



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 576**

51 Int. Cl.:

**B01J 21/08** (2006.01)

**B01J 21/06** (2006.01)

**B01J 37/03** (2006.01)

**C07D 301/19** (2006.01)

**B01J 31/12** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00971783 .6**

86 Fecha de presentación : **02.11.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1262233**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.12.2002**

54

Título: **Procedimiento para producir un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio, al citado catalizador y a un procedimiento para producir un compuesto oxirano utilizando el catalizador.**

30

Prioridad: **09.11.1999 JP 11-318112**

73

Titular/es: **Sumitomo Chemical Company, Limited  
27-1, Shinkawa 2-chome  
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

72

Inventor/es: **Carsten, Stocker**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 267 576 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio, al citado catalizador y a un procedimiento para producir un compuesto oxirano utilizando el catalizador.

**Campo industrial**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio, al citado catalizador y a un procedimiento para producir un compuesto oxirano utilizando el catalizador. Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio por el que se puede obtener un compuesto oxirano con alta selectividad y alto rendimiento por reacción de una olefina y un compuesto hidroperóxido en la presencia del citado catalizador, dicho catalizador y un procedimiento para producir un compuesto oxirano utilizando el catalizador.

**Antecedentes de la invención**

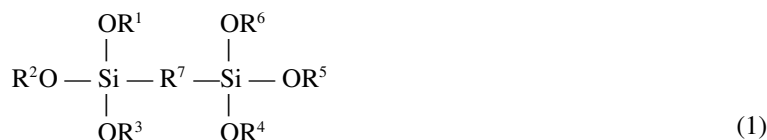
Los métodos para obtener un compuesto oxirano por reacción de una olefina y un compuesto hidroperóxido en la presencia de un catalizador son conocidos y están publicados. Por ejemplo, la Patente estadounidense número 4.367.342 describe un procedimiento para utilización de un catalizador de sílice sobre soporte de titanio. Sin embargo, los métodos convencionales son insuficientes desde el punto de vista de la selectividad para compuesto oxirano como compuesto objetivo y del rendimiento del mismo.

La Patente europea EP-A-1.216.998 y la Patente internacional WO 96 09117 describen un procedimiento para producción de un compuesto oxirano en la presencia de un catalizador, que se prepara utilizando un compuesto etóxido de silicio.

**Descripción de la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio por el cual se puede obtener un compuesto oxirano con alta selectividad y alto rendimiento por reacción de una olefina y un compuesto hidroperóxido en la presencia del citado catalizador, el citado catalizador y un procedimiento para producir un compuesto oxirano utilizando el catalizador.

Es decir, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio que tiene un enlace silicio-carbono-silicio, un enlace silicio-oxígeno-silicio y un enlace silicio-oxígeno-titanio, que consiste en hacer que un compuesto de silicio de la siguiente fórmula (1) y un compuesto alcóxido de titanio formen un gel en un disolvente agua y/o alcohol, y separar el disolvente del gel resultante por extracción con un fluido supercrítico:

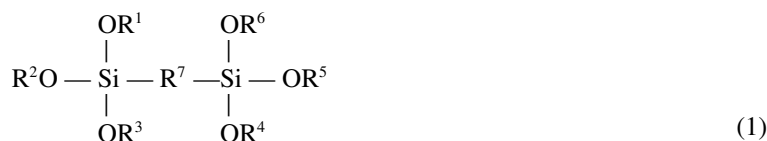


(donde R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> representan, cada una independientemente, un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 20 átomos de carbono).

Además, la invención se refiere a un procedimiento para producir un compuesto oxirano, que comprende la reacción de una olefina con un compuesto hidroperóxido en la presencia de un catalizador obtenido por el procedimiento antes mencionado.

**El mejor modo de realización de la presente invención**

En el procedimiento para producir un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio de la presente invención, se emplean los compuestos de silicio de la siguiente fórmula (1) (que en adelante se citará como compuesto de silicio (1)):



(donde R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> representan, cada uno independientemente, un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 20 átomos de carbono).

## ES 2 267 576 T3

Preferiblemente, R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> representan un grupo alquilo, del cual son ejemplos un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo isopropilo, grupo isobutilo y similares, siendo los preferibles en particular el grupo metilo y el grupo etilo que son fácilmente asequibles industrialmente.

5 R<sup>7</sup> representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono y los ejemplos de ellos incluyen grupos alquilenos tales como grupo metileno, grupo etileno, grupo propileno, grupos butilenos y similares, grupos hidrocarburo aromático tales como un grupo fenileno, grupo 1,4-bis(metileno)fenileno, grupo 1,4-bis(etileno)fenileno y similares, así como grupos hidrocarburo obtenidos por combinación de los mismos, y parte de estos grupos hidrocarburo pueden estar sustituidos con hetero átomos.

10 Los ejemplos específicos preferibles del compuesto de silicio (1) incluyen bis(trietoxisilil)etano, bis(trietoxisilil)metano, bis(trimetoxisilil)etano, bis(trimetoxisilil)metano, bis(trimetoxisilil)hexano, 1,4-bis(trimetoxisililetil)benceno y similares.

15 En la presente invención, es preferible utilizar un compuesto de silicio de la siguiente fórmula (2) (de aquí en adelante, citado como compuesto de silicio (2)) y/o un compuesto de silicio de la siguiente fórmula (3) (de aquí en adelante, citado como compuesto de silicio (3)) en adición al compuesto de silicio (1) desde el punto de vista de la capacidad de control de la resistencia del esqueleto y la hidrofobicidad a cualquier grado.



25 (R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> representan, cada uno independientemente, un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, m representa un entero 1 ó 2. Cuando está presente una pluralidad de R<sup>8</sup>s, R<sup>9</sup>s y R<sup>10</sup>s, éstos pueden ser iguales o diferentes).

30 Preferiblemente, los ejemplos de grupo hidrocarburo incluyen grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo butilo y similares, grupos arilo que tienen hasta 20 átomos de carbono tales como grupo fenilo y similares, grupos aralquilo que tienen hasta 20 átomos de carbono tales como grupo bencilo y similares, y parte de estos grupos hidrocarburo pueden ser sustituidos por heteroátomos. Los preferibles en particular son un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo y grupo fenilo que son fácilmente asequibles industrialmente.

35 Los ejemplos específicos preferibles del compuesto de silicio (2) incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetraisopropoxisilano, tetrabutoxisilano y similares. Ejemplos específicos preferidos del compuesto de silicio (3) incluyen trimetoximetilsilano, trimetoxifenilsilano, dimetoxidimetilsilano, trietoximetilsilano, trietoxifenilsilano y similares.

40 La relación de la cantidad molar de grupos hidrocarburo unidos a átomo de silicio a cantidad molar total de silicio del compuesto de silicio (1), y compuesto de silicio (2) y/o compuesto de silicio (3) es preferiblemente de 5 a 150%, más preferiblemente de 0 a 80%. Cuando la relación es demasiado pequeña, puede reducirse el comportamiento catalítico, y por otra parte, cuando es demasiado grande, no puede progresar la gelificación en la síntesis catalítica.

Como compuesto alcóxido de titanio se pueden citar los ejemplos tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetrapropoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetrabutoxititanio, diisopropoxibisacetil-acetonatotitanio y similares

50 La cantidad utilizada (cantidad molar) del compuesto alcóxido de titanio es preferiblemente de 0,0001 a 1 basado en las cantidades molares totales de todos los compuestos de silicio. Cuando la cantidad de uso del compuesto de alcóxido de titanio es demasiado pequeña, la actividad puede hacerse baja porque se reducen los puntos activos, por otra parte, cuando es demasiado grande, la actividad puede hacerse baja porque se produce titanía.

55 Como ejemplos de disolvente alcohol se pueden citar metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, ciclohexanol, etilen glicol y similares.

60 En la presente invención, un compuesto de silicio y un compuesto alcóxido de titanio se gelifican en disolvente agua y/o alcohol. Como métodos de gelificación, se pueden mencionar los métodos siguientes: Se hace proceder la hidrólisis y reacción de condensación de un compuesto de silicio y compuesto de titanio por adición normalmente de un promotor ácido o alcalino en solución acuosa y/o alcohólica que contiene un compuesto de silicio y un compuesto de titanio disueltos, para obtener un gel que es un condensado polimérico que tiene un enlace silicio-carbono-silicio, enlace silicio-oxígeno-silicio y enlace silicio-oxígeno-titanio. La reacción de gelificación tiene lugar normalmente entre -30 y 100°C. Se puede llevar a cabo también un envejecimiento para el crecimiento de un sólido gelificado. El envejecimiento se realiza normalmente entre 0 y 200°C durante 180 horas o menos.

Como el promotor antes mencionado para hidrólisis y reacción de condensación, se emplea un compuesto ácido o alcalino, y preferiblemente se utiliza un ácido por razones del comportamiento catalítico resultante. Entre los ejemplos

## ES 2 267 576 T3

de ácido se incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y similares, y ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético y similares, y ejemplos de compuestos alcalinos incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco y similares. Los límites de cantidad añadida de compuesto ácido o alcalino no pueden señalarse ya que depende de la clase y condiciones de gelificación de los compuestos materia prima, y normalmente está en el intervalo de 0,0001 a 100 moles por mol del compuesto de silicio.

El disolvente del gel resultante se separa por extracción con fluido supercrítico. Ejemplos de este fluido son dióxido de carbono, metanol, etanol, propanol y similares, siendo preferible la utilización de dióxido de carbono ya que es fácil el post-tratamiento y se obtiene un alto comportamiento catalítico. Como métodos de extracción, se pueden mencionar los siguientes: La extracción supercrítica que se puede llevar a cabo en condiciones en que se forma dióxido de carbono supercrítico en un autoclave cargado con gel es decir, haciendo fluir dióxido de carbono supercrítico a una temperatura de aproximadamente 31°C o más, a una presión de aproximadamente 7,3 Mpa o más. Por ejemplo, se puede emplear fluido dióxido de carbono supercrítico que tiene una temperatura de 31 a 100°C y una presión de 10 a 30 Mpa. Por este procedimiento, el disolvente agua y/o alcohol incorporado al gel se puede separar por extracción. En la separación por extracción es necesario utilizar fluido supercrítico. Por este procedimiento se puede obtener porosidad lo cual es preferible para el catalizador.

En la presente invención, después de la operación de extracción supercrítica, el producto se puede secar y posteriormente ser sometido a tratamiento de sililación. El secado se puede llevar a cabo entre 0 y 200°C bajo presión reducida o bajo corriente de aire, nitrógeno o similar. El tratamiento de sililación se realiza poniendo en contacto el catalizador secado, obtenido en la etapa previa, con un agente de sililación en un disolvente o en fase gaseosa a una temperatura de 20 a 300°C, para convertir un grupo hidroxilo presente sobre la superficie del catalizador en un grupo sililo. Por realización de este tratamiento de sililación, se puede mejorar el comportamiento catalítico. Entre los ejemplos de agente sililante se incluyen organosilanos tales como clorotrimetilsilano, diclorodimetilsilano, clortrietilsilano y las organosililaminas tales como N-trimetilsililimidazol, N-t-butildimetilsililimidazol, N-trimetilsilildimetilamina y similares, organosililamidas tales como N,O-bistrimetilsililacetamida, N-trimetilsililacetamida y similares, organosilazanos tales como hexametildisilazano, heptametildisilazano y similares. El hexametildisilazano es el agente sililante preferible.

El catalizador de la presente invención es un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio que tiene un enlace silicio-carbono-silicio, enlace silicio-oxígeno-silicio y enlace silicio-oxígeno-titanio. El enlace silicio-carbono-silicio en el catalizador se puede confirmar principalmente por RMN-<sup>29</sup>Si y por RMN-<sup>13</sup>C. Por ejemplo, cuando se reticular dos átomos de Si a través de un grupo fenilo, se puede confirmar el número de carbonos del grupo fenilo unido a Si por los dos picos próximos a 145 ppm, por RMN-<sup>13</sup>C, y la presencia de Si y átomo de Si unido a C se puede confirmar por tres picos que aparecen próximos a -60 ppm a -80 ppm, por RMN-<sup>29</sup>Si. En la bibliografía están descritos los detalles en el trabajo de Douglas A. Loy, Kenneth J. Shea, y col. (*J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6.700, *J. of non-Crystalline Solids* 1993, 160, 234) y otros. Se puede confirmar además el estado del titanio presente en el catalizador con un espectrómetro UV o similar. La existencia de una banda de absorción próxima a 200 a 230 nm indica átomo de titanio presente en estado altamente disperso en sílice. Por otra parte, cuando los compuestos de titanio se condensan mutuamente para dar un estado pobremente disperso, aparece una banda de absorción característica en una región de 300 nm o más.

El catalizador obtenido en la presente invención se puede emplear en reacciones de oxidación selectivas, por ejemplo, una reacción de epoxidación de olefina, y adicionalmente, varias reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, ya que el catalizador tiene una gran área superficial y puntos activos para titanio altamente dispersos. Si se desea, es posible también reforzar puntos ácidos del catalizador por adición de un tercer componente tal como alúmina o similar, y el catalizador se puede utilizar también en una reacción de alquilación, reacción de reformado catalítico y similares.

El catalizador de la presente invención resulta óptimo para utilizarlo en un procedimiento de producción de un compuesto oxirano, que comprende la reacción de una olefina y un compuesto hidroperóxido.

Ejemplos de olefina para utilizar en la reacción son etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, butadieno, 1-penteno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, ciclopenteno, ciclohexeno, estireno, cloruro de alilo, alcohol alílico y similares.

Como compuesto hidroperóxido que toma parte en la reacción se puede utilizar cualquiera de los hidroperóxidos orgánicos e inorgánicos. Como hidroperóxido orgánico se pueden citar como ejemplo hidroperóxido de etilbenceno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo y similares. Ejemplos de hidroperóxido inorgánico son peróxido de hidrógeno y similares.

Desde el punto de vista industrial, es importante un procedimiento para producir óxido de propileno a partir de propileno e hidroperóxido orgánico, y el catalizador de la presente invención se puede utilizar adecuadamente en esta reacción.

La reacción se lleva a cabo en fase líquida en presencia o ausencia de un disolvente adecuado. Como disolvente se pueden utilizar compuestos que son inertes a la reacción y que disuelven bien la olefina y/o el compuesto hidroperóxido. Entre los ejemplos específicos de disolvente cuando se emplea hidroperóxido orgánico se incluyen hidrocarburos tales como butano, octano, benceno, tolueno, etilbenceno, cumeno y similares. Por otra parte, ejemplos específicos de

## ES 2 267 576 T3

un disolvente cuando se emplea un hidroperóxido inorgánico incluyen metanol, etanol, isopropanol, t-butanol, agua y similares.

5 La reacción de epoxidación se puede llevar a cabo por lo general a temperatura de 0 a 200°C. La presión será lo suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en estado líquido y es, por lo general de 0,1 a 10 Mpa. La reacción de epoxidación utiliza un catalizador en polvo o catalizador moldeado, y se puede llevar a cabo en dispersión espesa o en lecho fijo en método discontinuo, método semi-continuo o método continuo.

### Ejemplos

10

A continuación, se ilustra la presente invención con Ejemplos.

#### Ejemplo 1

15

Se cargó un matraz de 300 ml de capacidad con 32,1 g de 1,4-bis(trimetoxisililetil)benzeno, 2,31 g de tetra-n-butoxititanio y 65 ml de n-propanol. Se añadió una solución mixta de 23 ml de ácido nítrico al 70% y 35 ml de n-propanol, empleando un embudo de goteo, a esta solución, a lo largo de aproximadamente 1 hora mientras se agitaba a 25°C. Esta solución se dejó reposar a 25°C durante 20 días para obtener un gel. El gel resultante se pasó a un autoclave y el disolvente del gel se separó por extracción haciendo fluir dióxido de carbono supercrítico de 45°C y 24 MPa a una velocidad de 8 g/minuto durante aproximadamente 12 horas. A continuación, se secó el producto a presión reducida a 25°C y aproximadamente 100 Pa durante 10 horas para efectuar el tratamiento de sililación, obteniendo aproximadamente 12 g de catalizador. El catalizador resultante tenía un área superficial de 384 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 1,4 ml/g.

25

El ensayo de reacción de epoxidación se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: Se cargó en un autoclave aproximadamente 1 g del catalizador antes mencionado, 17 g de propileno y 24 g de una solución al 35% de hidroperóxido de etilbenzeno en etilbenzeno, y se hicieron reaccionar durante 1,5 horas a 80°C agitando mientras tanto. Se analizó la solución de reacción y se determinó el resultado de la reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30 Ejemplo 2

Se llevó a cabo la misma operación del Ejemplo 1 excepto en que se utilizaron 21,6 g de 1,4-bis(trimetoxisililetil)benzeno y 5,9 g de dimetoxidimetilsilano como compuestos de silicio y 21 ml de ácido nítrico al 70%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

35

Ejemplo 3

40

Se llevó a cabo la misma operación del Ejemplo 1 excepto en que se emplearon 16,2 g de 1,2-bis(trimetoxisilil)etano y 6,2 g de dimetoxidimetilsilano como compuestos de silicio y 21 ml de ácido nítrico al 70%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

45

Se llevó a cabo la misma operación del Ejemplo 1 excepto en que se emplearon 28,0 g de 1,6-bis(trimetoxisilil)hexano como compuesto de silicio y se añadieron además 5,7 ml de ácido nítrico al 70%. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

50

Se llevó a cabo la misma operación del Ejemplo 1 excepto en que se emplearon 26,1 g de tetrametoxisilano como compuesto de silicio y se utilizaron 30 ml de ácido nítrico al 70%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 2

55

Se llevó a cabo la misma operación del Ejemplo 1 excepto en que se emplearon 10,4 g de tetrametoxisilano y 14 g de trimetoximetilsilano como compuestos de silicio y 26 ml de ácido nítrico al 70%. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

60

Los resultados indican lo siguiente: Todos los ejemplos que satisfacen las condiciones de la presente invención muestran resultados satisfactorios de la reacción. Por otra parte, el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 que no utilizaron el compuesto de silicio (1) de la presente invención muestran resultados de reacción pobres.

65

# ES 2 267 576 T3

TABLA 1

5		Ejemplo			
		1	2	3	4
	Relación de R (%)	50	95	95	50
10	Resultado de la reacción				
	Conversión de EBHP (%)	97,4	87,5	97,4	91,1
	Rendimiento de PO/C3' (%)	97,5	96,2	97,6	97,8

15

TABLA 2

20		Ejemplo Comparativo	
		1	2
	Relación de R (%)	0	60
25	Resultado de la reacción		
	Conversión de EBHP (%)	81,0	38,3
	Rendimiento de PO/C3' (%)	90,0	98,0

## 30 Explicación de las Tablas

Relación de R (%): Relación de la cantidad molar total de grupos hidrocarburo R unidos a un átomo de Si a cantidad molar total de Si.

35 Conversión de EBHP (%): [EBHP (hidroperóxido de etilbenceno) que ha reaccionado/EBHP introducido como alimentación] x 100 (%)

40 Rendimiento de PO/C3' (%): [PO (óxido de propileno) producido (moles)/propileno que ha reaccionado (moles)] x 100 (%)

## Aplicabilidad industrial

45 Como se ha descrito antes, la presente invención puede proporcionar un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio que puede dar un compuesto oxirano con elevada selectividad y alto rendimiento por reacción de una olefina y un compuesto hidroperóxido, y un procedimiento para producir un compuesto oxirano utilizando el catalizador.

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio que tiene un enlace silicio-carbono-silicio, enlace silicio-oxígeno-silicio y enlace silicio-oxígeno-titanio, que consiste en hacer que un compuesto de silicio de la siguiente fórmula (1) y un compuesto alcóxido de titanio formen un gel en un disolvente agua y/o alcohol y separación del disolvente del gel resultante por extracción con un fluido supercrítico:



(donde R<sup>1</sup> a R<sup>7</sup> representan, cada una independientemente, un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 20 átomos de carbono).

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde se utilizan un compuesto de silicio de la siguiente fórmula (2) y/o un compuesto de silicio de la siguiente fórmula (3) en adición al compuesto de silicio (1)



R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> representan, cada uno independientemente, un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, m representa un entero 1 ó 2. Cuando está presente una pluralidad de R<sup>8</sup>s, R<sup>9</sup>s y R<sup>10</sup>s, éstos pueden ser iguales o diferentes.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, donde la relación de cantidad molar de grupos hidrocarburo unidos a átomo de silicio a cantidad molar total de silicio del compuesto de silicio (1) y compuesto de silicio (2) y/o compuesto de silicio (3) es de 5 a 150%.

4. Un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio obtenido por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Un procedimiento para producir un compuesto oxirano que comprende la reacción de una olefina con un compuesto hidroperóxido en la presencia del catalizador de la reivindicación 4