

387458

P.- 46.530

P2701 Sp  
RSPH/122

387458

28



**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE B01  
SUBCLASE J

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda,

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR CATALIZADORES,  
QUE CONSTAN ESENCIALMENTE DE TITANIO Y UN SOLIDO SI-  
LICIOSO INORGANICO EN FORMA QUIMICAMENTE COMBINADA"

(Clase Internacional B01j)

22.1.71

387458

28 E



Recientemente se ha comprobado que los catalizadores que constan esencialmente de titanio y un sólido silíceo inorgánico en forma químicamente combinada son útiles para catalizar la reacción de hidroperóxidos orgánicos con olefinas para producir compuestos de oxirano (Publicación anterior de los autores, Nº 378.130).

Hay disponibles en general una variedad de técnicas para preparar compuestos adecuados de titanio-sólido silíceo inorgánico. En uno de los métodos, una mezcla íntima de sólido silíceo y dióxido de titanio sólido se calcina a temperaturas de aproximadamente 500°C o mayores, para dar un producto adecuado como catalizador de epoxidación. Otro método es impregnar un sólido silíceo inorgánico con una disolución acuosa de una sal de titanio, tal como por ejemplo  $Cl_4Ti$ , y después hidrolizar, secar y calcinar en una atmósfera no reductora para formar un compuesto de sílice-dióxido de titanio.

Se ha comprobado ahora que se obtiene un catalizador perfeccionado de sílice-óxido de titanio, particularmente adecuado para su empleo en la epoxidación en fase líquida de olefinas con hidroperóxidos orgánicos, por medio del procedimiento de la invención, que se caracteriza por impregnar un sólido silíceo inorgánico con una disolución sustancialmente no acuosa de un compuesto de titanio en un hidrocarburo no básico, esencialmente inerte, y sustituido por oxígeno, como disolvente; eliminar el disolvente del sólido silíceo impregnado, y después calcinar el sólido silíceo impregnado.

Son disolventes adecuados los hidrocarburos oxa- y/u oxo-sustituídos que son líquidos en condiciones

387458

28



5

ambientales, y que comprenden en general de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Disolventes adecuados de este tipo incluyen alcoholes, cetonas, éteres (acíclicos y cíclicos) y ésteres. Pueden citarse, por ejemplo, los hidrocarburos sustituidos por hidroxilo, tales como metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol, isopropanol, n-butanol y octanol; los hidrocarburos oxo-sustituidos, tales como dimetilcetona, metil-etil-cetona y metil-isobutil-cetona; los éteres de hidrocarburos, tales como éter diisobutílico y tetrahidrofurano; y los ésteres de hidrocarburos, tales como acetato de metilo, acetato de butilo y propionato de butilo.

10

15

Los hidrocarburos hidroxil- u oxo-sustituidos de desde 1 a 8 átomos de carbono son disolventes preferidos. Los alcoholes monofuncionales de desde 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, pentanol y hexanol son aún más preferidos.

20

25

Son compuestos de titanio adecuados, por ejemplo, las sales solubles de titanio de ácidos orgánicos e inorgánicos, y los ésteres de titanato. Cuando se usan alcoholes y cetonas como disolventes, las fuentes de titanio preferidas son el tetracloruro de titanio y los ésteres inferiores de titanato. Las disoluciones de impregnación particularmente preferidas comprenden disoluciones, en alcoholes de desde 1 a 6 átomos de carbono, de tetracloruro de titanio y tetraalcanolatos de titanio, con desde 1 a 6 átomos de carbono por grupo de alcohol, y que tienen concentraciones de titanio de desde aproximadamente 0,01 moles/litro a aproximadamente 1,0 moles/litro. Las concentraciones del compuesto de titanio en la disolución de im-

30

22.1.71

387458

28 ENE



5      pregnación y la cantidad de disolución usada, han de ajustarse en general para dar un contenido de titanio en los catalizadores finales de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10% en peso, calculado en forma de titanio y con respecto al peso de sólido silíceo inorgánico. Pueden usarse impregnaciones múltiples, con o sin secado y/o calcinación, para conseguir el contenido de titanio y la actividad deseados.

10      En ciertas modificaciones es deseable incluir cantidades menores de activador de catalizador en los catalizadores de epoxidación de sílice-óxido de titanio. Son activadores del catalizador adecuados los metales alcalinos, por ej. litio, sodio, potasio y rubidio, y los metales alcalinotérreos, por ej. magnesio, calcio, 15      estroncio y bario. Estos materiales se añaden adecuadamente a la disolución de impregnación en forma soluble. Generalmente es adecuado añadir hasta 5% en peso (en forma de metal) de activadores del catalizador al catalizador de la invención, y se prefiere añadir desde aproximadamente 20      0,25 hasta 1,0% en peso de activadores, tales como sodio, potasio, calcio, o magnesio.

25      Igualmente, pueden incorporarse en la disolución de impregnación, en su forma soluble, cantidades menores de sustancias que no interfieren, y sustancias conocidas como catalizadores de la epoxidación de olefinas con hidroperóxidos en sistemas homogéneos, para su deposición sobre el sólido silíceo inorgánico. Aunque no todos los materiales efectivos como catalizadores en sistemas homogéneos son catalizadores efectivos para esta reacción en sistemas heterogéneos, en general no son perjudiciales en pequeñas proporciones.

30  
22.1.71

387458

28 ENE



5 Después de la impregnación, se extrae al menos una parte del disolvente absorbido, y cualquier exceso de disolución de impregnación. Esta extracción de disolvente puede comprender operaciones tales como decantación, filtración, centrifugación, evacuación (vacío), secado y similares. En la operación de eliminación del disolvente es deseable controlar las condiciones para eliminar al menos el 80%, y preferiblemente al menos el 95%, del disolvente orgánico líquido de impregnación del sólido sílice impregnado. Esta eliminación del disolvente facilita la recuperación de una mayor parte del disolvente orgánico, disminuye notablemente cualquier posibilidad de ignición durante la calcinación, y evita el debilitamiento de la resistencia física del catalizador por evaporación rápida en la microestructura del catalizador de una cantidad demasiado grande de disolvente volátil, durante la calcinación a alta temperatura que sigue. La decantación seguida de un secado a una temperatura de desde 25°C a 200°C es un método aceptable de eliminación del disolvente.

20 Después de la eliminación del disolvente, la composición de catalizador es sometida a una calcinación, es decir calentamiento en una atmósfera de un gas no reductor, por ej. nitrógeno, argón o monóxido de carbono, o en un gas que contiene oxígeno, por ej. aire. Una de las funciones de la calcinación es convertir el titanio, de su forma depositada, es decir halogenuro o alcanolatos, etc., en óxido combinado insoluble. Los activadores del catalizador u otras sustancias también son convertidos en óxidos combinados insolubles. Otra función que realiza la calcinación es activar el catalizador. Son satisfactorias

22.1.71

387458

28 ENERO



5 las temperaturas de calcinación de desde 400°C a 900°C,  
siendo preferidas las temperaturas de desde 600°C a 800°C.  
Los tiempos típicos de calcinación son desde 1 hora hasta  
18 horas. La temperatura óptima depende, al menos en parte,  
de si hay o no presentes ciertos activadores en el cata-  
lizador. Por ejemplo, cuando hay sodio presente, se pre-  
fieren temperaturas inferiores, por ej. de aproximadamente  
650°C.

10 Se cree que la razón por la que el catali-  
zador de sílice-óxido de titanio producido por el procedi-  
miento con disolvente orgánico según la invención tiene  
mejores propiedades, en comparación con catalizadores si-  
milares preparados por otros métodos, es que tiene un con-  
tenido de dióxido de titanio más uniforme, no aglomerado.

15 Los sólidos silíceos inorgánicos adecuados  
contienen al menos 50% en peso de sílice, y preferible-  
mente al menos 75% en peso de sílice. Los sólidos silíceos  
inorgánicos adecuados se caracterizan además por tener un  
área superficial específica relativamente grande, y gene-  
ralmente un área superficial específica de al menos 1 m<sup>2</sup>/g.  
20 Preferiblemente, el área superficial específica media es  
desde 25 m<sup>2</sup>/g a 800 m<sup>2</sup>/g.

Es adecuada, por ejemplo, la sílice porosa  
sintética en una forma relativamente densa, de estructura  
25 muy empaquetada, que consta de partículas de sílice amorfa  
floculadas o unidas entre sí, tales como el gel de síli-  
ce y la sílice precipitada.

También son adecuados los polvos de sílice  
sintética que constan de partículas de sílice amorfa flo-  
culadas en agregados de estructura abierta, con poca cohe-  
30



sión y que se desintegran fácilmente, tales como las sílices de condensación producidas comercialmente y vendidas por varias compañías, tales como por la Cabot Corporation como "Cab-O-Sil" y por Degussa como "Aerosil".

5

Otra clase de sólidos síliceos inorgánicos adecuados son los óxidos refractarios, tales como los geles de sílice-alúmina, sílice-óxido de magnesio, y de sílice-alúmina-óxido de magnesio.

10

Otros sólidos síliceos inorgánicos adecuados son los silicatos minerales cristalinos naturales, tales como la serpentina (silicato de magnesio hidratado), hectorita (silicato de litio y magnesio), flogopita (silicato de potasio, magnesio y aluminio) y vermiculita (silicato de magnesio hidratado).

15

Se prefieren los sólidos síliceos inorgánicos sintéticos, particularmente los que constan esencialmente de sílice pura, por ej. al menos 90% de sílice, y preferiblemente al menos 99% de sílice.

20

Los catalizadores sólidos de sílice/óxido de titanio preparados según la invención son especialmente adecuados para su empleo como catalizadores esencialmente insolubles en procedimientos en fase líquida para la epoxidación de hidrocarburos olefínicamente insaturados por reacción con hidroperóxidos de hidrocarburos.

25

Como reaccionante olefínico en esta reacción puede emplearse cualquier hidrocarburo que tenga al menos un doble enlace carbono-carbono olefínico, y en general desde 2 a 30 átomos de carbono, pero preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono.

30

Los reaccionantes olefínicos especialmente

22.1.71

387458

285  
28



5 preferidos son los alquenos acíclicos de desde 3 a 10 átomos de carbono, tales como el propileno, butileno, isobutileno, hexeno-3, octeno-1 y deceno-1. Los hidroperóxidos de hidrocarburos preferidos son los hidroperóxidos secundarios y terciarios de hasta 15 átomos de carbono, especialmente los hidroperóxidos de alcohol terciario, por  
10 ej. hidroperóxido de butilo terciario e hidroperóxido de amilo terciario, y los hidroperóxidos de aralcohol en los que el grupo de hidroperóxido está sobre un átomo de carbono unido directamente a un anillo aromático, por ej. el hidroperóxido de alfa-metilbencilo.

15 En este procedimiento de epoxidación es adecuado emplear una proporción molar de reaccionante olefínico a hidroperóxido mayor de 1:1, prefiriéndose las proporciones de desde 2:1 a 20:1.

20 La reacción de epoxidación se efectúa en fase líquida en disolventes o diluyentes que son líquidos a la temperatura y presión de reacción, y son sustancialmente inertes para los reaccionantes y sus productos. Se efectua a temperaturas y presiones moderadas. Las temperaturas de reacción adecuadas varían desde 0°C a 200°C, y preferiblemente de 25°C a 150°C. La reacción se efectúa a presión atmosférica o superior. La presión exacta no es crítica, siempre que la mezcla se mantenga sustancialmente en una fase no gaseosa. Las presiones típicas varían  
25 de 1 atmósfera a 100 atmósferas.

La invención será descrita a continuación con referencia a los ejemplos siguientes.

EJEMPLO I

30

A. Una muestra de 200 g. de gel de sílice

387458

28 EN



5 comercial, con un área superficial de 340 m<sup>2</sup>/g. y un volumen de poros de 1,15 cc/g (gel de sílice de calidad 59 de Davison), se puso en contacto con una disolución de 8 g. de Cl<sub>4</sub>Ti en 300 ml. de etanol absoluto. El gel de sílice impregnado fué secado en un evaporador giratorio para eliminar el etanol, y después calcinado a una temperatura de 800°C durante dos horas. El análisis del producto resultante de sílice-óxido de titanio dió 1% en peso de titanio.

10 B. La epoxidación de octeno-1 con hidropéroxido de etilbenceno se efectuó en un reactor de vidrio de 100 ml. equipado con un agitador y un condensador de reflujo, empleando como catalizador este producto de sílice-óxido de titanio. Una muestra de 1 g. de sílice-óxido de titanio se puso en contacto con 17 g. de octeno-1 y 28,6 g. de una disolución al 12% en peso de hidropéroxido de etilbenceno (EBHP) en etilbenceno (proporción molar de olefina a EBHP = 6:1), durante 1 hora a 100°C. El 82,5% del hidropéroxido fué convertido, con una selectividad para el epóxido de 87,6%.

20 C. Se efectuó la epoxidación de propileno con hidropéroxido de etilbenceno, en un dispositivo tubular de reacción de lecho fijo de 13 mm. de diámetro y 75 cm. de largo, relleno con el catalizador de sílice-óxido de titanio de la parte A de este ejemplo.

25 Una mezcla de reacción que constaba de 4 moles de propileno por mol de hidropéroxido de etilbenceno en etilbenceno fue alimentada continuamente al dispositivo de reacción, para dar un tiempo de permanencia de aproximadamente 30 minutos. El dispositivo de reacción fue mante-

387458

28 EN



nido a la temperatura indicada y una presión de 43 kg/cm<sup>2</sup>. Las condiciones de reacción y los análisis de la mezcla de producto pasados los tiempos indicados de reacción se dan en la Tabla I.

5

TABLA I

	Horas acumuladas	Temp. °C	Conversión de hidróperóxido, %	Selectividad para óxido de propileno, %
10	50	70	84	89
	73	90	99	80-81
	143	80	89	87
	196	90	96	82-85

EJEMPLO II

15

A. Una muestra de 0,1 g. de magnesio metálico fué convertido en nitrato de magnesio. El nitrato de magnesio se disolvió en 75 ml. de etanol absoluto, y esta disolución se puso en contacto con una muestra de 20 g. de gel de sílice comercial de calidad 59 de Davison. Se eliminó el etanol en un evaporador giratorio, y el sólido resultante de nitrato de magnesio-sílice fué calcinado durante 2 horas a 800°C. Este material fué puesto en contacto después con una disolución de 0,778 g. de Cl<sub>4</sub>Ti en 100 ml. de etanol absoluto, se secó para eliminar al menos el 95% del etanol, y se calcinó de nuevo a 25 800°C durante 2 horas. El análisis del producto resultante de sílice-óxido de titanio activado con magnesio dió un 0,4% en peso de magnesio y 0,96% en peso de titanio.

30

B. En un experimento comparativo, una muestra de 60 g. de gel de sílice comercial, que tenía un área

387458

23



superficial de  $340 \text{ m}^2/\text{g}$ . y un volumen de poros de  $1,17 \text{ cc/g}$ . (sílice de calidad 59 de Davison), fué puesta en contacto con una disolución acuosa de  $5,19 \text{ g}$ . de tetracloruro de titanio en  $68 \text{ ml}$ . de ácido nítrico  $4\text{N}$  y  $4 \text{ ml}$ . de peróxido de hidrógeno al  $50\%$  en peso. El gel de sílice impregnado fué secado a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , y después calcinado a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El análisis del producto resultante de sílice-óxido de titanio dió  $2,18\%$  en peso de titanio.

C. Unas muestras (de  $1 \text{ g}$ ) de los productos de óxido de titanio-sílice preparadas en las partes A y B de este ejemplo, se pusieron en contacto con  $36,5 \text{ g}$ . de 1-octeno y  $4,5 \text{ g}$ . de hidroperóxido de terc-butilo, en el reactor de vidrio de  $100 \text{ ml}$ . citado en el Ejemplo I. Los resultados y las condiciones de estas epoxidaciones se dan en la Tabla II.

TABLA II

Catalizador	Tiempo de reacción, horas	Temp., $^\circ\text{C}$	Conversión de hidroperóxido, %	Selectividad para epóxido, %
0,96% peso de Ti y 0,4% de Mg sobre $\text{SiO}_2$ (disolvente etanol)	3/4	108 $^\circ$	86,7	99,3
2,2% peso de Ti sobre $\text{SiO}_2$ (disolvente $\text{H}_2\text{O}$ )	1	107 $^\circ$	62,2	86

D. Con fines de comparación, se efectuó la epoxidación de propileno con hidroperóxido de etilbenceno, en el dispositivo tubular de reacción de lecho fijo, de  $13 \text{ mm}$ . de diámetro, del Ejemplo IC relleno con el cata-

387450

23



5 lizador de óxido de titanio-sílice preparado con disolven-  
 te de agua de la parte B del presente ejemplo. Una mezcla  
 de reacción que constaba de 6 moles de propileno por mol  
 de hidroperóxido de etilbenceno fué introducida continua-  
 mente en el dispositivo de reacción, mantenido a la tem-  
 peratura que se indica y una presión de 43 kg/cm<sup>2</sup>, duran-  
 te un tiempo de permanencia de aproximadamente 24 minutos.  
 Las condiciones de reacción, y el análisis de la mezcla  
 de producto pasado el tiempo de reacción indicado se dan  
 10 en la Tabla III.

TABLA III

Horas acu- muladas	Temp., °C	Conversión de hi- droperóxido, %	Selectividad para óxido de propile- no. %
44	100	76,8	84,0
15 83	110	89,0	85,0
310	110	85,2	83,0
379	114	87,6	86,5

EJEMPLO III

20 A. Dos muestras de 200 g. de un gel de sí-  
 lize comercial con un área superficial específica de 340  
 m<sup>2</sup>/g. y un volumen de poros de 1,15 cc/g. (sílice de Da-  
 vison de calidad 59) fueron puestas en contacto con di-  
 soluciones de 11,2 g. de (C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>4</sub>Ti en 300 cc. de isopro-  
 25 panol anhidro. A una muestra del gel de sílice se añadió  
 0,5% en peso de calcio. Los geles de sílice impregnados  
 se secaron en un evaporador giratorio para extraer al me-  
 nos el 95% del disolvente de isopropanol, y después se  
 30 calcinaron a una temperatura de 800°C durante dos horas.

387458

28 FIVE 1971



El análisis de los productos resultantes de sílice-óxido de titanio dió 1% en peso de titanio.

5 B. Muestras de un gramo de estos dos productos de sílice-óxido de titanio se pusieron en contacto con 28,6 g. de hidroperóxido de etilbenceno al 12% y 17 g. de octeno-1 (proporción molar de olefina:EBHP = 6:1), a 100°C y durante una hora. Los resultados se dan en la Tabla IV.

TABLA IV

10

<u>Catalizador</u>	<u>Conversión de hidroperóxido, %</u>	<u>Selectividad para el epóxido, %</u>
Ti sobre SiO <sub>2</sub>	70,1	81,3
Ti y Ca sobre SiO <sub>2</sub>	79,7	83,6

EJEMPLO IV

15

A. Una muestra de 200 g. de gel de sílice comercial, con un área superficial específica de 340 m<sup>2</sup>/g. y un volumen de poros de 1,15 cc/g. (gel de sílice de calidad 59 de Davison), fue puesta en contacto con una disolución de 8 g. de Cl<sub>4</sub>Ti en 300 ml. de metanol absoluto. El gel de sílice impregnado fue secado en un evaporador giratorio para extraer el metanol, y después calcinado a una temperatura de 800°C durante dos horas. El análisis del producto resultante de sílice-óxido de titanio dió 1% en peso de titanio.

25

B. Una muestra de 200 g. de gel de sílice comercial como la usada en A fue puesta en contacto con una disolución de tetracloruro de titanio (3 g. de Cl<sub>4</sub>Ti en 300 ml. de acetona anhidra). El gel de sílice impregnado fue secado en un evaporador giratorio para eliminar el disolvente de acetona, y después fue calcinado a una tempe-

30

22.1.71

387458

28 E



ratura de 800°C durante dos horas. El análisis del producto resultante de sílice-óxido de titanio dió 1% en peso de titanio.

5 C. Se efectuó la epoxidación de octeno-1 con hidroperóxido de etilbenceno en un reactor de vidrio de 100 ml. equipado con un agitador y un condensador de reflujo, empleando como catalizador los productos de sílice-óxido de titanio preparados en las partes A y B. Muestras de un gramo de estos productos de sílice-óxido de titanio se pusieron en contacto con 17 g. de octeno-1 y 28,6 g. de una disolución al 12% en peso de EBHP en etilbenceno (proporción molar de olefina a EBHP = 6:1), durante una hora a 100°C. El 75,3% del hidroperóxido fue convertido, con una selectividad para el epóxido de 87%  
10 con el catalizador preparado con metanol como disolvente. Con el catalizador preparado con acetona como disolvente, el 70,6% del hidroperóxido fue convertido, con una selectividad para el epóxido de 89,5%  
15

EJEMPLO V

20 A. Una muestra de 300 g. de gel de sílice comercial, con una superficie específica de 340 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 1,15 cc/g (gel de sílice Davison de calidad 59), fué puesta en contacto con una disolución de 12 g. de tetracloruro de titanio y 16,1 g. de nitrato de calcio hexahidrato en 400 ml. de metanol absoluto. El gel de sílice impregnado fue secado en un evaporador giratorio para eliminar al menos el 95% del disolvente de metanol, y después fue calcinado a una temperatura de 800°C durante dos horas. El análisis del producto resultante de sílice-óxido de titanio-calcio dió 1% en peso de titanio y 0,5%  
25  
30



en peso de calcio.

5 B. Se efectuó la epoxidación de octeno-1 con hidroperóxido de etilbenceno en un reactor de vidrio de 100 ml. equipado con un agitador y un condensador de reflujo, empleando como catalizador este producto de sílice-óxido de titanio. Una muestra de 1 g. de sílice-óxido de titanio activados con calcio se puso en contacto con 17 g. de octeno-1 y 28,6 g. de una disolución al 12% en peso de EBHP en etilbenceno (proporción molar de olefina a EBHP = 6:1) durante 1 hora y a 100°C. Se convirtió el 81,8% del hidroperóxido, con una selectividad para epóxido de 87,0%.

15 C. Se preparó un material de sílice-óxido de titanio activado por calcio en disolución en metanol, por el método y con los materiales de alimentación de la parte A de este ejemplo. El análisis del producto resultante de sílice-óxido de titanio-calcio dió 1% en peso de titanio y 0,3% en peso de calcio.

20 D. Se efectuó la epoxidación de propileno con hidroperóxido de etilbenceno en un dispositivo tubular de reacción, de lecho fijo, de 13 mm. de diámetro y 75 cm. de largo, relleno con el catalizador de sílice-óxido de titanio, modificado con calcio, de la parte C de este ejemplo. Una mezcla de reacción que constaba de 6 moles de propileno por mol de hidroperóxido de etilbenceno fué suministrada continuamente al dispositivo de reacción, para dar un tiempo de permanencia de aproximadamente 30 minutos. El dispositivo de reacción se mantuvo a la temperatura que se indica y una presión de 4,3 kg/cm<sup>2</sup>. Las condiciones de reacción y los análisis de la mezcla de producto pasados

387458

28



los tiempos de reacción indicados se dan en la Tabla V.

TABLA V

	Temp., °C	Horas sobre el catalizador	Conversión %	Selectividad %
5	90	170	96,2	89,2
	90	215	94,9	91,6
	97	400	97	88
	103	500	98,0	87
10	110	563	99,6	86,2

EJEMPLO VI

15 A. Seis muestras de 50 g. de gel de sílice comercial (sílice calidad 59 de Davison) se pusieron en contacto con disoluciones, en metanol absoluto, de tetracloruro de titanio y proporciones variables de nitrato de magnesio hexahidrato (1,95 g. de  $\text{Cl}_4\text{Ti}$ , y o bien 2,6 g. ó 1,3 g. de  $(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 80 ml. de metanol). Los geles de

20 sílice impregnados fueron secados en un evaporador giratorio para eliminar al menos el 95% del disolvente de metanol, y después calcinados durante 2 horas a una temperatura de 500°C, 650°C ó 800°C. Los seis productos de sílice-óxido de titanio activados con magnesio eran como

25 sigue:

387458

28 ENE 1954



Producto	% en peso Ti	% en peso Mg	Temp. de calcinación, °C
A	1	0,5	500
B	1	0,5	650
C	1	0,5	800
D	1	0,25	500
E	1	0,25	650
F	1	0,25	800

10

B. Se prepararon cinco productos de sílice-óxido de titanio activados con sodio, usando el método de la parte A de este ejemplo. La fuente de sodio era nitrato de sodio. Se variaron el tiempo y la temperatura de calcinación. Los cinco productos modificados con sodio eran los siguientes:

15

Producto	% en peso de Ti	% en peso de Na	Calcinación	
			Temp., °C	Tiempo, h.
G	1	0,25	500	2
H	1	0,25	650	2
I	1	0,25	800	2
J	1	0,25	800	12
K	1	0,5	650	2

20

25

C. Se prepararon cinco productos de sílice-óxido de titanio activados con potasio empleando el método de la parte A de este ejemplo. La fuente de potasio era yoduro de potasio. El tiempo de calcinación fue de 2 horas. Se varió la temperatura de calcinación. Los cinco productos modificados con potasio eran los siguientes:

30

22.1.71

387458 28 ENE.



Producto	% en peso de Ti	% en peso de K	Temp. de calcina- ción, °C.
L	1	0,5	500
M	1	0,5	650
N	1	0,5	800
O	1	0,25	650
P	1	0,25	800

10 D. Cuatro muestras de 50 g. de gel de sílice comercial (sílice de calidad 59 Davison) fueron puestas en contacto con disoluciones en etanol absoluto de tetracloruro de titanio. Se varió la proporción de tetracloruro de titanio en las disoluciones. Los geles de sílice impregnados fueron secados en un evaporador giratorio para eliminar el etanol, y después calcinados durante 2 horas a una temperatura de, o bien 500°C ó 800°C. Los cuatro productos de sílice-óxido de titanio eran los siguientes:

Producto	% en peso de Ti	Temp. de calcinación, °C
20 Q	1	500
R	1	800
S	2	500
T	2	800

25 E. Se repitió la preparación de los cuatro productos de la parte D de este ejemplo, con una variación: se añadió nitrato de calcio a la disolución de impregnación. Los cuatro productos de sílice-óxido de titanio activados con calcio eran los siguientes:

22.1.71

387458

28 ENE 54



Producto	% en peso de Ti	% en peso de Ca	Temp. de calcina ción, °C
U	1	0,5	500
V	1	0,5	800
W	2	0,5	500
X	2	0,5	800

10

F. Los productos de sílice-óxido de titanio preparados en las partes A a E de este ejemplo se emplearon como catalizadores para la epoxidación de octeno-1 con hidroperóxido de etilbenceno en un reactor de vidrio de 100 ml., equipado con un agitador y un condensador de reflujo.

15

20

Muestras de 1 g. de catalizador de sílice-óxido de titanio se pusieron en contacto con 17 g. de octeno-1 y 28,6 g. de una disolución de 12% en peso de EBHP en etilbenceno (proporción molar de olefina a EBHP = 6:1) durante 1 horas y a 100°C. Los resultados de estas epoxidaciones, dados en la Tabla VI, muestran que la temperatura óptima para la calcinación dependen de los activadores añadidos al catalizador.

22.1.71

387458

28



TABLA VI

	Catalizador	Conversión, %	Selectividad para el epóxido, %
	A	47	91
5	B	41	92
	C	58	91
	D	45	88
	E	44	91
	F	67	91
10	G	58	89
	H	90	89
	I	79	87
	J	42	82
	K	73	93
15	L	71	80
	M	72	90
	N	90	88
	O	67	89
	P	91	87
20	Q	77	86
	R	87	87
	S	82	82
	T	91	84
	U	53	86
25	V	61	92
	W	64	86
	X	67	91

22.1.71

387458

28 E



EJEMPLO VII

5                    No todas las sales de titanio son solu-  
bles en todos los disolventes hidrocarbonados que contie-  
nen oxígeno. Se efectuó un experimento en el que se com-  
probó la solubilidad de cuatro sales de titanio en una  
diversidad de disolventes orgánicos. Los resultados se  
dan en la Tabla VII. La señal "-" indica solubilidad  
menor de 1% en peso; la señal "+" indica solubilidad  
10 mayor de 1% en peso.

387458 23 MAR 1974




TABLA VII

Disolvente	TiCl <sub>4</sub>	(isopropilato) Ti <sub>4</sub>	(n-butilato) Ti <sub>4</sub>	TiCl <sub>3</sub>
Metanol	+	-	+	+
Etanol	+	+	+	-
Isopropanol	+	+	+	-
n-butanol	+	+	+	-
Eter dietílico	-	-	-	-
Dioxano	-	+	+	-
Benceno	+	+	+	-
Acetona	+	-	-	-
Metil-etil-cetona	+	+	+	-
Metil-isobutil-cetona	+	+	+	-

28 ENE 70



Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el día 22 de Enero de 1970, bajo el N<sup>o</sup> 5111, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial..

5

## REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

15

20

25

30

22.1.7.

1.- Un procedimiento perfeccionado para producir catalizadores que constan esencialmente de titanio y un sólido silicioso inorgánico en forma químicamente combinada, que son útiles para catalizar la reacción de hidroperóxidos orgánicos con olefinas para producir compuestos de oxirano, caracterizado por impregnar un sólido silicioso inorgánico con una solución sustancialmente no acuosa de un compuesto de titanio en un hidrocarburo no básico, esencialmente inerte, substituído con oxígeno en calidad de disolvente, eliminar disolvente del sólido silicioso impregnado y calcinar luego el sólido silicioso impregnado.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo substituído por oxígeno es un hidrocarburo hidroxí- u oxo-substituído de desde 1 a 8 átomos de carbono.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el compuesto de titanio es un

387458



halogenuro de titanio o un alcoholato de titanio, y el titanio está presente en la disolución orgánica en una proporción de desde 0,01 moles/litro a 1,0 moles/litro.

5 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución orgánica contiene además al menos un metal alcalino o metal alcalinotérreo.

10 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 80% en peso del disolvente es eliminado del sólido impregnado antes de su calcinación.

15 6.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la calcinación es efectuada a una temperatura en el intervalo de desde 400°C a 900°C.

20 7.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR CATALIZADORES, QUE CONSTAN ESENCIALMENTE DE TITANIO Y UN SÓLIDO SILICIOSO INORGANICO EN FORMA QUIMICAMENTE COMBINADA:

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 MAR 1971

Madrid,

25

P.A.

Alberto de Eizaguirre  
Por Poderes