



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 636**

51 Int. Cl.:
B01J 23/50 (2006.01)
C07D 301/10 (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03004182 .6**
86 Fecha de presentación : **18.12.1997**
87 Número de publicación de la solicitud: **1314473**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54 Título: **Composición de catalizador y procedimiento para la oxidación directa de propileno a óxido de propileno.**

30 Prioridad: **30.06.1997 WO PCT/US97/14414**
30.06.1997 WO PCT/US97/14417
30.06.1997 WO PCT/US97/14415

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

72 Inventor/es: **Bowman, Robert G.;**
Clark, Howard W.;
Kuperman, Alex;
Meima, Garnt R. y
Hartwell, George E.

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 280 636 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).

ES 2 280 636 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de catalizador y procedimiento para la oxidación directa de propileno a óxido de propileno.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento y un catalizador para la oxidación directa de olefinas, tales como propileno, por oxígeno, a óxidos de olefinas, tales como óxido de propileno.

10 Se usan óxidos de olefinas, tales como óxido de propileno, para alcoxilar alcoholes para formar poliéter-poliol, tales como polipropileno-poliéter-poliol, que encuentran utilidad significativa en la fabricación de poliuretanos y elastómeros sintéticos. También son compuestos intermedios importantes los óxidos de olefinas en la fabricación de alquilenglicoles, tales como propilenglicol y dipropilenglicol y alcanolaminas, tales como isopropanolamina, que son útiles como disolventes y tensioactivos.

15 El óxido de propileno se produce comercialmente vía el procedimiento de clorhidrina bien conocido en el que se hace reaccionar propileno con una solución acuosa de cloro para producir una mezcla de propileno-clorhidrinas. Las clorhidrinas se deshidrocloran con un exceso de álcali para producir óxido de propileno. Este procedimiento permite la producción de una corriente de sal de baja concentración. (Véase K. Weisermel and H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2ª ed., VCH Publishers, Inc., Nueva York, NY, 1.993, págs. 264-265.

20 Otra ruta bien conocida a óxidos de olefinas cuenta con la transferencia de un átomo de oxígeno desde un hidropéroxido orgánico o ácido peroxicarboxílico a una olefina. En la primera etapa de esta ruta de oxidación, se autooxida un generador de peróxido, tal como isobutano o acetaldehído, con oxígeno, para formar un peroxicompuesto, tal como hidropéroxido de terc-butilo o ácido peracético. Este compuesto se usa para epoxidar la olefina, típicamente en presencia de un catalizador de metal de transición, incluyendo: titanio, vanadio, molibdeno y otros compuestos o complejos de metales pesados. Junto con el óxido de olefina producido, este procedimiento produce desventajosamente cantidades equimolares de un coproducto, por ejemplo un alcohol, tal como terc-butanol o un ácido tal como ácido acético, cuyo valor se debe captar en el mercado. (*Industrial Organic Chemistry, ibidem, págs. 265-269*).

30 Se conocen procedimientos catalizados por metales para la oxidación directa de propileno por oxígeno. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. 5.525.741 se describe la oxidación directa de propileno con oxígeno en presencia de un metalosilicato cristalino, tal como titanosilicato, teniendo soportada en el mismo una sal de plata de ácido nítrico o nitroso. En esta patente no se dice nada con respecto a realizar el procedimiento en presencia de hidrógeno.

35 En la publicación de patente internacional PCT WO-A1-96/02323 se describe la hidrooxidación de una olefina, incluyendo propileno, con oxígeno, en presencia de hidrógeno y un catalizador para formar un óxido de olefina. El catalizador es una silicalita de titanio o vanadio que contiene al menos un metal del grupo del platino y opcionalmente un metal adicional seleccionado de: plata, hierro, cobalto, níquel, renio y oro.

40 En las oxidaciones directas mencionadas se emplean catalizadores que son deficientes en actividad y/o selectividad a óxido de propileno.

45 En la publicación de patente internacional PCT WO-A1-97/25143 se describe la hidrooxidación de una olefina, incluyendo propileno, con oxígeno, en presencia de hidrógeno y un catalizador para formar el correspondiente óxido de olefina. El catalizador es una silicalita de titanio o vanadio que contiene un metal lantánido. Opcionalmente, se puede incorporar en el catalizador un metal adicional seleccionado de los metales del Grupo 8 del Sistema Periódico, renio, plata y oro. Los catalizadores que consisten en un metal lantánido y un silicato de titanio o vanadio presentan baja actividad a óxido de propileno.

50 En vista de lo anterior, continúa existiendo una necesidad en la industria química de una ruta directa eficaz a óxido de propileno y óxidos de olefinas superiores a partir de la reacción de oxígeno con olefinas de 3 átomos de carbono y superiores. El descubrimiento de tal procedimiento que consiga simultáneamente alta selectividad al óxido de olefina a una conversión económicamente ventajosa de la olefina representaría un logro significativo sobre la técnica anterior.

55 Esta invención es una composición de catalizador único que comprende plata, oro y un soporte que contiene titanio. Opcionalmente, este catalizador puede contener al menos un elemento activador seleccionado de: Grupo 1, Grupo 2, cinc, cadmio, los elementos lantánidos y los actínidos de las tierras raras, incluyendo combinaciones de los mismos.

60 Las nuevas composiciones de esta invención se pueden usar eficazmente en la oxidación directa mencionada de una olefina que tenga tres o más átomos de carbono, al correspondiente epóxido. En realizaciones preferidas, los catalizadores logran una alta selectividad a óxido de olefina a una buena conversión de la olefina. Cuando se gasta el catalizador parcialmente o completamente, es fácil regenerarlo. De acuerdo con esto, esta composición posee propiedades deseables para catalizar la oxidación directa de propileno y olefinas superiores a sus correspondientes óxidos de olefina.

65 El procedimiento novedoso de esta invención comprende poner en contacto una olefina que tenga tres o más átomos de carbono, con oxígeno, en presencia de hidrógeno y un catalizador de epoxidación bajo condiciones de procedimiento suficientes para preparar el correspondiente óxido de olefina. En una realización preferida, se emplea un diluyente, como se describe en detalle de ahora en adelante. Las cantidades molares relativas de olefina, oxígeno,

ES 2 280 636 T3

hidrógeno y diluyente opcional pueden ser cualesquiera que sean suficientes para preparar el óxido de olefina deseado. En una realización preferida de esta invención, la olefina empleada es una olefina de 3-12 átomos de carbono y se transforma en el correspondiente óxido de olefina de 3-12 átomos de carbono. En una realización más preferida, la olefina es una olefina de 3-8 átomos de carbono y se transforma en el correspondiente óxido de olefina de 3-8 átomos de carbono. En una realización más preferida, la olefina es propileno y el óxido de olefina es óxido de propileno.

El catalizador empleado en el procedimiento mencionado de esta invención comprende plata, oro y un soporte que contiene titanio. En una realización preferida, el catalizador está esencialmente exento de los metales del Grupo 8. Los metales del Grupo 8 incluyen: hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. La terminología “esencialmente exento”, como se usa en este contexto, quiere decir que la concentración total de estos metales es menor que aproximadamente 0,01 por ciento en peso, preferiblemente menor que aproximadamente 0,005 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador.

En una realización más preferida, el soporte excluye un titanato de metal del Grupo 2. En aún otra realización preferida, el catalizador comprende plata, oro y al menos un activador seleccionado de: Grupo 1, Grupo 2, cinc, cadmio, los lantánidos de las tierras raras y los elementos actínidos, sobre un soporte que contiene titanio.

Se puede emplear cualquier olefina que contenga tres o más átomos de carbono en el procedimiento de esta invención. Se prefieren monoolefinas, pero también se pueden usar compuestos que contengan dos o más dobles enlaces carbono-carbono, tales como dienos. La olefina puede ser un hidrocarburo simple que contenga sólo átomos de carbono e hidrógeno o alternativamente, la olefina puede estar sustituida en cualquiera de los átomos de carbono con un sustituyente inerte. La terminología “inerte”, como se usa en la presente memoria, requiere que el sustituyente no sea sustancialmente reactivo en el procedimiento de esta invención. Sustituyentes inertes adecuados incluyen, pero no se limitan a, haluros, éter, éster, alcohol y restos aromáticos, preferiblemente cloro, éter de 1-12 átomos de carbono, éster y restos alcohol y restos aromáticos de 6-12 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes de olefinas que son adecuadas para el procedimiento de esta invención incluyen: propileno, 1-buteno, 2-buteno, 2-metilpropeno, 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno y análogamente, los diversos isómeros de: metilpenteno, etilbuteno, hepteno, metilhexeno, etilpenteno, propilbuteno, los octenos, incluyendo preferiblemente 1-octeno y otros análogos superiores de éstos; así como: butadieno, ciclopentadieno, dicitoclopentadieno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, cloruro de alilo, alcohol alílico, éter alílico, alil etil éter, butirato de alilo, acetato de alilo, alilbenceno, alil fenil éter, alil propil éter y alilanol. Preferiblemente la olefina es una olefina de 3-12 átomos de carbono, no sustituida o sustituida, más preferiblemente una olefina de 3-8 átomos de carbono, no sustituida o sustituida. Lo más preferiblemente la olefina es propileno. Muchas de las olefinas mencionadas están comercialmente disponibles; otras se pueden preparar por procedimientos químicos conocidos por los expertos en la materia.

La cantidad de olefina empleada en el procedimiento puede variar por un amplio intervalo siempre que se produzca el correspondiente óxido de olefina. Generalmente, la cantidad de olefina depende de las características específicas del procedimiento, incluyendo por ejemplo, el diseño del reactor, la olefina específica y consideraciones económicas y de seguridad. Los expertos en la materia sabrán cómo determinar un intervalo adecuado de concentraciones de olefina para las características específicas del procedimiento. Típicamente, sobre una base molar se usa un exceso de olefina en relación con el oxígeno, debido a que esta condición exalta la productividad a óxido de olefina. Por la descripción en la presente memoria, la cantidad de olefina es típicamente mayor que aproximadamente 1, preferiblemente mayor que aproximadamente 10 y más preferiblemente mayor que aproximadamente 20 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional. Típicamente, la cantidad de olefina es menor que aproximadamente 99, preferiblemente menor que aproximadamente 85 y más preferiblemente menor que aproximadamente 70 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional.

También se requiere oxígeno para el procedimiento de esta invención. Cualquier fuente de oxígeno es aceptable, incluyendo aire y oxígeno molecular esencialmente puro. Pueden ser adecuadas otras fuentes de oxígeno, incluyendo ozono y óxidos de nitrógeno, tal como óxido nitroso. Se prefiere oxígeno molecular. La cantidad de oxígeno empleada puede variar por un amplio intervalo siempre que la cantidad sea suficiente para producir el óxido de olefina deseado. Por lo común, el número de moles de oxígeno por mol de olefina es menor que 1. Bajo estas condiciones, se exalta la selectividad a óxido de olefina mientras se minimiza la selectividad a productos de combustión, tal como dióxido de carbono. Preferiblemente la cantidad de oxígeno es mayor que aproximadamente 0,01, más preferiblemente mayor que aproximadamente 1 y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 5 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, hidrógeno, oxígeno y diluyente opcional. Preferiblemente la cantidad de oxígeno es menor que aproximadamente 30, más preferiblemente menor que aproximadamente 25 y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 20 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, hidrógeno, oxígeno y diluyente opcional. Por encima de aproximadamente 20 por ciento en moles, la concentración de oxígeno puede estar incluida dentro del intervalo inflamable para mezclas de olefina, hidrógeno y oxígeno.

También se requiere hidrógeno para el procedimiento de esta invención. En ausencia de hidrógeno, la actividad del catalizador disminuye significativamente. Se puede usar cualquier fuente de hidrógeno en el procedimiento de esta invención incluyendo por ejemplo, hidrógeno molecular obtenido de la deshidrogenación de alcanos y alcoholes. En una realización alternativa, el hidrógeno se puede generar *in situ* en el procedimiento de oxidación de la olefina, por ejemplo, por deshidrogenación de alcanos, tales como propano o isobutano o alcoholes tales como isobutanol. Alternativamente, se puede usar hidrógeno para generar un complejo de catalizador e hidruro o un complejo de catalizador e hidrógeno, que pueda suministrar el hidrógeno necesario al procedimiento.

ES 2 280 636 T3

Se puede emplear cualquier cantidad de hidrógeno en el procedimiento siempre que la cantidad sea suficiente para producir el óxido de olefina. Las cantidades adecuadas de hidrógeno son típicamente mayores que aproximadamente 0,01, preferiblemente mayores que aproximadamente 0,1 y más preferiblemente mayores que aproximadamente 3 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, hidrógeno, oxígeno y diluyente opcional. Las cantidades
5 adecuadas de hidrógeno son típicamente menores que aproximadamente 50, preferiblemente menores que aproximadamente 30 y más preferiblemente menores que aproximadamente 20 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, hidrógeno, oxígeno y diluyente opcional.

Además de los reactivos anteriores, puede ser deseable emplear un diluyente en la mezcla de reacción, aunque
10 el uso del mismo es opcional. Puesto que el procedimiento de esta invención es exotérmico, un diluyente proporciona beneficiosamente un medio de retirar y disipar el calor producido. Además, el diluyente proporciona un régimen aumentado de concentraciones en que los agentes reaccionantes no son inflamables. El diluyente puede ser cualquier gas o líquido que no inhiba el procedimiento de esta invención. El diluyente específico elegido dependerá de la manera en que se realice el procedimiento. Por ejemplo, si el procedimiento se realiza en una fase gaseosa, entonces los dilu-
15 yentes gaseosos adecuados incluyen, pero no se limitan a, helio, nitrógeno, argón, metano, dióxido de carbono, vapor de agua y mezclas de los mismos. La mayoría de estos gases son esencialmente inertes con respecto al procedimiento de esta invención. El dióxido de carbono y el vapor de agua pueden no ser necesariamente inertes, pero pueden tener un efecto activador beneficioso. Si el procedimiento se realiza en fase líquida, entonces el diluyente puede ser cualquier líquido estable a la oxidación y térmicamente estable. Los diluyentes líquidos adecuados incluyen compuestos arom-
20 máticos, tales como benceno; compuestos aromáticos clorados, tales como clorobenceno y diclorobenceno; alcoholes alifáticos, tales como metanol; alcoholes alifáticos clorados, tales como cloropropanol; así como poliéteres, poliésteres y polialcoholes, líquidos.

Si se usa, la cantidad de diluyente es típicamente mayor que aproximadamente 0,01, preferiblemente mayor que
25 aproximadamente 0,1 y más preferiblemente mayor que aproximadamente 15 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional. La cantidad de diluyente es típicamente menor que aproximadamente 90, preferiblemente menor que aproximadamente 80 y más preferiblemente menor que aproximadamente 70 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente.

Las concentraciones de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente descritas anteriormente están basadas adecuadamente
30 en los diseños del reactor y los parámetros del procedimiento descritos en la presente memoria. Los expertos en la materia reconocerán que se pueden emplear adecuadamente concentraciones distintas de las descritas en la presente memoria, en otras diversas realizaciones de ingeniería del procedimiento.

Los catalizadores únicos que se emplean beneficiosamente en el procedimiento de esta invención comprenden plata
35 y titanio. La plata puede existir como átomos individuales y/o en partículas discretas de plata y/o si se usa un activador, en partículas de plata y activador mezcladas. El estado de oxidación formal de la plata puede ser cualquier estado o combinación de estados de oxidación que proporcione un catalizador activo.

En otro aspecto, los catalizadores únicos que se emplean beneficiosamente en el procedimiento de esta invención
40 comprenden plata y oro y titanio. La plata puede existir como átomos individuales y/o en partículas discretas de plata y/o en partículas de plata y oro y/o si se usa un activador, en partículas de plata, oro y activador mezcladas. El estado de oxidación formal de la plata y/o del oro puede ser cualquier estado o combinación de estados de oxidación que proporcione un catalizador activo.

El titanio está presente preferiblemente como un soporte que contiene titanio que puede tomar una variedad de for-
45 mas. El titanio existe predominantemente en un estado de oxidación positivo, cuando se determina por espectroscopías fotoelectrónica por rayos X y de absorción de rayos X. Más preferiblemente el titanio existe en un estado de oxidación de aproximadamente +2 o mayor, lo más preferiblemente en un estado de oxidación de aproximadamente +3 a aproximadamente +4. Ejemplos no limitantes de soportes que contienen titanio que se pueden emplear adecuadamente en
50 el catalizador de esta invención incluyen los descritos a continuación. Los soportes que contienen titanio indicados a continuación que no contienen el (los) elemento(s) activador(es) deseado(s) se deben tratar para incorporar el(los) activador(es) en o sobre el soporte. Los soportes que contienen ya activador pueden requerir o no que se añada(n) elemento(s) activador(es) extra al soporte.

55 a. *Dióxido de Titanio*

Se puede emplear adecuadamente dióxido de titanio amorfo y cristalino como el soporte que contiene titanio.
60 Las fases cristalinas incluyen: anatasa, rutilo y brookita. En esta categoría están incluidos materiales compuestos que comprenden dióxido de titanio soportado sobre: sílice, alúmina, aluminosilicatos u otros soportes o combinaciones de soportes.

El dióxido de titanio se puede depositar sobre el soporte en una serie de métodos. Un ejemplo de la preparación
65 que se puede usar en la presente memoria se da por M. Haruta *et al.* en la solicitud de patente europea EP 0709360A1. Más en general, el soporte se puede calcinar en aire a una temperatura entre 50°C y 800°C previamente a la deposición del compuesto de titanio. El soporte se impregna después con un compuesto de titanio que es deficientemente reactivo con los hidroxilos superficiales sobre el soporte. Típicamente, se pone en contacto una solución que contiene el compuesto de titanio con el soporte bajo condiciones suaves, tales como una temperatura entre aproximadamente 0°C

ES 2 280 636 T3

y aproximadamente 50°C, a aproximadamente presión atmosférica durante un tiempo que oscila de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas. Un ejemplo no limitante de un compuesto de titanio adecuado incluye acetilacetato de óxido de titanio o acetilacetato de titanilo. El disolvente puede ser cualquiera que solubilice el compuesto de titanio, por ejemplo, alcoholes alifáticos o hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Después de poner en contacto el soporte con la solución que contiene el compuesto de titanio, el soporte se seca a una temperatura entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 150°C, preferiblemente entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 150°C, a vacío o en una corriente de aire o un gas inerte, tal como nitrógeno, argón o helio. Después, se puede calcinar el soporte en aire a una temperatura entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 800°C, preferiblemente entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 650°C.

b. Titanatos de Metales Activadores

También se pueden emplear adecuadamente compuestos estequiométricos y no estequiométricos que comprendan titanatos de metales activadores como soporte de catalizador. Los titanatos de metales activadores pueden ser cristalinos o amorfos. Ejemplos no limitantes de éstos incluyen los titanatos de metales del Grupo 1, Grupo 2 y los lantánidos y actínidos. Preferiblemente el titanato de metal activador se selecciona del grupo que consiste en: titanato de magnesio, titanato de calcio, titanatos de bario, titanato de estroncio, titanato de sodio, titanato de potasio y los titanatos de erbio, lutecio, torio y uranio.

c. Titanosilicatos

También se emplean adecuadamente como soporte titanosilicatos cristalinos y amorfos, preferiblemente los que son porosos. Los titanosilicatos pueden ser materiales microporosos que incorporen Ti en la estructura; éstos pueden ser materiales zeolíticos. Dentro de la estructura entramada de los titanosilicatos porosos, existe un sistema regular o irregular de poros y/o canales. También pueden estar presentes cavidades vacías denominadas "jaulas". Los poros pueden estar aislados o interconectados y pueden ser uni, bi o tridimensionales. Los poros son más preferiblemente microporos o mesoporos o alguna combinación de los mismos. Como se usa en la presente memoria, un microporo tiene un diámetro de poro (o dimensión crítica como en el caso de una sección transversal perpendicular, no circular) que oscila de aproximadamente 4 Å a aproximadamente 20 Å, mientras un mesoporo tiene un diámetro de poro o dimensión crítica que oscila de mayor que aproximadamente 20 Å a aproximadamente 500 Å. El volumen combinado de los microporos y los mesoporos comprende preferiblemente aproximadamente 70 por ciento o mayor del volumen total de poros y más preferiblemente aproximadamente 80 por ciento o mayor del volumen total de poros. El equilibrio del volumen de poros comprenderá macroporos, que tengan un diámetro de poro mayor que aproximadamente 500 Å. Los macroporos incluyen los espacios vacíos entre partículas o cristalitas.

El diámetro de poro (o dimensión crítica), la distribución de tamaño de poro y la superficie específica del titanosilicato poroso se pueden obtener a partir de la medición de las isothermas de adsorción y del volumen de poro. Típicamente, las mediciones se hacen sobre el titanosilicato en forma de polvo usando como adsorbato nitrógeno a 77 K (-196°C) o argón a 88 K (-185°C) y usando cualquier analizador de adsorción adecuado, tal como un instrumento Micromeritics ASAP 2000. La medición del volumen de microporo procede del volumen de adsorción de poros con un diámetro en el intervalo de aproximadamente 4 Å a aproximadamente 20 Å. Asimismo, la medición del volumen de mesoporo procede del volumen de adsorción de poros con un diámetro en el intervalo desde mayor que aproximadamente 20 Å a aproximadamente 500 Å. A partir de la forma de la isoterma de adsorción, se puede hacer una identificación cualitativa del tipo de porosidad, por ejemplo, microporosa o macroporosa. Adicionalmente, se puede correlacionar la porosidad incrementada con la superficie específica incrementada. Se puede calcular el diámetro de poro (o dimensión crítica) a partir de los datos usando ecuaciones descritas por Charles N. Satterfield en *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1.980, págs. 106-114.

Adicionalmente, se pueden identificar titanosilicatos porosos, cristalinos, por métodos de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), bien por comparación del patrón XRD del material de interés con un modelo publicado previamente o analizando el patrón XRD de un monocristal para determinar la estructura entramada y si hay poros presentes, la geometría de poro y el tamaño de poro.

Ejemplos no limitantes de titanosilicatos porosos que se emplean adecuadamente en el procedimiento de esta invención incluyen: titanosilicatos amorfos, porosos; titanosilicatos estratificados, porosos; titanosilicatos microporosos, cristalinos, tales como silicalita de titanio-1 (TS-1, por sus siglas en inglés), silicalita de titanio-2 (TS-2), titanosilicato beta (Ti-beta), titanosilicato ZSM-12 (Ti-ZSM-12) y titanosilicato ZSM-48 (Ti-ZSM-48); así como titanosilicatos mesoporosos, tales como Ti-MCM-41.

Se ha descrito silicalita de titanio y su patrón XRD característico en la patente de EE.UU. 4.410.501. Se puede obtener comercialmente TS-1, pero también se puede sintetizar siguiendo los métodos descritos en la patente de EE.UU. 4.410.501. Se han descrito otras preparaciones por lo siguiente: A. Tuel, *Zeolites*, 1.996, 16, 108-117; por S. Gontier and A. Tuel, *Zeolites*, 1.996, 16, 184-195; por A. Tuel and Y. Ben Taarit en *Zeolites*, 1.993, 13, 357-364; por A. Tuel; Y. Ben Taarit and C. Naccache en *Zeolites*, 1.993, 13, 454-461; por A. Tuel and Y. Ben Taarit en *Zeolites*, 1.994, 14, 272-281 y por A. Tuel and Y. Ben Taarit en *Microporous Materials*, 1.993, 1, 179-189.

ES 2 280 636 T3

Se puede sintetizar TS-2 por los métodos descritos en las siguientes referencias: J. Sudhakar Reddy and R. Kumar, *Zeolites*, 1.992, 12, 95-100; por J. Sudhakar Reddy and R. Kumar, *Journal of Catalysis*, 1.991, 130, 440-446 y por A. Tuel and Y. Ben Taarit, *Applied Catal. A, General*, 1.993, 102, 69-77.

5 Se han descrito la estructura y la preparación de titanosilicato beta en las siguientes referencias: publicación de patente internacional PCT WO 94/02245 (1.994); M. A. Cambor, A. Corma y J.H. Perez-Pariente, *Zeolites*, 1.993, 13, 82-87; y M. S. Rigutto, R. de Ruiter, J. P. M. Niederer y H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 1.994, 84, 2.245-2.251.

10 La preparación y la estructura de Ti-ZSM-12 se describen por S. Gontier y A. Tuel, *ibidem*.

Las referencias a la preparación y a la estructura de Ti-ZSM-48 incluyen R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, Chapman & Hall, Nueva York, 1.992, págs. 551-553; así como C. B. Dartt, C. B. Khouw, H. X. Li and M. E. Davis, *Microporous Materials*, 1.994, 2, 425-437 y A. Tuel and Y. Ben Taarit, *Zeolites*, 1.996, 15, 164-170.

15 Se describen Ti-MCM-41, su estructura y la preparación en las siguientes citas: S. Gontier and A. Tuel, *Zeolites*, 1.996, 15, 601-610 y M. D. Alba, Z. Luan y J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 1.996, 100, 2.178-2.182.

20 La proporción atómica de silicio a titanio (Si/Ti) del titanosilicato puede ser cualquier proporción que proporcione un catalizador de epoxidación activo y selectivo en el procedimiento de esta invención. Una proporción atómica Si/Ti generalmente ventajosa, es igual a o mayor que aproximadamente 5/1, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 10/1. Una proporción atómica Si/Ti generalmente ventajosa, es igual a o menor que aproximadamente 200/1, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 100/1. Se indica que la proporción atómica Si/Ti definida en la presente memoria se refiere a una proporción volumétrica que incluye el total del titanio entramado y el titanio entramado extra. A altas proporciones Si/Ti, por ejemplo, aproximadamente 100/1 o más, puede haber poco titanio entramado extra y la proporción volumétrica corresponde esencialmente a la proporción entramada.

d. Titanio Dispersado sobre un Soporte

30 Otro soporte adecuado para el catalizador de esta invención comprende titanio dispersado sobre un soporte tal como: sílice, alúmina, aluminosilicatos o cualquier otro soporte o combinaciones de soportes. Este soporte se puede obtener comercialmente o alternativamente, preparado por los métodos descritos a continuación.

35 En el soporte mencionado, los iones titanio se dispersan por la superficie de la sílice sustancialmente en una fase desorganizada. Los iones titanio en la fase desorganizada pueden estar aislados de otros iones titanio o alternativamente, los iones titanio pueden estar unidos por enlaces óxido a otros iones titanio en pequeños dominios de una red monocapa bidimensional. Cualquiera que sea su topología real, la fase desorganizada no presenta una cristalinidad periódica, organizada. La fase desorganizada se puede distinguir de una fase organizada volumétrica por una o más técnicas analíticas modernas, por ejemplo, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y espectroscopía Raman. También pueden ser útiles la espectroscopía de reflexión difusa ultravioleta-visible y espectroscopía de estructura del borde cerca de absorción de rayos X en el borde de titanio K. Estas técnicas y otras son conocidas por los expertos en la materia.

45 Se puede usar cualquier sílice en el soporte siempre que permita una composición de catalizador activo. Las sílices pueden ser amorfas o cristalinas. Las sílices preferidas son hidroxiladas en la superficie. Ejemplos no limitantes de sílices adecuadas incluyen: sílice de combustión, gel de sílice, sílices precipitadas, geles de sílice precipitada, silicalita y mezclas de los mismos. Preferiblemente la superficie específica de la sílice es mayor que aproximadamente 15 m²/g, más preferiblemente mayor que aproximadamente 20 m²/g y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 25 m²/g. Más preferiblemente la superficie específica de la sílice es menor que aproximadamente 800 m²/g, lo más preferiblemente menor que aproximadamente 600 m²/g.

55 Se puede usar cualquier alúmina en el soporte siempre que permita una composición de catalizador activo. Las alúminas pueden ser amorfas o cristalinas. Las alúminas preferidas están hidroxiladas en la superficie. Preferiblemente la superficie específica de la alúmina es mayor que aproximadamente 15 m²/g, más preferiblemente mayor que aproximadamente 20 m²/g y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 25 m²/g. Más preferiblemente la superficie específica de la alúmina es menor que aproximadamente 800 m²/g, lo más preferiblemente menor que aproximadamente 600 m²/g.

60 La carga de titanio sobre el soporte puede ser cualquiera que de lugar a un catalizador activo en el procedimiento de esta invención. Típicamente, la carga de titanio es mayor que aproximadamente 0,02 por ciento en peso, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,1 por ciento en peso, basado en el peso del soporte. Típicamente, la carga de titanio es menor que aproximadamente 20 por ciento en peso y preferiblemente menor que aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el peso del soporte.

65 El método para depositar los iones titanio sobre el soporte es importante en la obtención de la fase de titanio desorganizada descrita anteriormente. Se da una descripción a lo largo de las líneas de la preparación usada en la presente memoria por S. Srinivasan *et al.* en el *Journal of Catalysis*, 131, 260-275 (1.991) y por R. Castillo *et al.*, *Journal of Catalysis*, 161, 524-529 (1.996). Generalmente, el soporte se impregna con un compuesto de titanio que

ES 2 280 636 T3

es reactivo con los hidroxilos de la superficie sobre el soporte. Típicamente, se pone en contacto una solución que contiene un compuesto de titanio reactivo, con la sílice bajo condiciones suaves, tal como una temperatura entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 50°C, a aproximadamente presión atmosférica, durante un tiempo que oscila de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas. Los ejemplos no limitantes de compuestos de titanio adecuadamente reactivos incluyen alcóxidos de titanio, tales como: isopropóxido de titanio, propóxido de titanio, etóxido de titanio y butóxido de titanio; sulfato de titanio, oxisulfato de titanio, haluros de titanio, preferiblemente cloruro de titanio; carboxilatos de titanio, preferiblemente oxalato de titanio y haluros de organotitanio tales como dicloruro de dicitlopentadienotitanio y otros dicloruros de organotitanoceno. Preferiblemente se emplean alcóxidos de titanio. El disolvente puede ser cualquiera que solubilice el compuesto de titanio reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y agua, donde sea apropiado. Después de poner en contacto el soporte con la solución que contiene el compuesto de titanio reactivo, el soporte se seca a una temperatura entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 150°C, preferiblemente entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 150°C, en vacío o en una corriente de aire o un gas inerte, tal como nitrógeno, argón o helio. Después, se puede usar el soporte sin calcinación o tratamiento adicional. Alternativamente después de secado, se puede calcinar el soporte en aire o un gas inerte, tal como nitrógeno o helio, a una temperatura entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 800°C, preferiblemente entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 650°C.

Un método de deposición alternativo del titanio es a partir de la fase vapor. Los compuestos de titanio volátiles, tales como cloruro de titanio, propóxido de titanio o isopropóxido de titanio, se pueden transportar por el soporte en un caudal de un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio. Se puede calentar el compuesto de titanio para volatilizarlo o vaporizarlo en la corriente de gas inerte. Se puede calentar el soporte durante el procedimiento. Después, se puede usar el soporte sin calcinación o tratamiento adicional. Alternativamente, el soporte se puede calcinar en aire o en un gas inerte, tal como nitrógeno o helio, a una temperatura entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 800°C, preferiblemente entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 650°C.

e. *Titanio Dispersado sobre Silicatos de Metales Activadores*

Aún otro soporte adecuado para el catalizador de esta invención comprende titanio dispersado sobre silicatos de metales activadores. Se pueden usar compuestos estequiométricos y no estequiométricos que comprendan silicatos de metales activadores. Se emplea adecuadamente cualquier silicato de metal activador, amorfo o cristalino. Los silicatos de metales activadores, preferidos, incluyen los silicatos de metales del Grupo 1, Grupo 2, las tierras raras lantánidas y los actínidos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de silicatos de metales activadores, preferidos, incluyen silicato que contiene sodio, silicato que contiene cesio, silicato de magnesio, silicato de calcio, silicato de bario, silicato de erbio y silicato de lutecio. El titanio puede estar dispersado sobre el silicato de metal activador de una manera análoga a la descrita en la sección (d) anteriormente. Para identificar la fase de titanio dispersada se pueden usar métodos analíticos tales como los descritos en la sección (d) anteriormente.

f. *Mezclas de Soportes*

Cualquier combinación o mezcla de los soportes a-e, descritos anteriormente, puede emplearse en el catalizador de esta invención.

La carga de plata sobre los soportes que contienen titanio (a-f) puede ser cualquiera que de lugar al catalizador de esta invención. La plata se puede añadir bien antes, simultáneamente con o después de que se añada el titanio al soporte. Generalmente, la carga de plata es mayor que aproximadamente 0,01, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,02 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador. Generalmente, la carga de plata es menor que aproximadamente 20, preferiblemente menor que aproximadamente 15 por ciento en peso.

El componente de plata puede estar depositado o soportado sobre el soporte por cualquier método conocido en la técnica, que proporcione un catalizador de epoxidación activo y selectivo en el procedimiento de esta invención. Ejemplos no limitantes de métodos de deposición conocidos incluyen: impregnación, intercambio iónico y deposición por precipitación. Un método preferido implica poner en contacto el soporte con una solución de un compuesto soluble de plata. Se pueden emplear soluciones acuosas y no acuosas. La preparación se puede hacer en presencia de luz o en la oscuridad. Después, se calcina el material compuesto y opcionalmente se reduce para formar el catalizador de la invención.

Para soluciones acuosas, se puede usar cualquier compuesto de plata soluble en agua, incluyendo nitrato de plata y carboxilatos de plata, tales como oxalato de plata y lactato de plata. Para soluciones no acuosas de disolventes orgánicos comunes, se puede usar cualquier complejo soluble de plata, tal como un aminocomplejo de plata. Típicamente, la molaridad del compuesto soluble de plata oscila de aproximadamente 0,001 M al punto de saturación del compuesto soluble de plata, preferiblemente de aproximadamente 0,005 M a aproximadamente 0,5 M. Se añade la cantidad deseada de soporte a la solución y se agita la mezcla bajo aire, a una temperatura entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C, durante un tiempo que oscila de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas. Al final de este periodo, los sólidos bien se recuperan o se secan. Los sólidos no se lavan u opcionalmente se lavan ligeramente con agua, conteniendo el agua opcionalmente una o más sales de activador. Después, el material compuesto se seca a una temperatura entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 120°C y después se calcina, en presencia de oxígeno, a una temperatura entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 800°C, preferiblemente de aproximadamente 350°C a aproximadamente 750°C, durante un tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente

ES 2 280 636 T3

24 horas. La calcinación se puede usar para descomponer el anión de la sal de plata, tal como el nitrato o el lactato. Opcionalmente, el material calcinado se puede reducir con un agente reductor de fase líquida o gaseosa, tal como hidrógeno, amoníaco o hidrazina, a una temperatura entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 500°C, preferiblemente entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 400°C, durante un tiempo de aproximadamente 1 a 5 aproximadamente 24 horas, para formar el catalizador de esta invención.

Como se indicó anteriormente, el catalizador que comprende plata y el soporte que contiene titanio está esencialmente exento de metales del Grupo 8, incluyendo: hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. La terminología “esencialmente exento”, como se usa en este contexto, quiere decir que la concentración total de estos metales es menor que aproximadamente 0,01 por ciento en peso, preferiblemente menor que aproximadamente 0,005 por ciento en peso, basado en el peso de la composición total de catalizador.

El catalizador que comprende plata sobre el soporte que contiene titanio comprende además oro. Preferiblemente este catalizador está también esencialmente exento de los metales del Grupo 8, como se indicó anteriormente. Generalmente, la carga de oro es mayor que aproximadamente 0 por ciento en peso, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,01 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador. Generalmente, la carga de oro es menor que aproximadamente 20 por ciento en peso, preferiblemente menor que aproximadamente 10 por ciento en peso. El oro presente puede estar en cualquier estado de oxidación. El oro puede estar presente como una aleación con la plata.

El oro puede estar depositado sobre el soporte que contiene titanio simultáneamente con la plata o alternativamente, en una etapa de deposición independiente bien antes o después de que se deposite la plata. El componente de oro se puede depositar o soportar sobre el soporte por cualquier método conocido en la técnica que proporcione un catalizador de epoxidación activo y selectivo en el procedimiento de esta invención. Ejemplos no limitantes de métodos de deposición conocidos incluyen: impregnación, intercambio iónico y deposición por precipitación. Un método de deposición preferido se describe por S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda e Y. Nakahara, “Preparation of Highly Dispersed Gold on Titanium and Magnesium Oxide”, en *Preparation of Catalysts V*, G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange y B. Delmon, eds., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1.991, pág. 695ff. Este método implica poner en contacto el soporte con una solución acuosa de un compuesto soluble de oro a una temperatura y pH suficientes para depositar o hacer reaccionar el compuesto de oro sobre el soporte. También se pueden emplear soluciones no acuosas. Después, se puede depositar el componente de plata sobre el soporte de la manera descrita anteriormente. Después, el material compuesto que contiene plata y oro no se lava o se lava ligeramente con preferiblemente no más de aproximadamente 100 ml de líquido de lavado por gramo de material compuesto. Después, el material compuesto de plata y oro se calcina bajo aire a una temperatura entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 800°C, durante un tiempo de aproximadamente 1 a 24 horas. Después se puede calentar el material calcinado en una atmósfera reductora, tal como hidrógeno, o calentar en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, a una temperatura entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 800°C, durante un tiempo de aproximadamente 1 a 24 horas.

Para soluciones acuosas, se puede usar cualquier compuesto de oro soluble en agua, tal como: ácido cloroáurico, cloroaurato de sodio, cloroaurato de potasio, cianuro de oro, cianuro de potasio y oro y tricloruro de ácido dietilaminoáurico. Típicamente, la molaridad del compuesto soluble de oro oscila de aproximadamente 0,001 M al punto de saturación del compuesto soluble de oro, preferiblemente de aproximadamente 0,005 M a aproximadamente 0,5 M. El pH de la solución acuosa de oro se puede ajustar a, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 11, preferiblemente entre aproximadamente 6 y aproximadamente 9, con cualquier base adecuada, tales como hidróxidos o carbonatos de metales del Grupo 1, preferiblemente: hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de cesio y carbonato de cesio. La cantidad de soporte deseada se añade a la solución o viceversa y si es necesario, se ajusta de nuevo el pH. Después, la mezcla se agita bajo aire a una temperatura entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C, durante un tiempo que oscila de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas. Al final de este periodo, se recuperan los sólidos, opcionalmente se lavan con agua, conteniendo el agua opcionalmente una o más sales de metal activador, preferiblemente a un pH entre aproximadamente 5 y aproximadamente 11. Después, los sólidos se secan bajo aire a una temperatura entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 120°C. Después, los sólidos se tratan con una solución que contiene un compuesto de plata de la manera descrita anteriormente. El material compuesto de plata, oro y soporte se calcina bajo aire a una temperatura entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 800°C, durante un tiempo de aproximadamente 1 a 24 horas. Después se puede calentar el material calcinado en una atmósfera reductora, tal como hidrógeno, o calentar en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, a una temperatura entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 800°C, durante un tiempo de aproximadamente 1 a 24 horas.

Preferiblemente el catalizador que comprende plata y titanio o el catalizador que comprende plata, oro y un soporte que contiene titanio, contiene uno o más elementos activadores. Cualquier ion metálico que tenga una valencia entre +1 y +7 que exalte la productividad del catalizador en el procedimiento de oxidación, se puede emplear como elemento activador. Los factores que contribuyen a la productividad incrementada del catalizador incluyen conversión incrementada de la olefina, selectividad incrementada al óxido de olefina, producción disminuida de agua y duración de la vida del catalizador incrementada. Los elementos activadores preferidos incluyen los elementos de los Grupos 1 y 2 del Sistema Periódico de los Elementos, así como cinc, cadmio, los lantánidos de las tierras raras y los actínidos, como se refiere en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75ª ed., CRC Pres, 1.994. Los elementos del Grupo 1 incluyen: litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; los elementos del Grupo 2 incluyen: berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario. Los elementos de las tierras raras lantánidos incluyen: cerio, praseodimio, neodimio, prometio, sa-

ES 2 280 636 T3

mario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio. Los elementos actínidos incluyen específicamente para los propósitos de esta invención, torio y uranio. Más preferiblemente el elemento activador es: sodio, cesio, magnesio, calcio, bario, lantano, praseodimio, erbio o lutecio. Incluso más preferiblemente el catalizador contiene uno o más elementos activadores con la condición de que cuando se use un elemento lantánido, esté en combinación con un elemento del Grupo 1 y/o uno del Grupo 2. Lo más preferiblemente el catalizador contiene una combinación de al menos un elemento del Grupo 1 con un elemento del Grupo 2 y/o un elemento lantánido.

Si se usa uno o más elementos activadores, entonces la cantidad total de elemento(s) activador(es) depositado(s) sobre el soporte es típicamente mayor que aproximadamente 0,001 por ciento en peso y preferiblemente mayor que aproximadamente 0,01 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición de catalizador. La cantidad total de elemento(s) activador(es) depositada sobre el soporte es generalmente menor que aproximadamente 40, preferiblemente menor que aproximadamente 20 por ciento en peso, basada en el peso total del catalizador. Los expertos en la materia reconocerán que cuando se emplea un titanato o silicato de metal activador el porcentaje en peso de metal activador puede ser mucho mayor, por ejemplo, tan alto como aproximadamente 80 por ciento en peso.

El (los) elementos(s) activador(es) se puede(n) depositar sobre el soporte que contiene titanio simultáneamente con la plata o alternativamente, en una etapa de deposición independiente bien antes o después de que se deposite la plata. Cuando está oro en la preparación, el (los) elemento(s) activador(es) se puede(n) depositar sobre el soporte que contiene titanio simultáneamente con la plata y/o el oro, o alternativamente, el elemento activador se puede depositar sobre una forma precursora del catalizador antes de que se añada el titanio o después de que se añada, o simultáneamente con el titanio. Típicamente, el elemento activador se deposita a partir de una solución acuosa u orgánica que contiene una sal de metal activador, soluble. Se puede usar cualquier sal del metal activador con adecuada solubilidad; por ejemplo, los nitratos, carboxilatos y haluros de metal, preferiblemente son adecuados los nitratos. Si se emplea un disolvente orgánico, puede ser cualquiera de una variedad de disolventes orgánicos conocidos, incluyendo, por ejemplo, alcoholes, ésteres, cetonas e hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Por lo común, se pone en contacto el soporte con la solución de la sal de metal activador bajo condiciones que son similares a las usadas para poner en contacto el soporte con la solución de plata. Después de que se deposita el metal activador, el lavado es opcional, y si se hace hasta exceso, se puede extraer por lixiviación al menos una porción del elemento activador del catalizador. Después, se realiza calcinación bajo aire y opcionalmente reducción con un agente reductor, de una manera similar a la descrita anteriormente para la deposición de plata.

Opcionalmente, se puede extruir el catalizador de esta invención con, unido a, o soportado sobre un segundo soporte, tal como: sílice, alúmina, un aluminosilicato, magnesia, titania, carbono o mezclas de los mismos. El segundo soporte puede surtir efecto para mejorar las propiedades físicas del catalizador, tales como, su resistencia o su resistencia al desgaste o para unir juntas las partículas de catalizador. Generalmente, la cantidad de segundo soporte oscila de aproximadamente 0 a aproximadamente 95 por ciento en peso, basado en el peso combinado del catalizador y el segundo soporte.

El procedimiento de esta invención se puede realizar en un reactor de cualquier diseño convencional adecuado para procedimientos en fase gaseosa o líquida. Estos diseños incluyen en general reactores: por lote, de lecho fijo, de lecho de transporte, de lecho fluidizado, de lecho móvil, de carcasa y tubo y de lecho percolador, así como diseños de reactor de flujo continuo e intermitente y móvil. Preferiblemente el procedimiento se realiza en fase gaseosa y el reactor se diseña con características de transferencia de calor para la eliminación del calor producido. Los reactores preferidos diseñados para estos propósitos incluyen reactores de lecho fluidizado y de lecho móvil, así como reactores móviles contruidos de una pluralidad de lechos de catalizador conectados en paralelo y usados de una manera alterna.

Las condiciones del procedimiento para la oxidación directa descrita en la presente memoria, pueden variar considerablemente por un régimen no inflamable e inflamable. Es beneficioso, sin embargo, reconocer las condiciones que distinguen entre mezclas no inflamables e inflamables de la olefina, el hidrógeno y el oxígeno. De acuerdo con esto, se puede construir o consultar un diagrama que para cualquier temperatura y presión del procedimiento, dadas, muestre el intervalo inflamable y no inflamable de composiciones de agente reaccionante, incluyendo el disolvente, si se usa. Se cree que las mezclas de agentes reaccionantes más preferidas, especificadas anteriormente, se encuentran fuera del régimen inflamable cuando el procedimiento se hace funcionar a las temperaturas y presiones más preferidas, especificadas a continuación. Sin embargo, es posible el funcionamiento dentro del régimen inflamable, cuando se diseña por un experto en la materia.

Normalmente, el procedimiento se realiza a una temperatura que es mayor que aproximadamente la normal, tomada como 20°C, preferiblemente mayor que aproximadamente 70°C. Normalmente, el procedimiento se realiza a una temperatura menor que aproximadamente 250°C, preferiblemente menor que aproximadamente 225°C. Preferiblemente la presión oscila de aproximadamente atmosférica a aproximadamente 400 psig (2.758 kPa).

En reactores de flujo el tiempo de permanencia de los agentes reaccionantes y la relación molar de los agentes reaccionantes a catalizador se determinarán por la velocidad espacial. Para un procedimiento en fase gaseosa, la velocidad espacial horaria gaseosa (GHSV, por sus siglas en inglés) de la olefina puede variar por un amplio intervalo, pero típicamente es mayor que aproximadamente 10 ml de olefina por ml de catalizador por hora (h^{-1}) preferiblemente mayor que aproximadamente 100 h^{-1} y más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.000 h^{-1} . Típicamente, la GHSV de la olefina es menor que aproximadamente 50.000 h^{-1} , preferiblemente menor que aproximadamente 35.000 h^{-1} .

ES 2 280 636 T3

5 y más preferiblemente menor que aproximadamente 20.000 h^{-1} . Asimismo, para un procedimiento en fase líquida la velocidad espacial horaria ponderada (WHSV, por sus siglas en inglés) del componente olefínico puede variar por un amplio intervalo, pero típicamente es mayor que aproximadamente $0,01 \text{ g de olefina por g de catalizador por hora (h}^{-1}\text{)}$, preferiblemente mayor que aproximadamente $0,05 \text{ h}^{-1}$ y más preferiblemente mayor que aproximadamente $0,1 \text{ h}^{-1}$. Típicamente, la WHSV de la olefina es menor que aproximadamente 100 h^{-1} , preferiblemente menor que aproximadamente 50 h^{-1} y más preferiblemente menor que aproximadamente 20 h^{-1} . Las velocidades espaciales horarias gaseosa y ponderada del oxígeno, hidrógeno y componentes diluyentes se pueden determinar a partir de la velocidad espacial de la olefina, teniendo en cuenta las proporciones molares relativas, deseadas.

10 Cuando se pone en contacto una olefina que tiene al menos tres átomos de carbono, con oxígeno, en presencia de hidrógeno y el catalizador descrito anteriormente, se produce el correspondiente óxido de olefina (epóxido) con buena productividad. El óxido de olefina más preferido producido es óxido de propileno.

15 La conversión de olefina en el procedimiento de esta invención puede variar dependiendo de las condiciones del procedimiento, específicas, empleadas, incluyendo la olefina específica, la temperatura, la presión, las proporciones molares y forma del catalizador. Como se usa en la presente memoria, la terminología “conversión” se define como el porcentaje molar de olefina que se hace reaccionar para formar productos. Generalmente, la conversión aumenta con el aumento de temperatura y presión y disminuye con el aumento de la velocidad espacial. Típicamente, la conversión de olefina es mayor que aproximadamente 0,02 por ciento en moles y preferiblemente mayor que aproximadamente 0,10 por ciento en moles y más preferiblemente mayor que aproximadamente 0,20 por ciento.

20 Asimismo, la selectividad a óxido de olefina puede variar dependiendo de las condiciones específicas del procedimiento empleadas. Como se usa en la presente memoria, la terminología “selectividad” se define como el porcentaje molar de olefina reaccionada que forma un producto particular, deseablemente el óxido de olefina. Generalmente, la selectividad a óxido de olefina disminuirá con el aumento de temperatura y aumentará con el aumento de la velocidad espacial. El procedimiento de esta invención produce óxidos de olefinas con selectividad inesperadamente alta. Una selectividad típica a óxido de olefina, en este procedimiento, es mayor que aproximadamente 60 por ciento en moles, preferiblemente mayor que aproximadamente 75 por ciento en moles y más preferiblemente mayor que aproximadamente 90 por ciento en moles.

30 Además del epóxido formado, también se forma agua como subproducto del procedimiento de esta invención. Adicionalmente, se puede hacer reaccionar directamente hidrógeno para formar agua. De acuerdo con esto, puede ser deseable conseguir una proporción molar de agua/óxido de olefina tan baja como sea posible. En realizaciones preferidas de esta invención, la proporción molar agua/óxido de olefina es típicamente mayor que aproximadamente 1/1, pero menor que aproximadamente 75/1 y preferiblemente menor que aproximadamente 50/1 y más preferiblemente menor que aproximadamente 20/1.

40 Cuando la actividad del catalizador ha disminuido a un nivel inaceptablemente bajo, se puede regenerar el catalizador. Se puede aplicar cualquier método de regeneración del catalizador conocido por los expertos en la materia, al catalizador de esta invención, siempre que el catalizador se reactive para el procedimiento de oxidación descrito en la presente memoria. Un método de regeneración comprende calentar el catalizador desactivado a una temperatura entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 500°C en un gas de regeneración que contenga oxígeno y opcionalmente un gas inerte. En una realización alternativa, se añade beneficiosamente agua al gas de regeneración en una cantidad que preferiblemente oscila de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 por ciento en moles.

45 La invención se aclarará además por un estudio de los siguientes ejemplos, que se pretende que sean puramente ejemplares del uso de la invención. Otras realizaciones de la invención serán obvias para los expertos en la materia a partir de un estudio de esta memoria descriptiva o práctica de la invención como se describe en la presente memoria. A menos que se indique otra cosa, todos los porcentajes se dan sobre una base de porcentaje en moles.

50 Ejemplos

Ejemplo 1

55 (No de acuerdo con la invención)

60 Se disolvió nitrato de plata (1,1720 g) en agua (30 cm^3). Se añadió dióxido de titanio (anatasa Alfa/Aesar, 15,01 g) a la solución de plata y se agitó la mezcla durante 1,5 horas a temperatura ambiente. Después, la mezcla se secó durante la noche a 110°C . El material seco se trituró, después se calcinó bajo una mezcla de oxígeno (20 por ciento) en helio como sigue. La temperatura se elevó desde temperatura ambiente a 500°C , en 8 horas y se mantuvo a 500°C bajo la mezcla de oxígeno/helio, durante 5 horas. Después, la muestra se enfrió a temperatura ambiente. El material calcinado se calentó desde temperatura ambiente a 300°C , durante 4 horas, en una mezcla de hidrógeno (5 por ciento) en helio y se mantuvo a 300°C , durante 4 horas, bajo la mezcla de hidrógeno. La muestra se enfrió a temperatura ambiente para producir un catalizador que comprendió plata sobre dióxido de titanio.

65 El catalizador preparado anteriormente se ensayó en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno. Se cargó el catalizador (5 g) en un reactor de flujo continuo, de lecho fijo, de 10 cm^3 , con caudales de helio, oxígeno, hidrógeno y propileno. El caudal total de producción fue $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ (o 1.800 h^{-1} de GHSV). La composición de la corriente

ES 2 280 636 T3

de alimentación fue hidrógeno al 11 por ciento, oxígeno al 10 por ciento, propileno al 30 por ciento y el helio de equilibrio. Se usaron propileno, oxígeno y helio como corrientes puras; se mezcló hidrógeno con helio en una mezcla de 20 H₂/80 He (v/v). La presión fue la atmosférica; la temperatura del reactor fue 70°C. Se analizaron los productos usando un cromatógrafo de gases on-line (columna S de Chrompack™ Poraplot™, 25 m) con los resultados mostrados en la Tabla I.

TABLA I

Oxidación Directa de Propileno (PP) a Óxido de Propileno (OP) Sobre Catalizador ^(a) de Ag/TiO₂

Ej.	Tiempo en Corriente	Conv. PP (% moles)	Sel. OP (% moles)	H ₂ O/OP
1		0,210	10,1	377
2		0,043	42,9	197
Regenerado a: 350°C bajo oxígeno				
1	5 min	0,056	46,9	309
1	45 min	0,035	52,2	316
2	5 min	0,037	71,4	158
2	45 min	0,026	70,0	147

(a) Corriente de alimentación (% moles): H₂ al 11%, O₂ al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; caudal de 150 cm³/min; 70°C; presión atmosférica; 5 por ciento en peso de Ag sobre TiO₂.

El catalizador se regeneró por calentamiento a 350°C en un caudal de oxígeno (15 por ciento) en helio, durante 2 horas. El catalizador regenerado se volvió a ensayar en la oxidación de propileno con los resultados mostrados en la Tabla I.

Se ve que una composición que comprende plata sobre dióxido de titanio es capaz de catalizar la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno. La selectividad del catalizador a óxido de propileno mejoró después de la regeneración.

Ejemplo 2

(No de acuerdo con la invención)

Se preparó un catalizador de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se usaron las siguientes cantidades de reactivos: dióxido de titanio (anatasa Degussa P25, 15,00 g), nitrato de plata (1,1358 g) y agua (60 cm³). El catalizador se ensayó en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno con los resultados mostrados en la Tabla 1. El catalizador se regeneró por calentamiento a 350°C en un caudal de oxígeno (15 por ciento) en helio, durante 2 horas. El catalizador regenerado se volvió a ensayar en la oxidación de propileno con los resultados mostrados en la Tabla 1.

Se ve que una composición que comprende plata sobre dióxido de titanio es capaz de catalizar la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno. La selectividad del catalizador y la eficacia del hidrógeno, cuando se midió por la proporción molar de agua/óxido de propileno, se mejoraron cuando se usó un dióxido de titanio de Degussa en vez del dióxido de titanio de Alfa/Aesar. El catalizador también mejoró después de la regeneración.

Ejemplo 3 (a-c)

(No de acuerdo con la invención)

Se prepararon tres catalizadores que comprendían plata sobre dióxido de titanio de la manera descrita en el Ejemplo 1. Las cantidades de dióxido de titanio (dióxido de titanio de Degussa P25) usadas fueron como sigue: (a) 14,94 g; (b) 15,06 g; (c) 15,00 g. Las cantidades de nitrato de plata usadas fueron como sigue: (a) 1,1238 g; (b) 2,2706 g; (c) 3,4053 g. Se usó agua (60 cm³) en cada preparación. El análisis elemental, cuando se analizó por análisis por activación neutrónica (NAA, por sus siglas en inglés), para 3(a) fue el siguiente: plata al 3,95 por ciento en peso; sodio al 0,29 por ciento en peso y titanio al 55,4 por ciento en peso. (El dióxido de titanio usado se encontró que contenía

ES 2 280 636 T3

sodio al 0,27 por ciento.) La concentración de plata para los ejemplos 3(b) y 3(c) fue aproximadamente 10 y 15 por ciento en peso. Se ensayaron los catalizadores en la hidroxidación de propileno a óxido de propileno de la manera descrita en el Ejemplo 2, con los resultados mostrados en la Tabla II.

TABLA II

Propileno (PP) a Óxido de Propileno (OP) Sobre Catalizador de Ag/TiO^(a)

Catalizador	% en Peso Aprox. de Ag	Horas en Corriente	Conv. (% moles)	Sel. (% moles)	H ₂ O/OP
50°C					
3a	4	0,3	0,030	93,1	60
3b	10	0,5	0,028	80,8	91
3c	15	0,7	0,026	57,7	150
60°C					
3a	4	1,1	0,033	75,0	142
3b	10	1,3	0,020	60,0	197
3c	15	1,5	0,023	42,9	397
70°C					
3a	4	1,9	0,025	36,0	502
3b	10	2,1	0,025	60,0	288
3c	15	2,3	0,030	33,3	571

(a) Corriente de alimentación (% moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; caudal 150 cm³/min; presión atmosférica.

Ejemplo 4

(No de acuerdo con la invención)

Se prepararon cuatro catalizadores (4a-d) para ensayar el efecto de la carga de plata con el uso de un catalizador de plata activada de magnesio sobre titanía. Se usó dióxido de titanio de Degussa P25 para preparar los catalizadores. Las cantidades de reactivos se muestran en la Tabla III. La cantidad de nitrato de magnesio se mantuvo constante en cada muestra. Así, la proporción atómica de magnesio a plata fue diferente para cada muestra.

TABLA III

Reactivos usados para Ag y Mg sobre TiO₂

Muestra	TiO ₂	AgNO ₃	Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Mg/Ag
4a	15,04 g	0,5719 g	0,5001 g	0,58
4b	15,03 g	1,1267 g	0,5041 g	0,30
4c	15,02 g	2,2617 g	0,5052 g	0,15
4d	14,99 g	3,4043 g	0,4987 g	0,10

ES 2 280 636 T3

El nitrato de plata y el nitrato de magnesio se disolvieron en agua (60 cm³). Se añadió el dióxido de titanio a la solución de plata y magnesio y se agitó la solución, durante 1 hora, a temperatura ambiente. El matraz que contenía la mezcla se puso en una estufa de secado, a 110°C, durante la noche. Se trituro el material seco resultante y después se calcinó desde temperatura ambiente a 500°C, en 8 horas y se mantuvo a 500°C, durante 5 horas, en una mezcla de oxígeno (20 por ciento) en helio. El material calcinado se enfrió a temperatura ambiente, después se calentó en una mezcla de hidrógeno (5 por ciento) en helio desde temperatura ambiente a 300°C, en 4 horas y se mantuvo a 300°C, durante 4 horas.

Los catalizadores se ensayaron en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno, de la manera descrita en el Ejemplo 2, con los resultados mostrados en la Tabla IV.

TABLA IV

Propileno (PP) a Óxido de Propileno (OP) Sobre Catalizador ^(a) de Ag(Mg)/TiO₂

Catalizador	% en Peso Aprox. de Ag	Hora en Corriente	Conv. (% moles)	Sel. (% moles)	H ₂ O/OP
50°C					
4a	2,5	0,1	0,000	0,0	-
4b	5	0,3	0,091	72,3	31
4c	10	0,5	0,056	66,7	67
4d	15	0,7	0,045	65,9	87
60°C					
4a	2,5	0,9	0,025	75,0	106
4b	5	1,1	0,080	73,0	74
4c	10	1,3	0,047	54,5	171
4d	15	1,5	0,037	44,1	265
70°C					
4a	2,5	1,7	0,043	73,2	100
4b	5	1,9	0,057	50,9	234
4c	10	2,1	0,041	38,5	370
4d	15	2,3	0,042	30,8	464

a. Corriente de alimentación (% en moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; caudal de 150 cm³/min; presión atmosférica.

Cuando se comparan los datos del Ejemplo 4 con los datos de los Experimentos 1-3, se ve que el activador de magnesio mejoró la realización del catalizador, en términos de conversión de propileno y selectividad a óxido de propileno. Además, la proporción molar de agua/óxido de propileno se redujo cuando se usó el elemento activador.

Ejemplo 5

(No de acuerdo con la invención)

Se prepararon ocho catalizadores para ensayar el efecto de diferentes activadores (A) con un catalizador que comprendía plata sobre titanía (Degussa P25). Los reactivos y las cantidades de cada uno usadas en la preparación, se muestran en la Tabla V. La plata se mantuvo constante a aproximadamente 5 por ciento en peso sobre titanía. La cantidad de nitrato de activador se mantuvo constante en cada muestra. Esto cambió la proporción atómica de activador a plata (A/Ag) en cada muestra, como se muestra en la Tabla V. El método de preparación fue similar al Ejemplo 4, con la excepción de que el perfil de calcinación fue como sigue: Se calcinó desde temperatura ambiente a 500°C,

ES 2 280 636 T3

en 4 horas y se mantuvo a 500°C, durante 5 horas, en oxígeno al 20 por ciento en helio. Después, se enfriaron los materiales a 80°C, se calentaron en hidrógeno al 5 por ciento en helio, de 80° a 300°C, en 4 horas y se mantuvieron a 300°C, durante 4 horas. El análisis elemental, cuando se analizó por NAA para 5(a) fue el siguiente: plata al 4,17 por ciento; sodio al 1,03 por ciento y titanio al 54,4 por ciento, como porcentajes en peso. La microscopía electrónica de transmisión reveló que los cristallitos de plata oscilaban en tamaño de 15 –90 Å en el catalizador fresco, con un diámetro medio de 44 Å.

TABLA V

Reactivos usados ara Ag y (Activador) sobre TiO₂

Ej.	TiO ₂	AgNO ₃	Nitrato de Activador	A/Ag
5a	15,01 g	1,1175 g	NaNO ₃ 0,4768 g	0,85
5b	15,09 g	1,1215 g	CsNO ₃ 0,4717 g	0,37
5c	15,05 g	1,1254 g	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O 0,5060 g	0,32
5d	15,03 g	1,1262 g	Ba(NO ₃) ₂ 0,4965 g	0,29
5e	15,02 g	1,1278 g	La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,4869 g	0,17
5f	15,01 g	1,1250 g	Pr(NO ₃) ₃ *xH ₂ O 0,4736 g	0,17
5g	15,00 g	1,1298 g	Er(NO ₃) ₃ *5H ₂ O 0,4979 g	0,17
5h	15,03 g	1,1269 g	Lu(NO ₃) ₃ *xH ₂ O 0,4979 g	0,17

Se ensayaron las muestras de catalizador 5a-5h en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno, de la manera descrita en el Ejemplo 1, con los resultados mostrados en la Tabla VI.

ES 2 280 636 T3

TABLA VI

Reactividad de Ag(A)ITiO₂ a Diversas Temperaturas^(a)

Catalizador	Activador (A)	A/Ag	Hora en Corriente	Sel. % moles	Conv. % moles	H ₂ O/OP
50°C						
5a	Na	0,85	0,1	100,0	0,013	23
5b	Cs	0,37	0,5	93,8	0,052	37
5c	Ca	0,32	0,3	97,6	0,134	16
5d	Ba	0,29	0,5	97,9	0,102	25
5e	La	0,17	0,3	81,8	0,105	46
5f	Pr	0,17	0,1	67,3	0,053	41
5g	Er	0,17	0,7	93,3	0,098	27
5h	Lu	0,17	0,9	93,3	0,048	41
60°C						
5a	Na	0,85	1,3	100,0	0,098	20
5b	Cs	0,37	1,7	94,7	0,060	72
5c	Ca	0,32	1,5	92,1	0,136	30
5d	Ba	0,29	1,7	92,1	0,107	41
5e	La	0,17	1,5	77,5	0,094	97
5f	Pr	0,17	1,3	75,7	0,107	64
5g	Er	0,17	1,9	85,2	0,095	53
5h	Lu	0,17	2,1	90,0	0,062	54
70°C						
5a	Na	0,85	2,5	100,0	0,164	19
5b	Cs	0,37	2,9	95,2	0,066	111
5c	Ca	0,32	2,7	86,8	0,122	51
5d	Ba	0,29	2,9	85,3	0,101	56
5e	La	0,17	2,7	62,7	0,071	250
5f	Pr	0,17	2,5	54,2	0,075	178
5g	Er	0,17	3,1	75,0	0,060	126
5h	Lu	0,17	3,3	86,5	0,055	68
80°C						
5a	Na	0,85	3,7	100,0	0,217	20
5b	Cs	0,37	4,1	60,0	0,078	209
5c	Ca	0,32	3,9	84,1	0,114	60

ES 2 280 636 T3

Catalizador	Activador (A)	A/Ag	Hora en Corriente	Sel. % moles	Conv. % moles	H ₂ O/OP
5d	Ba	0,29	4,1	83,3	0,095	58
5e	La	0,17	3,9	61,0	0,062	295
5f	Pr	0,17	3,7	69,2	0,041	160
5g	Er	0,17	4,3	71,7	0,049	156
5h	Lu	0,17	4,5	86,7	0,048	75

Catalizador	Activador (A)	A/Ag	Hora en Corriente	Sel. % moles	Conv. % moles
Regenerado a 350°C en oxígeno:					
80°C					
5a	Na	0,85	1,1	100,0	0,201
5b	Cs	0,37	0,5	94,3	0,090
5c	Ca	0,32	0,3	51,5	0,144
5d	Ba	0,29	0,5	85,7	0,137
5g	Er	0,17	0,7	77,4	0,069
5h	Lu	0,17	0,9	86,7	0,048

(a) Corriente de alimentación (% moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; catalizador: 5% Ag (A)/TiO₂; caudal de 150 cm³/min; presión atmosférica.

Se ve que las composiciones que comprenden plata, un elemento activador seleccionado del Grupo 1, Grupo 2 o los lantánidos y dióxido de titanio surten efecto como catalizadores en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno. Cuando se compara el Ejemplo 5 con los Ejemplos 1 y 2, se ve que la adición del activador aumentó la conversión y la selectividad y mejoró la eficacia del hidrógeno del procedimiento.

Se regeneraron los catalizadores 5a-5d y 5g-h por calentamiento a 350°C en una mezcla de oxígeno (10 por ciento) en helio. Después de la regeneración, se ensayaron los catalizadores en la hidrooxidación de propileno, con los resultados mostrados en la Tabla VI. Bajo condiciones del procedimiento similares, los catalizadores regenerados mostraron una actividad y una selectividad que eran comparables a o mejores que la de los catalizadores frescos.

La actividad de los catalizadores 5a y 5b después de la regeneración se controló como una función del tiempo, con los resultados mostrados en la Tabla VII.

ES 2 280 636 T3

TABLA VII

Actividad de los Catalizadores Regenerados 5a y 5b^(a)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Horas en Corriente	5(a) - 5 % en peso Ag(Na)/TiO ₂			5 (b) - 5 % en peso Ag(Cs)/TiO ₂		
	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP
0,10	100,00	0,232	37,6	92,3	0,026	882
0,32	100,00	0,187	24,7	92,3	0,067	318
0,53	100,00	0,200	22,1	94,3	0,090	147
0,75	99,47	0,207	20,9	94,7	0,059	153
0,97	99,00	0,218	19,8	93,4	0,063	151
1,18	100,00	0,213	18,9			
1,40	100,00	0,219	19,1			
1,62	99,49	0,214	18,8	86,4	0,071	158
1,82	100,00	0,219	18,0			
2,03	98,97	0,212	18,3			
2,25	98,95	0,208	18,4	83,8	0,081	145
2,47	98,48	0,216	16,9			
2,68	99,49	0,214	17,8			
2,90	98,98	0,215	16,9			
3,12	99,00	0,218	16,7			
3,33	98,97	0,212	17,1	81,8	0,069	155
18,38	93,10	0,095	25,0			
18,60	94,57	0,100	23,9			

(a) Corriente de alimentación (% moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; 80 °C; caudal de 150 cm³/min; presión atmosférica.

Se ve en la Tabla VII que los catalizadores regenerados 5(a) y 5(b) mantuvieron una selectividad alta a óxido de propileno y una buena conversión de propileno durante un tiempo de funcionamiento de 18 horas.

Se regeneró el catalizador 5(a) que comprendía plata activada de sodio sobre titanía, una segunda vez por calentamiento a 350°C, en una mezcla de oxígeno (10 por ciento) en helio. Se ensayó el catalizador después de esta regeneración en el procedimiento de hidrooxidación a diversas temperaturas, con los resultados mostrados en la Tabla VIII.

ES 2 280 636 T3

TABLA VIII

Actividad del Catalizador 5(a) después de Dos Regeneraciones^(a)

Temperatura °C	Conv. (% moles)	Sel. (% moles)	H ₂ O/OP	
50	0,013	100,0	23	primer barrido
60	0,098	100,0	20	primer barrido
70	0,164	100,0	19	primer barrido
80	0,217	100,0	20	primer barrido
80	0,201	100,0	20	* después de regen.
90	0,249	99,1	21	* después de regen.
100	0,270	88,6	27	* después de regen.
110	0,312	82,1	38	* después de regen.

a. Corriente de alimentación (% moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; catalizador 5a: Ag(Na)/TiO₂ al 5%; caudal de 150 cm³/min; presión atmosférica.

Se ve en la Tabla VIII que el catalizador de plata activada de sodio, que se regeneró dos veces, mantuvo una buena conversión y alta selectividad después de cada regeneración. El catalizador fue activo y selectivo a 110°C. El análisis elemental, cuando se analizó por NAA para 5(a) después de uso fue el siguiente: plata al 4,10 por ciento; sodio al 1,07 por ciento y titanio al 55,0 por ciento, como porcentajes en peso.

Preparación de Titanosilicalita TS-1 con Si/Ti = 100

Se pesó ortosilicato de tetraetilo (TEOS (por sus siglas en inglés) de Fisher; 832,5 g) en un vaso de precipitados de acero inoxidable, de 4 litros y se burbujeó gas nitrógeno durante 30 minutos. Se inyectó n-butóxido de titanio (DuPont, Ti(O-n-Bu)₄) de una jeringa en el silicato. El peso del n-butóxido de titanio que se añadió al TEOS fue 14,07 g, tomado por diferencia. Se formó una solución amarilla clara. La solución se calentó y se agitó bajo nitrógeno durante aproximadamente 3 horas. La temperatura varió de 50°C a 130°C. La solución se refrigeró después en un baño de hielo.

Se pesó una solución al 40 por ciento en peso de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH; 710,75 g) en una botella de polietileno, que se tapó y se puso en un baño de hielo. Se añadió gota a gota el TPAOH a la solución de TEOS refrigerada, con agitación vigorosa por un agitador superior. Después de que se hubo añadido la mitad del TPAOH la solución de TEOS fue turbia y empezó a espesar. En cinco minutos la solución se congeló totalmente. En este momento, se añadió el resto del TPAOH, se rompió el gel con una espátula y se reanudó la agitación. Se añadió agua desionizada (354 g) y se calentó la solución a temperatura ambiente. Después de 5 horas los sólidos se habían disueltos en gran parte y se añadió una cantidad adicional de agua desionizada (708 g). Se continuó la agitación durante la noche, produciendo un gel de síntesis amarillo claro que no contenía sólidos.

El gel de síntesis se vertió en un autoclave de acero inoxidable, de 1 galón (3,785 litros) y se cerró herméticamente. El autoclave se calentó a 120°C y después gradualmente a 160°C, donde se mantuvo durante 6 días. Se agitó el contenido del reactor en todo momento. Al final del periodo de reacción, el autoclave se enfrió y se recuperó una suspensión blanca lechosa. Los sólidos se recuperaron, se lavaron, se centrifugaron y se resuspendieron en agua desionizada. Los sólidos se filtraron, se secaron a temperatura ambiente, se calentaron lentamente a 550°C y se calcinaron después durante 8 horas. Se identificó que el sólido tenía una estructura MFI, cuando se determinó por XRD. Los espectros Raman no revelaron ninguna titania cristalina. Se encontró una proporción atómica de Si/Ti de 100 cuando se midió por fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés). Rendimiento de silicalita de titanio: 106 g.

ES 2 280 636 T3

Ejemplo 6

(No de acuerdo con la invención)

5 El soporte de titanosilicato TS-1, preparado como se describió anteriormente, se cargó con activador de plata y sodio de la manera descrita en el Ejemplo 5(a). Los reactivos usados fueron como sigue: soporte TS-1 (5,25 g); nitrato de plata (0,3833 g); nitrato de sodio (0,1590 g). La proporción atómica sodio/plata fue 0,83. El catalizador preparado se ensayó en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno con los resultados mostrados en la Tabla IX.

10

TABLA IX

Actividad de la Plata (Activada de Sodio) sobre Soportes ^(a) que Contienen Ti

15

Ejemplo	Soporte	Activador	Horas en Corriente	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP
80°C						
6	TS1	Na	0,30	81,8	0,024	252,5
7	Ti/SiO ₂	Na	0,88	58,1	0,034	157,5
90°C						
6	TS1	Na	1,28	70,2	0,135	67,2
7	Ti/SiO ₂	Na	1,88	69,8	0,047	108,7
Permanece a 90°C						
6	TS1	Na	2,28	88,2	0,304	18,0
7	Ti/SiO ₂	Na	2,88	80,0	0,049	75,9
Permanece a 90°C						
6	TS1	Na	3,28	92,5	0,318	13,0
7	Ti/SiO ₂	Na	3,88	82,5	0,044	70,8
Permanece a 90°C						
6	TS1	Na	4,28	94,1	0,295	12,5
7	Ti/SiO ₂	Na	4,87	85,7	0,038	74,0
Permanece a 90°C						
6	TS1	Na	5,27	92,5	0,332	15,1

30

35

40

45

50

55

(a) Corriente de alimentación (% en moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; catalizador 6: Ag(Na)/TS-1 al 5%; catalizador 7: Ag(Na)/Ti/SiO₂ al 5%; caudal de 150 cm³/min; presión atmosférica.

60

65

Se ve que un catalizador que comprende plata y sodio sobre titanosilicato TS-1 es activo y selectivo en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno, durante el tiempo de funcionamiento de más de 5 horas. El catalizador del Ejemplo 6 se regeneró por calentamiento a 350°C, en una mezcla de oxígeno (14 por ciento) en helio y manteniéndolo a 350°C, durante 1 hora. Se ensayó el catalizador regenerado en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno, de la manera descrita en el Ejemplo 1. El catalizador regenerado permaneció activo durante todo un tiempo total de funcionamiento de 9 horas. A las 9 horas, la conversión de propileno a 100°C fue 0,070 por ciento y la selectividad a óxido de propileno fue 93,8 por ciento. La proporción molar de agua a óxido de propileno fue 25,6.

ES 2 280 636 T3

Ejemplo 7

(No de acuerdo con la invención)

5 Se preparó un catalizador que comprendía plata y sodio sobre un soporte de titanio dispersado sobre sílice. El soporte se obtuvo de PQ Corporation y comprendía perlas de sílice (perlas de sílice Xerogel de diá. 4 mm) con titanio depositado sobre las mismas. El soporte se calentó previamente a 600°C en nitrógeno y se mantuvo durante 1 hora y después se calcinó a 600°C en una mezcla de oxígeno (10%) en helio, durante cuatro horas. Después se enfrió el soporte, se trituró y se cargó con plata y sodio, como se describe en el Ejemplo 5(a). Las cantidades de reactivos fueron
10 como sigue: soporte de Ti/sílice, 5,26 g; nitrato de plata 0,3877 g; nitrato de sodio, 0,1604 g. La proporción atómica sodio/plata fue 0,83.

Se ensayó el catalizador en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno, como se describe en el Ejemplo 1, con los resultados mostrados en la Tabla IX. Se ve que un catalizador que comprende plata y sodio sobre un soporte de titanio dispersado sobre sílice fue activo y selectivo en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno. A 90°C,
15 la conversión de propileno fue 0,038 por ciento a una selectividad a óxido de propileno de 85,7 por ciento.

Ejemplo 8

20 (De acuerdo con la invención)

Se preparó un catalizador para ensayar el efecto de oro con plata y sodio sobre titanía. Se disolvió ácido cloroáurico [0,3767 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Au al 49,28%)] en agua (800 ml) y se calentó a 70°C. Se ajustó el pH de la solución a 7,5 con carbonato de sodio. Después se añadió dióxido de titanio (15,04 g de Degussa P25 TiO_2) a la solución y se
25 ajustó el pH a 7,5 con carbonato de sodio. La mezcla se agitó durante 1 hora, a 70°C, después se enfrió a temperatura ambiente. Se filtraron los sólidos. Se resuspendieron los sólidos en agua (500 cm^3) y se agitó durante 5 minutos, después se filtró. Se secaron los sólidos a 110°C, durante 4 horas, después se trituraron a un polvo. Este material de oro sobre titanía se añadió a una solución de agua (60 cm^3) que contenía nitrato de plata (1,1230 g) y nitrato de sodio (0,4856 g). La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. El matraz que contenía el oro sobre titanía y
30 la solución de plata y sodio se puso en una estufa a 110°C, durante la noche, para secar el material. El material seco se trituró y después se calcinó de temperatura ambiente a 500°C, en 4 horas y se mantuvo a 500°C, durante 5 horas, en oxígeno (20 por ciento) en helio. Los materiales se enfriaron a 80°C, después se calentaron en hidrógeno (5 por ciento) en helio de 80° a 300°C, en 4 horas y se mantuvieron a 300°C, durante 4 horas, para producir un catalizador de la invención. El análisis elemental, cuando se analizó por NAA el catalizador fresco de este ejemplo, fue el siguiente:
35 plata al 4,04 por ciento; oro al 0,85 por ciento; sodio al 1,10 por ciento y titanio al 54,3 por ciento, como porcentajes en peso.

Se ensayó el catalizador en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno de la manera descrita en el Ejemplo 1, con los resultados mostrados en la Tabla X.
40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 280 636 T3

TABLA X

Ag al 4% y Au al 0,9% y Na sobre TiO₂

5
10
15
20
25
30
35
40
45

T (°C)	Horas en Corriente	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP
50	0,70	100,0	0,069	12
60	1,70	100,0	0,114	17
70	2,68	100,0	0,244	12
80	3,88	89,7	0,348	12
80	4,88	87,5	0,287	15
90	5,87	80,3	0,322	18
90	6,87	80,4	0,266	22
Regenerado @ 350°C:				
80	0,10	100,0	0,945	2,1
80	0,32	100,0	0,410	11
80	0,53	100,0	0,367	8,3
80	0,75	99,5	0,434	7,7
80	1,17	99,2	0,469	6,3
80	1,60	98,9	0,465	6,3
80	1,82	98,0	0,424	6,5
80	2,25	94,5	0,395	6,7
80	2,68	92,9	0,357	7,7
80	3,10	91,8	0,335	8,3
80	3,53	90,7	0,319	8,8
80	4,18	91,8	0,271	8,9

(a) Corriente de alimentación (% moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; caudal 150 cm³/min; presión atmosférica.

A partir de la Tabla X se ve que un catalizador que comprende plata, oro y sodio sobre titania es activo y selectivo en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno. La eficacia del hidrógeno también es buena.

Ejemplo 9

(No de acuerdo con la invención)

Se prepararon diez catalizadores para ensayar el efecto de, tanto la carga de plata como la carga de sodio sobre la titania (Degussa P25). En una serie de catalizadores, la carga de plata se mantuvo constante a aproximadamente 5 por ciento en peso. En la otra serie de catalizadores, la carga de sodio se mantuvo constante a aproximadamente 1,6 por ciento en peso. Los reactivos y las cantidades de cada uno usadas en la preparación se muestran en la Tabla XI. El método de preparación fue similar al del Ejemplo 4 con la excepción de que el perfil de calcinación fue como sigue: Se calcinó de temperatura ambiente a 500°C, en 4 horas y se mantuvo a 500°C durante 4 horas en oxígeno al 20 por ciento en helio. Después, se enfriaron los materiales a temperatura ambiente, se calentaron en hidrógeno al 5 por ciento en helio de temperatura ambiente a 300°C, en 4 horas y se mantuvieron a 300°C, durante 4 horas.

ES 2 280 636 T3

TABLA XI

Reactivos usados para Ag y Na sobre TiO₂ P25

Ejemplo	TiO ₂	AgNO ₃	NaNO ₃	Na/Ag
9a	15,02 g	1,1293 g	0,1216 g	0,22
9b	15,01 g	1,1262 g	0,2442 g	0,43
9c	15,00 g	1,1275 g	0,4851 g	0,86
9d	15,01 g	1,1289 g	0,9749 g	1,7
9e	15,00 g	1,1262 g	2,0620 g	3,7
9f	15,00 g	0,2553 g	1,0044 g	7,9
9g	15,01 g	0,5020 g	1,0046 g	4,0
9h	15,00 g	1,0005 g	1,0034 g	2,0
9i	15,01 g	2,1082 g	1,0025 g	0,95
9j	15,00 g	4,6230 g	1,0045 g	0,43

Se ensayaron muestras de catalizador 9a - 9j en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno de la manera descrita en el Ejemplo 1, con los resultados mostrados en la Tabla XII.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 280 636 T3

TABLA XII

Reactividad de Ag(Na)/TiO₂ a Diversas Temperaturas^(a)

Ejemplo	Na/Ag	Tiempo (h)	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP
50°C					
9a	0,22	0,10	80,8	0,026	18,1
9b	0,43	0,28	95,7	0,056	20,2
9c	0,86	0,47	91,3	0,021	88,9
9d	1,7	0,65		0,000	
9e	3,7	0,83		0,000	
60°C					
9a	0,22	1,02	91,4	0,127	30,2
9b	0,43	1,20	97,7	0,163	25,9
9c	0,86	1,38	97,2	0,071	40,7
9d	1,7	1,57	100,0	0,020	36,7
9e	3,7	1,75		0,000	
70°C					
9a	0,22	1,93	86,5	0,103	48,4
9b	0,43	2,12	90,0	0,149	36,6
9c	0,86	2,30	98,3	0,107	32,3
9d	1,7	2,47	100,0	0,075	21,9
9e	3,7	2,65		0,000	
80°C					
9a	0,22	2,83	87,3	0,078	60,3
9b	0,43	3,02	81,2	0,136	57,3
9c	0,86	3,20	98,9	0,184	25,8
9d	1,7	3,38	100,0	0,111	18,0
9e	3,7	3,57		0,000	
9f	7,9	0,10		0,000	
9g	4	0,30	100,0	0,026	27,0
9h	2	0,50	94,3	0,038	40,7
9i	0,95	0,70	100,0	0,077	18,7

ES 2 280 636 T3

TABLA XII (continuación)

Ejemplo	Na/Ag	Tiempo (h)	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP
9j	0,43	0,90	100,0	0,047	27,1
90°C					
9a	0,22	3,75	80,8	0,024	142,3
9b	0,43	3,93	77,4	0,095	79,4
9c	0,86	4,12	98,4	0,174	28,0
9d	1,7	4,30	100,0	0,167	16,3
9e	3,7	4,48	100,0	0,006	47,0
9f	7,9	1,10	100,0	0,119	10,1
9g	4	1,30	100,0	0,136	15,0
9h	2	1,50	95,7	0,074	31,0
9i	0,95	1,70	100,0	0,132	15,9
9j	0,43	1,90	100,0	0,048	36,1
100°C					
9a	0,22	4,67	63,2	0,019	230,3
9b	0,43	4,85	73,6	0,055	117,8
9c	0,86	5,03	90,9	0,164	32,4
9d	1,7	5,22	99,0	0,206	17,2
9e	3,7	5,38	100,0	0,006	42,5
9f	7,9	2,10	100,0	0,147	14,3
9g	4	2,30	100,0	0,184	16,4
9h	2	2,48	98,2	0,122	24,9
9i	0,95	2,68	99,4	0,171	17,0
9j	0,43	2,88	100,0	0,104	24,7
110°C					
9c	0,86	5,58	75,0	0,183	46,3
9d	1,7	5,78	98,5	0,210	21,2
9e	3,7	5,98	100,0	0,018	79,7
9f	7,9	3,08	100,0	0,159	15,7
9g	4	3,28	98,3	0,193	19,1
9h	2	3,48	98,0	0,159	23,5
9i	0,95	3,68	95,1	0,183	20,3

ES 2 280 636 T3

TABLA XII (continuación)

Ejemplo	Na/Ag	Tiempo (h)	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP
9j	0,43	3,88	93,9	0,128	26,5
120°C					
9d	1,7	6,18	81,1	0,163	48,1
9e	3,7	6,38	100,0	0,024	79,0
9f	7,9	4,08	85,4	0,140	23,0
9g	4	4,28	76,2	0,212	27,6
9h	2	4,48	87,0	0,165	39,6
9i	0,95	4,68	77,1	0,158	28,8
9j	0,43	4,88	72,7	0,129	33,3
130°C					
9e	3,7	6,72	100,0	0,023	78,1
140°C					
9e	3,7	7,05	100,0	0,044	64,7
150°C					
9e	3,7	7,38	100,0	0,045	66,6
160°C					
9e	3,7	7,72	71,4	0,058	96,5
Regenerado a 400°C con O ₂ al 10%, H ₂ O al 1,5%; Se enfrió de nuevo a 100°C, después se paró de añadir H ₂ O					
100°C					
9f	7,9	0,10	100,0	0,096	14,9
9g	4	0,30	100,0	0,064	97,0
9h	2	0,50	54,0	0,121	80,3
9i	0,95	0,70	100,0	0,209	20,1
9j	0,43	0,90	100,0	0,157	22,8
100°C					
9f	7,9	1,10	100,0	0,206	10,1
9g	4	1,30	100,0	0,209	18,5
9h	2	1,50	99,0	0,189	16,1
9i	0,95	1,70	100,0	0,220	15,0
9j	0,43	1,90	100,0	0,186	21,1

ES 2 280 636 T3

TABLA XII (continuación)

Ejemplo	Na/Ag	Tiempo (h)	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP
100°C					
9f	7,9	2,10	100,0	0,173	10,9
9g	4	2,30	100,0	0,221	17,1
9h	2	2,50	89,5	0,165	21,1
9i	0,95	2,70	98,8	0,167	17,6
9i	0,43	2,88	98,5	0,137	20,6

(a) Corriente de alimentación (% moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio; Catalizador Ag (Na)/TiO₂; caudal de 150 cm³/min; presión atmosférica.

Se ve que las composiciones que comprenden plata, un activador seleccionado del Grupo 1, Grupo 2 o los lantánidos y dióxido de titanio surtieron efecto como catalizadores en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno. Cuando se compara el Ejemplo 9 con los Ejemplos 1 y 2, se ve que la adición del activador aumentó la conversión y la selectividad y mejoró la eficacia del hidrógeno del procedimiento. Cuando se usó una cantidad mayor de sodio, una cantidad menor [aproximadamente 1 por ciento en peso] de plata proporcionó un catalizador activo, como en 9f.

Se regeneraron los catalizadores 9f-9j por calentamiento a 400°C en una mezcla de oxígeno (10 por ciento) y agua (1,5 por ciento) en helio. Bajo condiciones del procedimiento similares, los catalizadores regenerados mostraron una actividad y una selectividad que fueron comparables a, o mejores que, la de los catalizadores frescos, como se muestra en la Tabla XII.

Ejemplo 10

(No de acuerdo con la invención)

También se usó el catalizador de 9 g en la hidrooxidación de trans-2-buteno a óxido de 2,3-butileno. Se cargó el catalizador (5 g) en un reactor de flujo continuo, de lecho fijo, de 10 cm³, con caudales de helio, oxígeno, hidrógeno y trans-2-buteno. El caudal total de producción fue 100 cm³/min (o 1.200 h⁻¹ de GHSV). La composición de la corriente de alimentación fue hidrógeno al 6,4 por ciento, oxígeno al 7,6 por ciento, trans-2-buteno al 30 por ciento y el helio de equilibrio. Se usaron trans-2-buteno y helio como corrientes puras; se mezcló hidrógeno con helio en una mezcla de 20 H₂/80 He (v/v); se mezcló oxígeno con helio en una mezcla de 20 O₂/80 He (v/v). La presión fue la atmosférica; las temperaturas se muestran en la Tabla XIII. Se analizaron los productos usando en un cromatógrafo de gases on line (columna S de ChrompackTM PoraplotTM, 25 m) con los resultados mostrados en la Tabla XIII. Se regeneró el catalizador por calentamiento a 350°C en un caudal de oxígeno (13 por ciento) en helio de 75 cm³/min (900 h⁻¹ de GHSV) durante aproximadamente 12 horas. Se volvió a ensayar el catalizador regenerado en la oxidación de trans-2-buteno con los resultados mostrados en la Tabla XIII.

ES 2 280 636 T3

TABLA XIII

Oxidación Directa de trans-2-buteno (BB) a Óxido de 2,3 Buteno (OB) Sobre Catalizador^(a) de Ag (Na)/TiO₂

T (°C)	Horas en Corriente	Sel. OB (% moles)	Conv. BB (% moles)
80	0,7	100,0	0,186
80	3,2	100,0	0,223
100	4,2	100,0	0,513
120	5,0	100,0	1,016
140	6,2	97,9	1,358
Regenerado @ 350°C:			
100	0,5	100,0	0,407
100	3,0	100,0	0,487
100	4,0	100,0	0,510
100	5,0	100,0	0,503
140	5,9	96,7	1,224
160	6,8	85,2	0,943

(a) Corriente de alimentación (% moles): hidrógeno al 6,4%, oxígeno al 7,6%, trans-2-buteno al 30%, helio de equilibrio; caudal 100 cc/min; presión atmosférica.

A partir de la Tabla XIII se ve que un catalizador que comprende plata y sodio sobre titanía es activo y selectivo en la hidrooxidación de trans-2-buteno a óxido de 2,3-buteno.

Ejemplo 11

(No de acuerdo con la invención)

Se prepararon cinco catalizadores para ensayar el efecto de activadores (A) mezclados con un catalizador que comprendía plata sobre titanía (Degussa P25). Los reactivos y las cantidades de cada uno usados en la preparación se muestran en la Tabla XIV. La plata y el sodio se mantuvieron constantes sobre la titanía. La cantidad del segundo nitrato de activadores mantuvo constante en cada muestra. El método de preparación fue similar al del Ejemplo 4 con la excepción de que el perfil de calcinación fue como sigue: Se calcinó desde temperatura ambiente a 500°C, en 4 horas y se mantuvo a 500°C, durante 4 horas, en oxígeno al 20 por ciento en helio. Después, los materiales se enfriaron a 75°C, se calentaron en hidrógeno al 5 por ciento en helio, de 75° a 300°C, en 4 horas y se mantuvo a 300°C, durante 4 horas.

ES 2 280 636 T3

TABLA XIV

Reactivos usados para Ag y (Activador Mezclado) sobre TiO₂ P25

Ejemplo	TiO ₂	AgNO ₃	NaNO ₃	2° Nitrato de Activador
11a	15,02 g	1,1199 g	0,4822 g	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O 0,4937g
11b	15,02 g	1,1200 g	0,4803 g	Ba(NO ₃) ₂ 0,5003 g
11c	15,01 g	1,1240 g	0,4820 g	La(NO ₃) ₃ *6H ₂ O 0,4927g
11d	15,01 g	1,1211 g	0,4804 g	Er(NO ₃) ₃ *5H ₂ O 0,4987 g
11e	15,02 g	1,1276 g	0,4805 g	Lu(NO ₃) ₃ *xH ₂ O 0,5040 g

Se ensayaron muestras de catalizador 11a - 11e en la hidroxidación de propileno a óxido de propileno, de la manera descrita en el Ejemplo 1, con los resultados mostrados en la Tabla XV.

TABLA XV

Reactividad de Ag (Activador Mezclado)/TiO₂ a Diversas Temperaturas^(a)

Ejemplo	Activador	Horas	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/OP
50°C					
11b	Na + Ba	0,30	100,0	0,013	47,5
11c	Na + La	0,50	96,0	0,074	13,9
11d	Na + Er	0,68	100,0	0,092	12,1
11e	Na + Lu	0,88	100,0	0,097	12,5
60°C					
11a	Na + Ca	1,28	100,0	0,094	19,2
11b	Na + Ba	1,48	100,0	0,114	18,7
11c	Na + La	1,68	98,7	0,158	19,3
11d	Na + Er	1,88	100,0	0,131	20,5
11e	Na + Lu	2,08	100,0	0,124	21,6
70°C					
11a	Na + Ca	2,28	100,0	0,147	21,0
11b	Na + Ba	2,48	98,3	0,185	19,8
11c	Na + La	2,68	98,9	0,179	25,4
11d	Na + Er	2,88	100,0	0,204	19,4
11e	Na + Lu	3,07	100,0	0,186	22,3

ES 2 280 636 T3

TABLA XV

Reactividad de Ag (Activador Mezclado)/TiO₂ a Diversas Temperaturas^(a)

Ejemplo	Activador	Horas	Sel. (% moles)	Conv. (% moles)	H ₂ O/ OP
80°C					
11a	Na + Ca	3,28	98,9	0,184	23,1
11b	Na + Ba	3,47	98,4	0,264	18,8
11c	Na + La	3,67	98,7	0,246	25,5
11d	Na + Er	3,87	98,7	0,244	23,5
11e	Na + Lu	4,07	96,4	0,233	24,5
90°C					
11a	Na + Ca	4,27	94,0	0,253	27,4
11b	Na + Ba	4,47	90,9	0,320	23,5
11c	Na + La	4,67	82,3	0,221	43,3
11d	Na + Er	4,87	88,2	0,236	31,7
11e	Na + Lu	5,07	85,1	0,215	36,2
100°C					
11a	Na + Ca	5,27	76,1	0,212	45,8
11b	Na + Ba	5,47	84,4	0,299	29,3
11c	Na + La	5,67	75,4	0,196	
11d	Na + Er	5,87	77,8	0,222	46,5
11e	Na + Lu	6,07	77,9	0,158	51,9
Regenerado	a 350°C				
90°C					
11b	Na + Ba	0,10	99,3	0,547	8,1
11b	Na + Ba	0,32	99,4	0,328	17,1
11b	Na + Ba	0,52	99,1	0,347	16,4
11b	Na + Ba	0,73	98,9	0,361	15,3
11b	Na + Ba	0,95	98,9	0,362	15,4
11b	Na + Ba	1,17	98,6	0,358	15,1
11b	Na + Ba	1,38	97,9	0,351	15,3
11b	Na + Ba	1,60	97,3	0,341	14,6
11b	Na + Ba	1,82	96,2	0,320	16,1

(a) Corriente de alimentación (% moles): hidrógeno al 11%, oxígeno al 10%, propileno al 30%, helio de equilibrio, caudal 150 cm³/min; presión atmosférica.

ES 2 280 636 T3

5 Se ve que las composiciones que comprenden plata, una mezcla de activadores seleccionados del Grupo 1, Grupo 2 o los lantánidos y dióxido de titanio surten efecto como catalizadores en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno. Cuando se comparan los Ejemplos 11a - 11e con los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos 5c, d, e, g, h, se ve que la adición de un segundo activador aumenta la conversión y/o la selectividad y/o mejora la eficacia del hidrógeno del procedimiento.

10 Se regeneraron los catalizadores 11a -11e por calentamiento a 350°C, en una mezcla de oxígeno (10 por ciento) en helio. Bajo condiciones del procedimiento similares, los catalizadores regenerados mostraron una actividad y una selectividad que eran comparables a, o mejores que, la de los catalizadores frescos.

10 La actividad del catalizador 11b después de la regeneración se controló como una función del tiempo, con los resultados mostrados en la Tabla XV.

15 Ejemplo 12

15 (No de acuerdo con la invención)

20 Se usaron las siguientes cantidades de reactivos: dióxido de titanio (anatasa P25 Formada de Degussa, Soporte 7701; 4,5 X 4,5 mm; Comprimidos 92,5 g), nitrato de plata (7,0800 g), nitrato de sodio (3,0256 g) y agua (27 cm³). Los gránulos se impregnaron con la solución y después se rotaron en la solución en exceso. El material se secó a 110°C con mezclamiento hasta que pareció seco, después se secó a 110°C, durante la noche. El material seco resultante se calcinó después de temperatura ambiente a 500°C, en 2 horas y se mantuvo a 500°C, durante 4 horas, en una mezcla de oxígeno (20 por ciento) en helio. El material calcinado se enfrió a temperatura ambiente, después se calentó en una mezcla de hidrógeno (5 por ciento) en helio de temperatura ambiente a 300°C, en 4 horas y se mantuvo a 300°C, durante 4 horas. Se trituró el catalizador y se ensayó la porción de malla 20-40, en la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno, con los resultados mostrados en la Tabla XVI.

TABLA XVI

30 *Oxidación Directa de Propileno (PP) a Óxido de Propileno (OP) Sobre Catalizador ^(a) de Ag (Na)/TiO₂*

Ej.	Tiempo en Corriente	Conv. PP (% moles)	Sel. OP (% moles)	H ₂ O/O P
12	30 min	0,246	90,8	29
12	40 min	0,233	71,6	43
12	50 min	0,225	70,1	43
12	60 min	0,232	68,7	45
12	70 min	0,230	68,8	47
12	80 min	0,229	69,8	45
12	90 min	0,216	70,1	44

55 (a) Corriente de alimentación (% moles): H₂ al 7 %, O₂ al 7 %, propileno al 30%, helio de equilibrio; caudal de 2.000 cm³/min; 125°C; presión: 17,2 bar (250 psia); Ag (Na) al 5 por ciento en peso sobre TiO₂; malla de 20-40.

60 Se ve que una composición que comprende plata y sodio sobre dióxido de titanio es capaz de catalizar la hidrooxidación de propileno a óxido de propileno a 17,2 bar (250 psia).

65

ES 2 280 636 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende plata, oro y un soporte que contiene titanio.
- 5 2. La composición según la reivindicación 1, en la que la plata está presente en una cantidad mayor que 0,01 y menor que 20 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador.
3. La composición según la reivindicación 1, en la que el oro está presente en una cantidad mayor que 0 y menor
10 que 20 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador.
4. La composición según la reivindicación 1, en la que la composición excluye los metales del Grupo 8 de la Tabla Periódica.
- 15 5. Una composición de catalizador según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que también comprende al menos un elemento activador seleccionado de: Grupo 1, Grupo 2, cinc, cadmio, las tierras raras lantánidas y actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos y combinaciones de los mismos.
6. La composición según la reivindicación 5, en la que el elemento activador se selecciona de: sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, bario, erbio, lutecio y combinaciones de los mismos.
20
7. La composición según la reivindicación 5, en la que el titanio está en la forma de dióxido de titanio, un dióxido de titanio soportado, un titanosilicato o titanio dispersado sobre sílice.
- 25 8. La composición según la reivindicación 7, en la que el titanio está en la forma de un titanosilicato poroso que es: TS-1, TS-2, Ti-beta, Ti-ZSM-12, Ti-ZSM-48 o Ti-MCM-41.
9. La composición según la reivindicación 5, en la que la concentración del elemento activador es de 0,01 a 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador.
- 30 10. Un procedimiento de preparación de un óxido de una olefina que tiene tres o más combinaciones, que comprende poner en contacto la olefina con oxígeno en una fase gaseosa en presencia de hidrógeno y un diluyente opcional y en presencia de un catalizador según se reivindica en la reivindicación 1, llevándose a cabo el contacto a una temperatura mayor que 20°C y menor que 250°C.
- 35 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que la olefina es propileno.
12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la cantidad de hidrógeno es mayor que 0,01 y menor que 50 por ciento en moles, basado en los moles totales de: propileno, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional.
- 40 13. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la cantidad de diluyente es mayor que 15 y menor que 70 por ciento en moles, basado en los moles totales de: propileno, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional.
- 45 14. Un procedimiento para regenerar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende calentar el catalizador desactivado a una temperatura entre 150°C y 500°C en presencia de un gas de regeneración que contiene oxígeno y opcionalmente un gas inerte o en presencia de agua.

50

55

60

65