



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 248**

51 Int. Cl.:
B01J 23/50 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01)
C07D 301/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99947318 .4**
86 Fecha de presentación : **09.09.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1115486**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2001**

54 Título: **Procedimiento para preparar catalizadores con propiedades catalíticas mejoradas.**

30 Prioridad: **14.09.1998 US 100195 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es: **Lockemeyer, John, Robert**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 301 248 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 preparar catalizadores con propiedades catalíticas mejoradas.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso para la preparación de catalizadores con propiedades catalíticas mejoradas, particularmente una actividad inicial, una selectividad inicial y/o unas prestaciones de actividad y/o selectividad en el tiempo mejoradas.

10 **Antecedentes de la invención**

Se conocen numerosos métodos para la deposición de metales catalíticamente reactivos sobre un soporte con el fin de fabricar catalizadores. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 3.972.829, expedida el 3 de agosto de 1976, describe un método para distribuir unos componentes metálicos catalíticamente reactivos sobre soportes usando una disolución de impregnación de un compuesto precursor del catalizador y un tioácido orgánico o un ácido mercaptocarboxílico. La Patente de EE.UU. Nº 4.005.049, expedida el 25 de enero de 1977, enseña la preparación de un catalizador de plata/metal de transición útil en reacciones de oxidación. La publicación de patente internacional WO 96/23585, publicada el 8 de agosto de 1996, enseña que aumentar la cantidad de promotor de metal alcalino en una disolución de plata da como resultado propiedades mejoradas.

La patente de EE.UU. Nº 4.212.772, expedida el 15 de julio de 1980 y la patente de EE.UU. Nº 4.994.587, expedida el 19 de febrero de 1991, las cuales se refieren a catalizadores para la epoxidación de etileno, mencionan en sus ejemplos que las aminas ligeramente básicas, tales como isopropilamina, butilamina secundaria, monoetanolamina y etilendiamina se usan en la disolución de plata empleada para impregnar el soporte del catalizador. Su finalidad es complejar la plata.

La bibliografía también advierte contra ciertos métodos. La patente de EE.UU. Nº 4.908.343, expedida el 13 de marzo de 1990, advierte contra el uso de una disolución de plata que tenga una fuerte acidez o alcalinidad, ya que la disolución fuertemente ácida o básica lixiviaría cualesquiera impurezas que puedan ser lixiviadas desde el soporte, llegando a ser parte del catalizador de plata en cantidades que afectan adversamente a las prestaciones del catalizador en una reacción de oxidación.

La patente de EE.UU. Nº 4.361.500, expedida el 30 de noviembre de 1982 describe un proceso para preparar un catalizador sobre soporte que contiene al menos un metal (que puede ser plata), por deposición reductora del (de los) metal(es) sobre un soporte con una disolución que contiene los iones o compuestos del (de los) metal(es) y luego reducir el soporte, caracterizado por que el (los) metal(es) se aplica(n) sobre el soporte en presencia de al menos un compuesto de amonio cuaternario, tal como un compuesto tetraalquil-amonio, cuyo anión es un grupo hidroxilo o el residuo de un ácido orgánico o mineral, efectuándose la reducción por hidrogenación a una temperatura que no excede de 300°C, y sin usar una etapa de calcinación.

La patente de EE.UU. Nº 5.187.140 describe catalizadores que tienen una actividad y/o estabilidad mejoradas y que contienen un contenido elevado de plata en los soportes, que tienen una superficie específica grande y un volumen de poros grande. Entre los distintos procedimientos descritos para la preparación de dichos catalizadores está el empleo de lixiviado, mostrado como lixiviado de agua en los ejemplos, como opción para eliminar iones de los soportes para evitar sobrecargar la cantidad de promotores de los catalizadores.

El documento WO 96/23585 describe el uso de materiales sintéticos calcinados para la preparación de catalizadores de óxido de alquileo que contienen plata y uno o más promotores metales alcalinos. Los catalizadores preparados tienen propiedades físicas mejoradas en lo que se refiere a resistencia al aplastamiento y resistencia a la abrasión. En los ejemplos, se emplean cantidades sustanciales de hidróxidos metálicos en las disoluciones de impregnación de plata.

Se ha encontrado de manera sorprendente que la deposición de metal y las propiedades catalíticas de un catalizador pueden ser ampliamente mejoradas disminuyendo la actividad del ion hidrógeno de la disolución de impregnación.

Cuando la disolución de impregnación es al menos parcialmente acuosa puede medirse con un pH-metro una indicación del cambio de la actividad del ion hidrógeno, entendiéndose que la medida obtenida no es el pH en su verdadera definición acuosa. "pH medido" tal como se usa en la presente memoria significa una medida de pH en un sistema no acuoso que usa una sonda de pH estándar. Incluso pequeños cambios en el "pH medido" desde la disolución de impregnación inicial a la que se añade base son eficaces y las mejoras en las propiedades catalíticas continúan a medida que aumenta el cambio del "pH medido" con la adición de base. Las condiciones altamente básicas no parecen afectar adversamente a las prestaciones del catalizador; sin embargo, elevadas adiciones de hidróxidos se ha visto que es la causa de formar lodos en la disolución de impregnación, lo que crea dificultades en la fabricación. Cuando la adición de base es demasiado baja, la actividad del ion hidrógeno no será afectada.

Sumario de la invención

De acuerdo con una realización de la invención, se proporciona un proceso para preparar un catalizador adecuado para la epoxidación de olefinas en fase vapor, que incluye las etapas de:

- seleccionar un soporte que contiene α -alúmina que se ha sometido a lavado, intercambio iónico, volatilización y combinaciones de los mismos, para rebajar la concentración de silicatos ionizables en la superficie del soporte; y
- depositar plata y opcionalmente materiales promotores sobre el soporte;

efectuándose la deposición mediante una disolución de impregnación en donde el pH medido de dicha disolución es al menos 12,5.

En particular el pH medido se consigue por la adición de una base.

Preferiblemente la actividad del ion hidrógeno de la disolución de impregnación cuando se expresa en términos de disminución de la actividad del ion hidrógeno se disminuye en un factor de cinco a mil. En un medio acuoso, estas cifras corresponden a elevar el pH en números de 0,5 y 0,5-3 respectivamente.

Descripción de las realizaciones preferidas

Se ha encontrado que la disminución de la actividad del ion hidrógeno de la disolución de impregnación usada para depositar metales catalíticamente reactivos sobre un soporte tratado proporciona catalizadores que tienen propiedades catalíticas mejoradas, tales como actividad, selectividad y las prestaciones de actividad y/o selectividad en el tiempo.

Los catalizadores se fabrican comúnmente depositando una cantidad catalíticamente eficaz de uno o más metales catalíticamente reactivos sobre un soporte para preparar un precursor de catalizador. Típicamente, el soporte se impregna con metal o compuesto(s), complejo(s) y/o sal(es) suficiente(s) para depositar o impregnar el material catalíticamente reactivo. Según se usa en la presente memoria "cantidad catalíticamente eficaz" significa una cantidad de metal que proporciona un efecto catalítico medible.

El soporte impregnado, o precursor de catalizador, se seca en presencia de una atmósfera que también reduce el metal catalítico. Los métodos de secado conocidos en la técnica incluyen secado por vapor de agua, secado en una atmósfera con una concentración de oxígeno controlada, secado en atmósferas reductoras, secado al aire y secado por etapas usando una curva de temperatura en pendiente o escalonada adecuada.

En el proceso de la invención, se observan mejoras en las propiedades catalíticas cuando la deposición de metal se efectúa mediante el uso de una disolución de impregnación cuya actividad de ion hidrógeno ha sido disminuida. Según se usa en la presente memoria, "actividad del ion hidrógeno" es la actividad del ion hidrógeno según se mide por el potencial de un electrodo selectivo del ion hidrógeno. Según se usa en la presente memoria, una disolución con actividad del ion hidrógeno "disminuida" se refiere a una disolución cuya actividad del ion hidrógeno ha sido alterada mediante la adición de una base, de tal modo que la actividad del ion hidrógeno de la disolución alterada esté disminuida en comparación con la actividad del ion hidrógeno de la misma disolución en un estado no alterado. La base seleccionada para alterar la disolución puede ser escogida de cualquier base o compuesto con un pKb mayor que el de la disolución de impregnación original. Es particularmente deseable escoger una base que no altere la formulación de la disolución de impregnación; es decir, que no altere la concentración deseada de metales en la disolución de impregnación y depositados sobre el soporte. Las bases orgánicas no alterarán las concentraciones de metales de la disolución de impregnación, siendo ejemplos de los cuales hidróxidos de tetraalquil-amonio y 1,8-bis-(dimetilamino) naftaleno. Si el cambio de la concentración de metales en la disolución de impregnación no es una preocupación, se pueden usar hidróxidos de metal.

Tal como se describió, el proceso es eficaz para mejorar por lo menos una de las propiedades catalíticas de un catalizador, en el cual se usa una disolución de impregnación para depositar o impregnar un metal catalíticamente reactivo sobre un soporte. Según se usa en la presente, "mejora en las propiedades catalíticas" significa que las propiedades del catalizador son mejoradas en comparación con un catalizador fabricado a partir de la misma disolución de impregnación cuya actividad del ion hidrógeno no ha sido disminuida. Las propiedades catalíticas incluyen actividad, selectividad, prestaciones de actividad y/o selectividad con el tiempo, operabilidad (resistencia a descontrolarse), conversión y tasa de trabajo del catalizador.

En el proceso de la invención, también se logra una mejora en las propiedades disminuyendo la concentración de las especies ionizables presentes sobre la superficie del soporte antes de la etapa de deposición. Las especies ionizables típicamente presentes sobre el soporte incluyen sodio, potasio, aluminatos, silicato soluble, calcio, magnesio, aluminosilicato, cesio, litio y sus combinaciones. La disminución de la concentración de silicatos ionizables indeseables puede efectuarse por cualquier medio que sea eficaz para convertir la especie ionizable en iónica y eliminar esa especie; sin embargo, el uso de medios agresivos, tales como ácidos o bases, es desaconsejado, ya que estos medios tienden a disolver el soporte, extraen demasiado material de la carga, y generan sitios ácidos o básicos en los poros. Los medios eficaces para reducir la concentración incluyen lavado del soporte o intercambio de iones o volatilización;

ES 2 301 248 T3

y sus combinaciones. Ejemplos de disoluciones de lavado e intercambio de iones incluyen disoluciones a base de disolventes acuosos y/o orgánicos que también pueden contener hidróxido de tetraetilamonio, acetato de amonio, carbonato de litio, acetato de bario, acetato de estroncio, éter corona, metanol, etanol, dimetilformamida y sus mezclas. El soporte formado puede tratarse o los materiales usados para formar el soporte pueden tratarse antes de que se fabrique el soporte. Cuando los materiales del soporte son tratados antes de que sea formado el soporte, puede observarse una mejora aún mayor volviendo a tratar la superficie del soporte formado. Después de la eliminación de las especies ionizables, el soporte se seca opcionalmente. Cuando el proceso de eliminación es por lavado con una disolución acuosa, se recomienda el secado.

A modo de ejemplo, el proceso será descrito con más detalle para un catalizador adecuado para la producción en fase de vapor de epóxidos, también conocido como un catalizador de epoxidación.

Para soportes que contienen α -alúmina, se da preferencia a los que tienen una superficie específica, medida por el método B.E.T, de 0,03 m²/g a 10 m²/g, preferiblemente de aproximadamente 0,05 m²/g a 5 m²/g, más preferiblemente de 0,1 m²/g a 3 m²/g, y un volumen de poros de agua, según se medido por técnicas de absorción de agua convencionales, de 0,1 a 0,75 ml/g en volumen. El método B.E.T para determinar la superficie específica se describe con detalle por Brunauer, S., Emmett, P. Y. y Teller, E., en *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-16 (1938).

Se prefieren particularmente ciertos tipos de soportes que contienen α -alúmina. Estos soportes de α -alúmina tiene diámetros de poros relativamente uniformes y se caracteriza más completamente por tener una superficie específica B.E.T de 0,1 m²/g a 3 m²/g, preferiblemente de 0,1 m²/g a 2 m²/g, y un volumen de poros de agua de 0,10 a 0,55 ml/g en volumen. Los fabricantes de tales soportes incluyen Norton Chemical Process Products Corporation y United Catalysts, Inc. (UCI).

El soporte se impregna típicamente con uno o más compuestos, complejos y/o sales de metal disueltos en un disolvente adecuado suficientes para causar la deposición deseada sobre el soporte. Si se usa un exceso de disolución de impregnación, el soporte impregnado se separa a continuación de la disolución de impregnación y el compuesto de metal depositado se reduce a su estado metálico. En el proceso de la invención, la actividad del ion hidrógeno de la disolución de impregnación se disminuye antes de comenzar el proceso de deposición o impregnación. La disolución de impregnación típica para un catalizador de epoxidación comienza bastante básica, de modo que se usa una base fuerte para disminuir adicionalmente la actividad del ion hidrógeno. Es particularmente conveniente escoger una base que no altere la formulación de la disolución de impregnación, tal como bases orgánicas; sin embargo, si el cambio de la concentración de metales de la disolución de impregnación no es una preocupación, se pueden usar bases de metal. Ejemplos de bases fuertes incluyen hidróxidos de alquilamonio, tales como hidróxido de tetraetilamonio, e hidróxidos de metal, tales como hidróxido de litio e hidróxido de cesio. También se pueden usar combinaciones de bases. Con el fin de mantener la formulación de la disolución de impregnación y la carga de metal deseadas, se prefiere una base orgánica tal como hidróxido de tetraetilamonio. Estos niveles deseados de adiciones de base dan como resultado típicamente un cambio del "pH medido" que varía desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3, entendiéndose que el "pH medido" no es un pH verdadero ya que el sistema de impregnación no es acuoso.

Si se usa un exceso de disolución de impregnación, el soporte impregnado se separa a continuación de la disolución antes de que el sea reducido compuesto de metal depositado. Promotores, o componentes que trabajan eficazmente para proporcionar una mejora en una o más de las propiedades catalíticas del catalizador cuando se compara con un catalizador que no contiene tales componentes, también se pueden depositar sobre el soporte antes, al mismo tiempo o después de la deposición del metal catalíticamente reactivo.

La concentración de los silicatos ionizables presentes sobre la superficie del soporte se disminuye antes de la etapa de deposición o impregnación. Las especies ionizables presentes sobre un soporte de α -alúmina, por ejemplo, incluyen típicamente sodio, potasio, aluminatos, silicatos solubles, calcio, magnesio, aluminosilicatos y sus combinaciones. Se ha encontrado que los silicatos, y algunos otros aniones, son especies particularmente indeseables en un catalizador de epoxidación. La tasa de solubilización de silicatos puede medirse mediante técnicas de plasma acoplado inductivamente (ICP por la expresión inglesa *inductively coupled plasma*) y la cantidad de especies de silicio sobre una superficie puede medirse por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por la expresión inglesa *x-ray photoelectron spectroscopy*); sin embargo, puesto que el sodio es soluble en las mismas disoluciones en las cuales son solubles los silicatos, la tasa de solubilización de sodio se convierte en una verificación más sencilla de la eliminación de las especies iónicas. Otra técnica de medición es medir la conductividad eléctrica de la disolución de tratamiento.

La concentración de los silicatos ionizables indeseables se puede disminuir por cualquier medio que sea eficaz para convertir la especie ionizable en iónica y eliminar esa especie. Medios eficaces para disminuir la concentración de las especies ionizables indeseables sobre la superficie son lavado, intercambio de iones, volatilización, y sus combinaciones. La limpieza de un soporte a base de alúmina puede efectuarse de manera eficaz en costo por lavado o intercambio de iones. Puede usarse cualquier disolución capaz de disminuir la concentración de silicatos ionizables indeseables. El soporte se seca luego opcionalmente; sin embargo, cuando el proceso de eliminación es por lavado, se recomienda el secado.

El soporte se impregna con iones de metal o uno o más compuestos, complejos y/o sales disueltos en un disolvente adecuado, suficientes para causar la deposición deseada sobre el soporte. Cuando el material de deposición es plata, una deposición típica es de 1 a 40% en peso, preferiblemente de 1 a 30% en peso de plata, en base al peso del

ES 2 301 248 T3

catalizador total. El soporte impregnado se separa a continuación de la disolución y el compuesto de metal o metales depositado se reduce a plata metálica.

5 Pueden depositarse uno o más promotores antes, al mismo tiempo o después de la deposición del metal. Los promotores para catalizadores de epoxidación se seleccionan típicamente de azufre, fósforo, boro, flúor, metales del Grupo IA al Grupo VIII, metales de las tierras raras y sus combinaciones. El material promotor es típicamente uno o más compuestos y/o sales del promotor disueltos en un disolvente adecuado.

10 Para catalizadores de óxido para epoxidación de olefinas, los metales del Grupo IA se seleccionan típicamente de potasio, rubidio, cesio, litio, sodio y sus combinaciones; prefiriéndose el potasio y/o cesio y/o rubidio. Se prefiere aún más una combinación de cesio más por lo menos un metal adicional del Grupo IA, tal como cesio más potasio, cesio más rubidio, o cesio más litio. Los metales del Grupo IIA se seleccionan típicamente de magnesio, calcio, estroncio, bario y sus combinaciones; los metales de transición del Grupo VIII se seleccionan típicamente de cobalto, hierro, níquel, rutenio, rodio, paladio y sus combinaciones; y los metales de las tierras raras se seleccionan típicamente de lantano, cerio, neodimio, samario, gadolinio, disprosio, erbio, iterbio y sus mezclas. Ejemplos no limitativos de otros promotores incluyen per-renato, sulfato, molibdato, wolframato, cromato, fosfato, borato, anión sulfato, anión fluoruro, oxianiones del Grupo IIIB a VIB, oxianiones de un elemento seleccionado de los Grupos III a VIIB, sales de metal alcalino con aniones haluros, y oxianiones seleccionados de los Grupos IIIA a VIIA y IIIB a VIIB. La cantidad de promotor de metal del Grupo IA es típicamente del orden de 10 ppm a 1500 ppm, expresadas como metal, en peso del catalizador total, y el metal del Grupo VIIB es menos de 3600 ppm, expresadas como metal, en peso del catalizador total.

Otras realizaciones de la invención proporcionan catalizadores fabricados por los procesos recién descritos.

25 Los catalizadores de epoxidación resultantes recién descritos se usan para la producción en fase de vapor de epóxidos, especialmente óxido de etileno. Un proceso de epoxidación típico implica cargar catalizadores en un reactor. La materia prima de alimentación que ha de convertirse, típicamente una mezcla de etileno, oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno y cloruro de etilo se hace pasar sobre el lecho de catalizador a presión y temperatura elevadas. El catalizador convierte la materia prima de alimentación en un producto de corriente de salida que contiene óxido de etileno. También se pueden añadir óxidos de nitrógeno (NO_x) a la materia prima de alimentación para aumentar el rendimiento de conversión del catalizador.

Los siguientes Ejemplos ilustrarán la invención.

Ejemplos

Soportes

La Tabla I muestra los soportes usados para los Ejemplos.

TABLA I

Soporte	A	B
Superficie específica BET, (m ² /g) ^(a)	0,84	0,97
Absorción de agua, (%)	39,7	46,2
Resistencia al aplastamiento, (kg) ^(b)	6,53	8,07
Volumen de poros total, (ml/g) ^(c)	0,408	0,460
Diámetro medio de poros, (micrómetros) ^(c)	1,8	2,7
SiO ₂ (% en peso)	0,5	0,8
Na lixiviable por ácido	438	752
K lixiviable por ácido (ppmp)	85	438
Ca lixiviable por ácido (ppmp)	207	508
Al lixiviable por ácido (ppmp)	744	1553
SiO ₂ lixiviable por ácido (ppmp)	808	1879
Alfa-alúmina (% en peso)	Resto	Resto

^a Método de Brunauer, Emmett y Taller, *loc. cit.*

^b Resistencia al aplastamiento de un solo pelet en placa plana.

^c Determinado por intrusión de mercurio a 3,8 x 10⁸ Pa usando un aparato *Micromeritics Autopore 9200 o 9210* (ángulo de contacto 130°, tensión superficial de Hg 0,473 N/m).

ES 2 301 248 T3

Procedimientos de lavado del soporte para los Ejemplos 1a, 3, 4, 5, 6, 7, 9a, 10, 11a a 13

5 El lavado del soporte se llevó a cabo sumergiendo 100 gramos de soporte en 300 gramos de agua desionizada a ebullición durante 15 minutos. El soporte se separó luego y se colocó en 300 gramos de agua desionizada a ebullición durante otros 15 minutos. Este procedimiento se repitió una vez más en un total de tres inmersiones, y en ese momento el soporte se retiró del agua y se secó en un horno bien ventilado a 150°C durante 18 horas. El soporte secado se usó luego para la preparación de un catalizador mediante los procedimientos indicados en los siguientes Ejemplos.

Disolución de impregnación

10 Se preparó una disolución madre de plata-amina-oxalato mediante el siguiente procedimiento:

15 415 g de hidróxido de sodio de calidad reactivo se disolvieron en 2340 ml de agua desionizada y la temperatura se ajustó a 50°C.

1699 g de nitrato de plata "Spectropure" de alta pureza se disolvieron en 2100 ml de agua desionizada y la temperatura se ajustó a 50°C.

20 La disolución de hidróxido de sodio se añadió lentamente a la disolución de nitrato de plata, con agitación, mientras que se mantenía una temperatura de disolución de 50°C. La mezcla se agitó durante 15 minutos, y luego la temperatura se bajó a 40°C.

25 El agua se separó del precipitado creado en la etapa de mezclamiento y se midió la conductividad del agua, que contenía iones sodio y nitrato. Se añadió nuevamente a la disolución de plata una cantidad de agua desionizada de nueva aportación igual a la cantidad retirada. La disolución se agitó durante 15 minutos a 40°C. El proceso se repitió hasta que la conductividad del agua retirada era menor que 90 $\mu\text{mho/cm}$. 1500 ml de agua desionizada de nueva aportación.

30 Se añadieron 630 g de ácido oxálico dihidratado de alta pureza en incrementos de aproximadamente 100 g. La temperatura se mantuvo en 40°C y el pH se mantuvo a más de 7,8.

El agua se retiró de la mezcla para dejar una suspensión muy concentrada que contenía plata. La suspensión de oxalato de plata se enfrió a 30°C.

35 Se añadieron 699 g de etilendiamina al 92% en peso (8% de agua desionizada) mientras que se mantuvo una temperatura no mayor de 30°C. La disolución resultante contenía aproximadamente 27-33% en peso de plata.

40 Se añadieron a esta disolución suficiente CsOH acuoso al 45% en peso y agua para dar un catalizador terminado que tenía 14,5% en peso de plata y una carga de cesio deseada (véanse los Ejemplos).

Procedimientos de medición del pH

45 Las mediciones de pH de la disolución de plata se efectuaron usando un medidor de pH Metrohm modelo 744, empleando un electrodo de combinación modelo 6.0220.100 y un termómetro de resistencia Pt 100 modelo 6.1110.100 para compensación de temperatura. El medidor se calibró con disoluciones tampones disponibles en el comercio, antes de cada uso. En una medición típica, se filtró una parte alícuota de 50 ml de la disolución de plata dopada para usar para la impregnación de un catalizador en un vaso de vidrio de 100 ml través de un filtro de 2 micrómetros unido en línea a una jeringa plástica. La sonda de pH se bajó a la disolución agitada magnéticamente, y la lectura obtenida después de 3 minutos se registró como el pH equilibrado. La sonda se limpió entre cada medición con agua desionizada y se revisó para verificar la calibración. Se tuvo un especial cuidado en impedir la acumulación de sólidos de AgCl sobre la membrana de electrodo. Tal acumulación se eliminó sumergiendo la sonda en disolución de hidróxido de amonio, según lo recomendado por el fabricante.

55 Ejemplo 1a (Comparativo)

Caso de base de Soporte A, Lavado

60 Se preparó un precursor de catalizador a partir del Soporte A sometiendo en primer lugar al soporte a un lavado. Después del lavado, se colocó bajo vacío de 3,33 kPa durante 1 minuto a temperatura ambiente aproximadamente 30 gramos de Soporte A lavado. Luego se introdujeron aproximadamente 50 gramos de la disolución de impregnación para sumergir el soporte, y el vacío se mantuvo en 3,33 kPa durante 3 minutos adicionales. La cantidad deseada de cesio fue 450 ppm/gramo de catalizador terminado. Luego se quitó el vacío y el exceso de disolución de impregnación se retiró del precursor de catalizador por centrifugación a 500 rpm durante dos minutos. El precursor de catalizador se secó luego mientras que era agitado a 240°C durante 4 minutos en una corriente de aire que fluía a 11,3 m³/h.

ES 2 301 248 T3

Ejemplo 2a (Comparativo)

Caso de base de Soporte A, Sin lavado

5 El Soporte A se impregnó como se describió en el Ejemplo 1a; sin embargo, el soporte no se sometió a lavado. La cantidad deseada de cesio fue 400 ppm/gramo de catalizador terminado.

Ejemplo 3

10 El Soporte A se sometió a lavado de soporte e impregnación como se describió en el Ejemplo 1a. La cantidad deseada de cesio fue 500 ppm/gramo de catalizador terminado. Además, se añadió hidróxido de tetraetilamonio (TEAH por sus siglas en inglés) acuoso al 35% a la disolución de impregnación madre para una cantidad deseada de 117,8 micromoles de OH^- /ml de disolución de Ag, para disminuir la actividad del ion hidrógeno a un “pH medido” de 13,7.

Ejemplo 4

20 Se preparó un catalizador de la misma manera que en el Ejemplo 1a. La cantidad deseada de cesio fue 720 ppm/gramo de catalizador terminado. Además, se disolvió TEAH en agua y se añadió a la disolución madre para una cantidad deseada de 117,8 micromoles de OH^- /ml Ag, para disminuir la actividad de hidrógeno a un “pH medido” de 13,2, y se disolvió NH_4ReO_4 en agua y se añadió a la disolución madre para proporcionar 1,5 micromoles de Re/gramo de catalizador terminado.

Ejemplo 5

25 500 g de Soporte A se sometieron a lavado de soporte y luego se sumergieron en 1500 ml de TEAH acuoso al 5% en peso en ebullición durante 15 minutos. El soporte separó luego de la disolución y se lavó repetidamente con agua a ebullición de acuerdo con el procedimiento de lavado del soporte. El soporte se usó luego para preparar un catalizador de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 con un “pH medido” de 13,6. La cantidad deseada de cesio fue 400 ppm/gramo de catalizador terminado.

Ejemplo 6

35 El Soporte A se sometió a lavado de soporte e impregnación como se describió en el Ejemplo 1a. La cantidad deseada de cesio fue 430 ppm/gramo de catalizador terminado. Además se añadieron LiNO_3 y LiOH a la disolución de impregnación madre, disminuyendo la actividad del ion hidrógeno a un “pH medido” de 12,5.

Ejemplo 7

45 El Soporte A se sometió a lavado de soporte e impregnación como se describió en el Ejemplo 1a. La cantidad deseada de cesio fue 450 ppm/gramo de catalizador terminado. Además se disolvió LiOH en agua y se añadió a la disolución de impregnación madre para disminuir la actividad del ion hidrógeno a un “pH medido” de 13,2.

Ejemplo 8a (Comparativo)

50 El catalizador de Soporte A se impregnó como se describió en el Ejemplo 7; sin embargo, el soporte no se sometió a lavado. La cantidad deseada de cesio fue 400 ppm/gramo de catalizador terminado.

Ejemplo 9a (Comparativo)

55 Se preparó una disolución de plata como se describió en el Ejemplo 7. El “pH medido” de la disolución era 13,2. Se hizo burbujear CO_2 lentamente a través de la disolución hasta que el “pH medido” era 12,0. La disolución se usó para preparar un catalizador como se describió en el Ejemplo 1a.

Ejemplo 10

60 Se preparó un catalizador de la misma manera que en el Ejemplo 1a. La cantidad deseada de cesio fue 650 ppm/gramo de catalizador terminado. Además se disolvió LiOH en agua y se añadió a la disolución de impregnación madre para disminuir la actividad del ion hidrógeno hasta un “pH medido” de 13,2 y se disolvió NH_4ReO_4 en agua y se añadió a la disolución de impregnación madre para proporcionar 1,5 micromoles de Re/gramo de catalizador terminado.

ES 2 301 248 T3

Ejemplo 11a (Comparativo)

Caso de base de Soporte B, Lavado

5 El Soporte B se usó para preparar un catalizador como se describió en el Ejemplo 1a. La cantidad deseada de cesio fue 450 ppm/gramo de catalizador.

Ejemplo 12a (Comparativo)

10

Caso de base de Soporte B, Sin lavado

El Soporte B se impregnó como se describió en Ejemplo 1a; sin embargo, el soporte no se sometió a lavado. La cantidad deseada de cesio fue 500 ppm/gramo de catalizador terminado.

15

Ejemplo 13

20 El Soporte B se usó para preparar un catalizador como se describió en el Ejemplo 1a. La cantidad deseada de cesio fue 550 ppm/gramo de catalizador terminado. Además se disolvió LiOH en agua y se añadió a la disolución de impregnación madre para disminuir la actividad del ion hidrógeno hasta 13,2.

Ejemplo 14a (Comparativo)

25

Se preparó un catalizador como se describió en el Ejemplo 13; sin embargo, el soporte no se sometió a lavado. La cantidad deseada de cesio fue 500 ppm/gramo de catalizador terminado.

30 Los catalizadores de los Ejemplos 1a-14a se usaron para producir óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno. 3 a 5 gramos de catalizador triturado se cargaron en un tubo en forma de U de acero inoxidable, de 6,35 mm de diámetro interior. El tubo en forma de U se sumergió en un baño de metal fundido (medio térmico) y los extremos se conectaron a un sistema de caudal de gas. El peso del catalizador usado y el caudal del gas de entrada se ajustaron para lograr una velocidad espacial horaria de gas de 6800 ml de gas por ml de catalizador por hora. La presión del gas de entrada fue 14500 kPa.

35

La mezcla de gas pasada a través del lecho de catalizador (en una operación de un solo paso) durante el experimento de ensayo completo (incluyendo la puesta en marcha) consistía en 25% de etileno, 7,0% de oxígeno, 5% de dióxido de carbono, 63% de nitrógeno y 2,0 a 6,0 ppmv de cloruro de etilo.

40 La temperatura inicial del reactor (medio térmico) fue 180°C. La temperatura se elevó en pendiente a una velocidad de 10°C por hora desde 180°C a 225°C, y luego se ajustó de modo que se lograra un nivel constante de óxido de etileno de 1,5% en volumen en la corriente de gas de salida. Los datos de rendimiento a este nivel de conversión se obtuvieron usualmente cuando el catalizador había estado en corriente durante un total de por lo menos 1-2 días. Debido a ligeras diferencias en la composición del gas de alimentación, los caudales de gas y la calibración de los instrumentos analíticos usados para determinar las composiciones del gas de alimentación y producto, la selectividad y actividad medidas de un catalizador dado pueden variar ligeramente de una operación de ensayo a la siguiente.

45

Se midieron los valores iniciales de rendimiento para la selectividad a 1,5% de óxido de etileno y se recogen en la Tabla II.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

TABLA II. Características de prestaciones de los catalizadores

Ejemplo	Soporte	Condición de pre-impregnación	Adición de base	"pH medido" de la disolución de impregnación	Selectividad (%)	Temperatura (°C)
1a	A	Lavado con agua	Ninguna	11,2	82,7	229
2a	A	Sin lavado	Ninguna	11,2	81,3	237
3	A	Lavado con agua	TEAH	13,7	82,7	225
4	A	Lavado con agua	TEAH	13,2	89,4	245
5		Lavado con TEAH + Lavado con agua	TEAH	13,6	82,7	222
6	A	Lavado con agua	LiNO ₃ + LiOH	12,5	82,7	225
7	A	Lavado con agua	LiOH	13,2	82,7	227
8	A	Sin lavado	LiOH	13,2	82,0	227
9a	A	Lavado con agua	LiOH + CO ₂	12,0	82,8	231
10	A	Lavado con agua	LiOH	13,2	86,2	234
11a	B	Lavado con agua	Ninguna	11,2	82,5	226
12a	B	Sin lavado	Ninguna	11,2	82,0	232
13	B	Lavado con agua	LiOH	13,2	82,9	226
14	B	Sin lavado	LiOH	13,2	83,3	230

ES 2 301 248 T3

Puede verse que se observa una mejora significativa de las propiedades catalíticas de la actividad cuando se disminuye la actividad del ion hidrógeno de la disolución de deposición. Este efecto no es específico para un determinado soporte, como se ilustra en el Ejemplo en el que dos diferentes soportes exhiben mejoras aumentando el “pH medido” de la disolución de impregnación. Esto también es cierto para un soporte drásticamente modificado, como en el Ejemplo 5, en donde el Soporte A ha sido extraído con una disolución fuertemente básica. Adicionalmente, lo inverso también es cierto cuando la disolución es “forzada” a regresar a un pH más ácido, como se observa en el Ejemplo 9a. En estos ejemplos se muestra que un pH más ácido (aumentando la actividad del ion hidrógeno) es perjudicial para el rendimiento de catalizador resultante, pero esta pérdida puede ser invertida rejuveneciendo el pH del sistema. Una mejora aún mayor se observa cuando el soporte se lava antes de depositar el metal catalítico sobre el soporte. También es evidente que el fenómeno del efecto del pH no está restringido a una formulación de catalizador particular, como se ilustra mejor en los Ejemplos 4 y 10, en donde se añade a la disolución de impregnación un dopante mejorador de la selectividad, tal como renio.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para preparar un catalizador adecuado para la epoxidación de olefinas en fase de vapor, que incluye las etapas de:

- seleccionar un soporte que contiene α -alúmina que ha sido sometido a lavado, intercambio iónico, volatilización y sus combinaciones para disminuir la concentración de silicatos ionizables en la superficie del soporte; y

10 - depositar plata y opcionalmente materiales promotores sobre el soporte;

efectuándose la deposición mediante una disolución de impregnación en la que el pH medido de dicha disolución es al menos 12,5.

15 2. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el pH medido de la disolución de impregnación está en el intervalo de 12,5 a 13,7.

3. Un proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el pH medido resulta de la adición a la disolución de impregnación de una base seleccionada de hidróxidos de alquil-amonio, hidróxidos metálicos y sus mezclas.

20 4. Un proceso según la reivindicación 3, en el que la base se selecciona de hidróxido de tetraetil-amonio, hidróxido de litio e hidróxido de cesio.

5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además depositar uno o más promotores seleccionados de azufre, fósforo, boro, flúor, metales del Grupo IA al Grupo VIII, metales de las tierras raras y sus combinaciones.

30 6. Un proceso según la reivindicación 5, **caracterizado** por que el metal del Grupo IA se selecciona de potasio, rubidio, cesio, litio, sodio y sus combinaciones, el metal del Grupo IIA, cuando está presente, se selecciona de magnesio, calcio, estroncio, bario y sus combinaciones, el metal del Grupo VIIB, cuando está presente, es renio y el metal del Grupo VIII, cuando está presente, se selecciona de cobalto, hierro, níquel, rutenio, rodio, paladio y sus combinaciones.

7. Un proceso para la epoxidación catalítica de un alqueno con un gas que contiene oxígeno, que comprende las etapas de:

35 - preparar un catalizador mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y

- poner en contacto el alqueno con un gas que contiene oxígeno que opcionalmente incluye al menos un óxido de nitrógeno, en presencia del catalizador.