, la sal metálica auxiliar se añade en una cantidad que oscila entre 0.6 y 2.4 % en peso con base en la masa del portador de gel de sílice.
- 30 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el portador de gel de sílice usado en la etapa (1) es un gel de sílice de tipo C, preferiblemente una forma esférica o un gel de sílice de tipo C en bloque, más preferiblemente un gel de sílice de tipo C en bloques irregulares;
- preferiblemente, el portador de gel de sílice usado en la etapa (1) tiene un área de superficie específica de 100-350 m²/g, un diámetro de poro promedio de 8-11 nm, un volumen de poro de 0.7-1.2 ml/g, un contenido de impurezas de Na₂O <100 ppm, un contenido de impurezas de Fe₂O₃ de <500 ppm y un tamaño de un diámetro equivalente esférico
- 35 de 0.5-2 mm.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde en la etapa (2), la temperatura de secado es de 150 a 240 °C y el tiempo de secado es de 120 minutos-240 minutos;
- preferiblemente, en la etapa (2), usar un gas de secado para llevar a cabo el secado, y el gas de secado es un gas
- 40 que no reacciona con gel de sílice, preferiblemente aire o nitrógeno; más preferiblemente, el secado en la etapa (2) se lleva a cabo específicamente en un tubo de reacción, y la rata de flujo del gas de secado en el tubo de reacción es preferiblemente 1.0-3.0 cm/s.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde, con base en el peso del portador
- 45 de gel de sílice usado en la etapa (1), en la etapa (3), se carga Ti sobre el portador de gel de sílice en una cantidad que oscila entre 0.1- 5.0 % en peso, preferiblemente 2.5-4.5 % en peso;
- preferiblemente, el vapor de sal de titanio usado en la etapa (3) tiene una temperatura de 137 °C-150 °C;
- preferiblemente, la deposición química de vapor de la etapa (3) se lleva a cabo en un tubo de reacción, el A seco se
- 50 carga en el tubo de reacción, un gas inerte, preferiblemente N₂ se utiliza para introducir el vapor de sal de titanio en el tubo de reacción, el gas inerte tiene una rata de flujo de 0.05-2.0 cm/s, preferiblemente 0.50-1.35 cm/s en el tubo de reacción, la temperatura de la reacción es 150-300 °C, y el tiempo de deposición es de 120-240 minutos.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la calcinación en la etapa (4) se
- 55 lleva a cabo en atmósfera de N₂, a una temperatura de calcinación oscila entre 450-700 °C, preferiblemente 500-600 °C, un tiempo de calcinación oscila entre 30-240 minutos, preferiblemente 120-180 minutos, la rata de flujo de N₂ es 0.05-2.0 cm/s, preferiblemente 1-2.5 cm/s.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el vapor de agua usado para el
- 60 lavado con agua en la etapa (5) tiene una temperatura de 100-200 °C, preferiblemente de 120-180 °C;

con base en la cantidad del elemento Ti en el vapor de sal de titanio utilizado en la etapa (3), la proporción molar del vapor de agua con respecto al Ti es 20-150:1, preferiblemente 50-100:1, el tiempo de lavado con agua es de 180-240 minutos;

el lavado con vapor de agua de la etapa (5) se lleva a cabo preferiblemente en un tubo de reacción, se introduce vapor de agua en el tubo de reacción usando un gas inerte, preferiblemente N_2 , el gas inerte tiene una rata de flujo de 1-2.5 cm/s.

- 5 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el vapor de silicato de alquilo utilizado en la etapa (6) se calienta a una temperatura de 166-200 °C;
la deposición de vapor de la etapa (6) se lleva a cabo en un tubo de reacción, y el vapor de silicato de alquilo se introduce en el tubo de reacción usando un gas inerte, el gas inerte es preferentemente N_2 ; la rata de flujo del gas inerte en el tubo de reacción es 0.05-2.0 cm/s, preferiblemente 0.5-1.0 cm/s, la temperatura de reacción es 166-200 °C, el tiempo de deposición es 120-180 minutos y la proporción en peso es de silicato de alquilo al portador de gel de sílice usado en la etapa (1) es 0.5-1:1.
- 10
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la calcinación en la etapa (7) se lleva a cabo en una atmósfera de aire a una temperatura de 500-700 °C, con un tiempo de calcinación de 30-120 minutos, y la rata de flujo de aire es de 0.5-1 cm/s.
- 15
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el reactivo de sililización usado para el tratamiento de sililización en la etapa (8) es hexametil disililamina, con base en el peso del portador de gel de sílice usado en la etapa (1), se usa hexametil disililamina en una cantidad de 5 % en peso-15 % en peso; preferiblemente, la temperatura de hexametil disililamina utilizada en la etapa (8) es 126-150 °C; preferiblemente, el tratamiento de sililización se lleva a cabo en un tubo de reacción, el vapor del reactivo de sililización se introduce en el tubo de reacción usando un gas inerte, preferiblemente N_2 , la rata de flujo del gas inerte en el tubo de reacción es de 0.5-1 cm/s, la temperatura de sililización es de 200-300 °C y el tiempo de sililización es de 60-180 minutos.
- 20
11. Uso del catalizador preparado mediante el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 para catalizar la epoxidación de propileno para preparar óxido de propileno.
- 25
12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde las condiciones del proceso para catalizar la epoxidación de propileno para preparar óxido de propileno son las siguientes: una temperatura de reacción de 40-120 °C, una presión manométrica de 2-4.5 MPa, una proporción molar de propileno a hidroperóxido de etilbenceno de 3-10:1 y una velocidad espacial de masa de 1-5 h^{-1} .
- 30

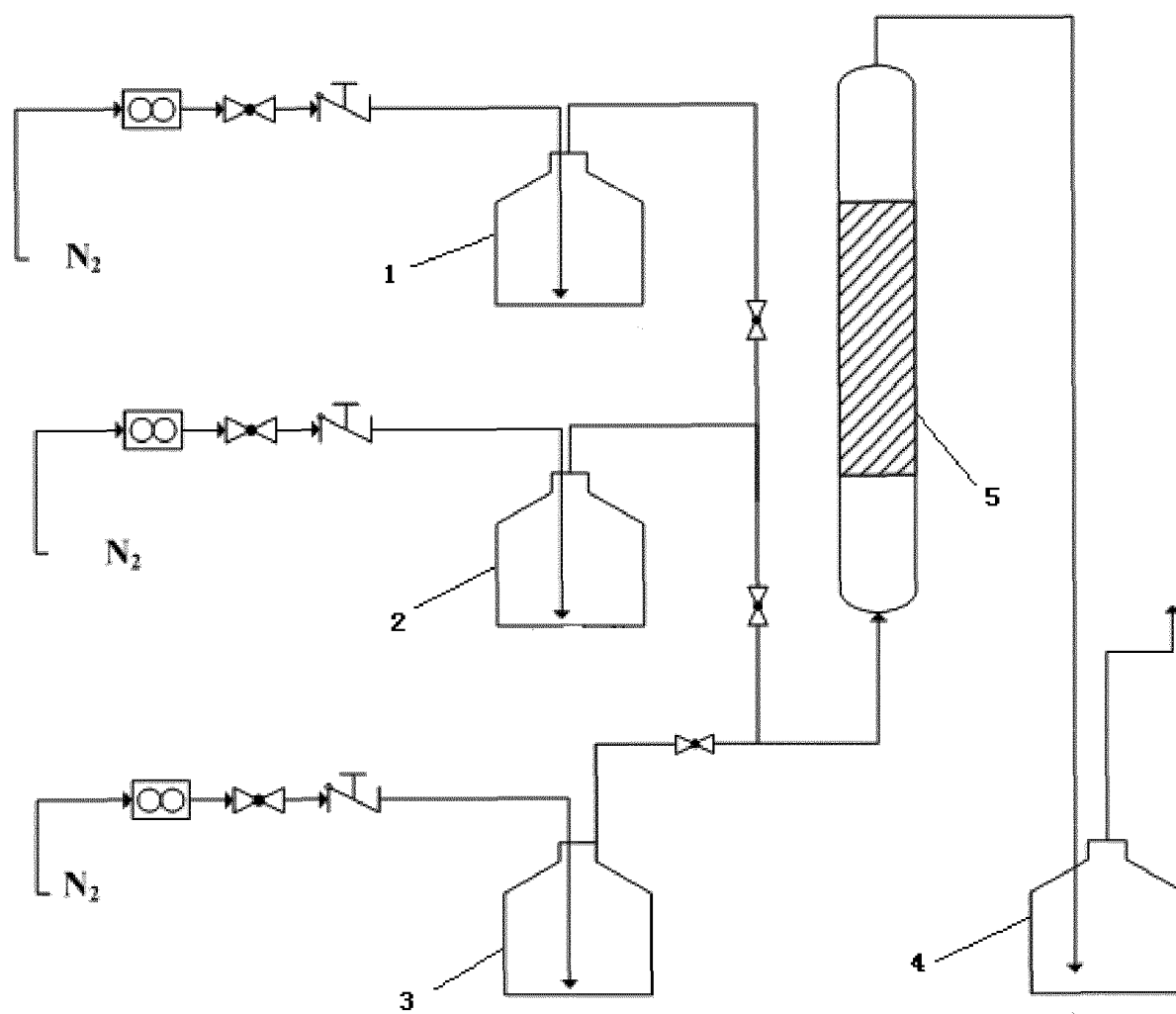


Fig. 1