



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 261 080**

② Número de solicitud: 200500994

⑤ Int. Cl.:

**C07D 301/04** (2006.01)

**C07D 301/10** (2006.01)

**B01J 23/52** (2006.01)

**B01J 21/06** (2006.01)

**B01J 29/74** (2006.01)

**B01J 29/89** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **19.04.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2006**

Fecha de la concesión: **19.11.2007**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2007**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2007**

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia  
CTT-Edificio I1 y I2, Camino de Vera, s/n  
46022 Valencia, ES  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑱ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino y  
Domine, Marcelo Eduardo**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento y catalizadores para la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de oxígeno.**

㉑ Resumen:

Procedimiento y catalizadores para la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de oxígeno.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la epoxidación de un compuesto olefínico, caracterizado porque comprende realizar una reacción de oxidación de al menos un compuesto olefínico que contiene uno o más dobles enlaces C=C, con oxígeno, en presencia de uno o más agentes iniciadores de la reacción, al menos un catalizador, que comprende al menos un metal seleccionado entre metal noble, un metal de transición y mezclas de ellos, y al menos un hidrocarburo seleccionado entre uno o más alcanos ramificados, uno o más hidrocarburos cíclicos o alquil-cíclicos, uno o más compuestos aromáticos o alquil-aromáticos, y mezclas de ellos.

ES 2 261 080 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y catalizadores para la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de oxígeno.

5 **Campo de la técnica**

Oxidación, Catálisis heterogénea, Petroquímica.

**Antecedentes**

10 Desde hace muchos años, la epoxidación de compuestos olefínicos ha atraído considerablemente la atención de los investigadores debido a la versatilidad de los epóxidos como intermedios en síntesis orgánica [K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, 89, 431, 1989]. Son especialmente relevantes a nivel industrial los derivados oxigenados de olefinas de bajo peso molecular (etileno, propileno, butileno) para la obtención de glicoles, poliglicoles y poliéteres, de uso generalizado en  
15 las industrias de detergentes, polímeros, resinas, barnices y pinturas, entre muchas otras [“*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*”, Vol. 9, 4a Ed., J. Wiley & Sons, NY, 1994, p. 915].

Las dos principales rutas comerciales de obtención de epóxidos de bajo peso molecular (por ej.: óxido de propileno, PO) son los procesos que utilizan clorohidrina e hidroperóxidos, ambos en fase líquida. El proceso de la clorohidrina  
20 causa serios problemas de corrosión en los reactores y contaminación ambiental, además de llevarse a cabo en condiciones de alta peligrosidad, por lo que ha sido reemplazado paulatinamente por el uso de hidroperóxidos u otras rutas alternativas de epoxidación.

Existen varios procesos alternativos de producción de epóxidos de bajo peso molecular basados en la utilización de hidroperóxidos. Así, el proceso Halcon-ARCO [J. P. Schmidt (Oxirane Corp.), *US Pat* 3,988, 353, 1976] utiliza un catalizador de Mo en fase homogénea y como oxidante hidroperóxido de etilbenceno. Las conversiones de propileno alcanzadas son del 84% a los 75 minutos, con la desventaja de incluir numerosos pasos para la separación final del catalizador de la mezcla de reacción. Con el fin de evitar las etapas de separación, la compañía Shell Oil desarrolló un catalizador heterogéneo de sílice-titania, especialmente activo en la epoxidación de olefinas con hidroperóxido de  
30 etilbenceno [H. P. Wulff *et al.* (Shell Oil Co.), *GB Pat* 1, 249,079, 1971]. Desde hace más de una década, los numerosos trabajos de investigación desarrollados por grupos universitarios y empresas han llevado a la obtención de distintos métodos de preparación de materiales sílice-titania, que han mejorado la eficiencia de estos catalizadores en el proceso de epoxidación de olefinas [A. Baiker *et al.*, *J. Catal.*, 153, 177, 1995; y *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 42(1-2), 213, 2000].

Por otro lado, la tecnología de ENICHEM basada en la utilización de un catalizador sólido del tipo titano-silicato, TS-1, y peróxido de Hidrógeno como oxidante en fase líquida, permite obtener elevadas conversiones y selectividades a los epóxidos [M. Taramaso *et al.* (SNAM Progetti), *US Pat* 4,410,501, 1983; M. G. Clerici *et al.* (ENICHEM Sintesi S.p.A.), *US Pat* 4,824,976, 1989]. Los resultados son aún mejores cuando el titano-silicato (TS-1) es modificado en una etapa posterior a la síntesis, alcanzando selectividades al epóxido (PO) del 97% con conversiones del oxidante del  
40 90%, [M. G. Clerici *et al.* *J. Catal.*, 129, 159, 1991].

A los anteriores catalizadores se han unido los nuevos tamices moleculares micro y mesoporosos conteniendo Ti. Así, mientras tamices microporosos como la Ti-Beta [A. Corma *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589, 1992; y *J. Catal.*, 145, 151, 1994] son capaces de epoxidar eficientemente olefinas utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los materiales mesoporosos del tipo Ti-MCM-41 [A. Corma *et al.*, WO 9429022 A1, 1994] y Ti-MCM-48 [A. Corma *et al.*, WO 004460 A1, 2000], entre otros, permiten oxidar una variada gama de moléculas olefínicas utilizando hidroperóxidos orgánicos como oxidantes [A. Corma *et al.*, WO-2000054880 A1, 2000].

Se han propuesto otros métodos alternativos a los ya existentes para la síntesis de epóxidos de olefinas. Uno de ellos consiste en la reacción de epoxidación de olefinas en fase gaseosa con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado *in situ* a partir de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sobre catalizadores sólidos que contienen distintos metales nobles. Así por ejemplo, catalizadores del tipo Pd-Pt/TS-1 han demostrado ser activos y selectivos en la epoxidación de propileno en fase gaseosa [M. Clerici *et al.*, *Catal. Today*, 41, 14, 1998; R. Meiers *et al.*, *Catal. Lett.*, 59, 161, 1999; y *J. Catal.*, 176, 376, 1998], aunque los rendimientos a epóxido alcanzados se acercan al 5%.

Además, el dopado de los materiales del tipo sílice-titania, así como de distintos óxidos de metales de transición con partículas de metales nobles (por ejemplo, Au, Pd, Pt) ha permitido generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el propio medio de reacción partiendo de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, con la consecuente obtención del epóxido de forma limpia y eficiente [M. Haruta and Cowork., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 110, 965, 1997; y *J. Catal.*, 186(1), 228, 1999]. De todos ellos, los materiales basados en Au y Titanio dan los mejores resultados, con selectividades al epóxido ≈99%, aunque en todos los casos las conversiones de olefina obtenidas no superan el 2%, siendo la fuerte desactivación del catalizador un grave inconveniente [J. A. Moulijn and cowork., *Catal. Today*, 72, 59, 2002], así como la necesidad de trabajar en condiciones de mezcla H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> cercana a los límites de explosión, para alcanzar los mejores rendimientos.

Un proceso ideal para la obtención de epóxidos de manera limpia y eficiente consistiría en la oxidación directa y selectiva de la olefina con oxígeno molecular en fase gaseosa. Si bien la oxidación directa de etileno con O<sub>2</sub> se conoce desde fines del siglo XIX, no fue hasta 1930 que se utilizó un catalizador de plata activo y selectivo para el proceso [T. E. Lefort, *US*-1,998,878, 1935], que actualmente continúa dominando el mercado de producción del óxido de etileno.

## ES 2 261 080 B1

Sin embargo, y a pesar de los esfuerzos realizados en la epoxidación de otras mono-olefinas de bajo peso molecular con O<sub>2</sub> (por ej. PO), los rendimientos a epóxido suelen ser muy bajos [M. Clerici *et al.*, *J. Catal.*, 129, 159, 1991]. Además de los catalizadores antes mencionados, otros catalizadores basados en: Ag soportada sobre óxidos mixtos [J. Q. Lu *et al.*, *Appl. Catal. A: Gral.*, 237(1-2), 11, 2002], tamices moleculares modificados conteniendo Ti [K. Murata *et al.*, *Chem. Commun.*, 1356, 2001] y Cu soportado sobre óxidos mixtos [J. Lu *et al.*, *J. Catal.*, 211, 552, 2002], han sido estudiados en la epoxidación directa de olefinas con O<sub>2</sub> con muy pobres resultados.

También se han publicado otros tipos de catalizadores para este proceso, tales como: Au-Ti/SiO<sub>2</sub> [T. Hayashi *et al.* (Nippon Shokubai Co., Ltd.), *EP Pat* 1040860 A2, 2000], Ag-Mo-Na-Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [H. Borchert *et al.* (BASF Aktiengesellschaft), *EP Pat* 1393801 A1, 2004], o combinaciones binarias de Rh con distintos metales de transición (V, Cr, Sn, In, Mo, Sm) soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [T. Miyazaki *et al.*, *Catal. Today*, 81(3), 473, 2003]. Todos ellos muestran muy bajos rendimientos al epóxido deseado.

De todo lo expuesto con anterioridad, parece evidente la necesidad de desarrollar procesos catalíticos alternativos para la producción de epóxidos orgánicos, mediante la oxidación en presencia de O<sub>2</sub>, que sean económica e industrialmente rentables y viables.

### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la epoxidación de compuestos olefínicos, caracterizado porque comprende realizar una reacción de oxidación de al menos un compuesto olefínico que contiene uno o más dobles enlaces C=C, con oxígeno, en presencia de:

- uno o más agentes iniciadores de la reacción, y

- al menos un catalizador, que comprende al menos un metal seleccionado entre uno o más metales nobles, uno o más metales de transición y mezclas de ellos, y

- al menos un hidrocarburo seleccionado entre uno o más alcanos ramificados, uno o más hidrocarburos cíclicos o alquil-cíclicos, uno o más compuestos aromáticos o alquil-aromáticos, y mezclas de ellos.

En esta memoria el término "compuesto olefínico" se refiere a un compuesto orgánico que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono -C=C-, independientemente de que tenga además otros grupos funcionales.

Según una realización cualquiera del procedimiento de la presente invención, los epóxidos orgánicos que se obtienen son preferentemente epóxidos de olefinas terminales, internas, lineales, cíclicas, con ninguna ramificación, con una o más ramificaciones de cadena, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 2 y 24.

Los epóxidos orgánicos que se pueden obtener, pueden responder a la fórmula general:



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Según una realización de la presente invención, los epóxidos orgánicos poseen la fórmula:



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; y n puede variar entre 1 y 12.

Según una realización particular de la presente invención, los epóxidos orgánicos que se obtienen poseen entre 2 y 12 átomos de carbono.

Ejemplos de epóxidos son por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxi-butano, 1,2-epoxi-hexano, 1,2-epoxi-octano, 1,2-epoxi-ciclohexano, 1,2-epoxi-1-metil-ciclohexano, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

Según el procedimiento de la presente invención el compuesto o compuestos olefínicos seleccionados son compuestos orgánicos que poseen uno o más dobles enlaces en su estructura, preferentemente mono-, di- o poli-olefinas. El compuesto olefínico es preferentemente una mono-olefina. Dicha mono-olefina está seleccionada preferentemente entre uno o más olefinas terminales, olefinas internas, olefinas ramificadas, olefinas cíclicas, y combinaciones de las mismas.

## ES 2 261 080 B1

Dicho hidrocarburo puede ser seleccionado entre compuestos que responden a la fórmula



5 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, alquilo ramificado con 1 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; y n puede variar entre 0 y 12.

10 Preferiblemente, el alcano ramificado o hidrocarburo puede ser seleccionado entre *sec*-alcanos, cicloalcanos, alquil-cicloalcanos, aril-cicloalcanos, alquil-aromáticos, o mezclas de ellos. Ejemplos de éstos serían: *sec*-alcanos con 3 o más carbonos, tales como *iso*-butano, 2-metil-pentano, 3-metil-pentano, 2-metil-hexano, 3-metil-hexano, 3-metil-heptano, 4-metil-heptano; cicloalcanos y cicloalcanos sustituidos, tales como ciclohexano, metil-ciclohexano, di-  
15 metil-ciclohexano; y alquil-aromáticos, tales como etil-benceno, *iso*-propil-benceno (cumeno), di-*iso*-propil-benceno, sin ser estos ejemplos limitantes.

20 Según una realización preferente del procedimiento el compuesto olefínico es propileno y el hidrocarburo es un metil-alcano tal como metil-pentano, o mezclas de metil-alcanos.

Según una realización preferente adicional del procedimiento el compuesto olefínico es propileno y el hidrocarburo es etilbenceno.

25 Según una realización preferente adicional del procedimiento el compuesto olefínico es propileno y el hidrocarburo es *iso*-propil-benceno (cumeno).

La reacción se lleva a cabo en presencia de uno o más agentes activadores o iniciadores.

30 El agente iniciador de la reacción puede estar seleccionado entre:

- uno o más nitrilos orgánicos,
- uno o más azo-compuestos,
- 35 - mezclas de uno o más nitrilos orgánicos y uno o más azo-compuestos, y
- uno o más nitrilos orgánicos que comprenden uno grupos azo- en la misma molécula.

40 Los nitrilos orgánicos, preferentemente se usan en combinación con grupos azo- en la misma molécula.

Preferiblemente, y en el caso del uso de compuestos que posean grupos funcionales del tipo nitrilo, preferentemente en combinación con grupos azo- en la misma molécula, los compuestos utilizados responden a la fórmula general:



50 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-cíclico de 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo arilo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido. Preferentemente, el nitrilo orgánico posee un grupo alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo bis-alquil-azo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido; un grupo bis-aril-azo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

55 Como ejemplos no limitantes de nitrilos orgánicos utilizados pueden citarse: aceto-nitrilo, butiro-nitrilo, *iso*-butiro-nitrilo, fenil-nitrilo, y más preferiblemente, azo-butiro-nitrilo, azo-*iso*-butiro-nitrilo, azo-bis-*iso*-butiro-nitrilo, azo-fenil-nitrilo y azo-bis-fenil-nitrilo.

60 Según el procedimiento de la presente invención, el oxígeno puede proceder de una fuente seleccionada entre oxígeno molecular en forma pura, una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y combinaciones de los mismos.

Dicha mezcla gaseosa que comprende oxígeno puede estar seleccionada entre aire, aire enriquecido con oxígeno, ozono enriquecido con oxígeno,  $N_2$  enriquecido con oxígeno, Ar enriquecido con oxígeno y una mezcla que comprende dos o más gases, por ejemplo una mezcla de nitrógeno, argón y oxígeno, sin ser estos ejemplos limitantes. La  
65 cantidad de oxígeno y la fuente seleccionada dependerán del tipo de reactor y de las condiciones de reacción específicas del proceso. La cantidad de oxígeno presente en el medio reactivo estará siempre referida a la cantidad inicial del compuesto olefínico utilizado, y dependerá de la temperatura y presión en el reactor, con el fin de minimizar las reacciones secundarias no deseadas.

## ES 2 261 080 B1

El catalizador según el procedimiento de la presente invención puede estar seleccionado entre:

a) un catalizador metálico "CAT A" que comprende:

- 5 - uno o más metales nobles, o
- uno o más metales de transición, o
- una o más de sus sales o complejos, y
- 10 - combinaciones de los anteriores,

estando dicho "CAT A" soportado, o incluido, en la estructura de un sólido o una matriz inorgánica;

15 b) un catalizador metálico "CAT T" que comprende uno o más metales de transición, sus sales o complejos, incluidos o soportados, en la estructura de un sólido o una matriz inorgánica; y

c) combinaciones de los mismos "CAT A" + "CAT T".

20 En los catalizadores utilizados en el procedimiento descrito, el metal o los metales pueden estar en forma de sales o complejos, tales como complejos de metales nobles o complejos de metales de transición.

Cuando el catalizador es un catalizador metálico "CAT A" éste puede comprender uno o más metales nobles, uno o más metales de transición, o una de sus sales, y está soportado, o incluido, en la estructura de una matriz inorgánica. Dicho metal noble puede estar seleccionado, por ejemplo, entre Au, Pd, Pt, Ag, Re, Rh, y combinaciones de los mismos. Preferentemente dicho metal noble es Au o Au combinado con otro metal. De manera más preferente aún cuando el catalizador es "CAT A" dicho Au, o Au está combinado con otro metal, y está soportado, en forma de nanopartículas de un tamaño comprendido entre 0,5 y 20 nm.

30 En una realización cualquiera del procedimiento, el catalizador puede ser "CAT A", "CAT T" o CAT A + CAT T en el que dicho metal de transición está seleccionado entre uno o más metales de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica. Según realizaciones preferentes dicho metal de transición está seleccionado entre Ti, Zr, Zn, Cu, Co, Mn, Mo, V, Ni, Fe, Al, y combinaciones de los mismos.

35 Cuando el catalizador del procedimiento es "CAT A", dicho catalizador puede estar soportado, o incluido, en la estructura de una matriz inorgánica que puede ser un material amorfo seleccionado entre uno o más óxidos de metales, uno o más óxidos mixtos de metales, y combinaciones de los mismos. Entre estos materiales amorfos se pueden citar sílice, alúmina, ceria, titania, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ytria, sílice-alúmina, sílice-ceria, uno o más óxidos mixtos de metales alcalino-térreos, y uno o más óxidos de metales de transición. De manera preferente, dicha matriz inorgánica es un óxido de cerio.

Cuando el catalizador es "CAT A" dicho sólido o matriz inorgánica puede ser también del tipo de tamices moleculares microporosos, tamices moleculares mesoporosos y combinaciones de los mismos.

45 En otro caso particular el catalizador metálico "CAT A" puede consistir en un compuesto seleccionado entre al menos una sal y al menos un complejo de metal de transición, estando dicha sal o complejo soportado, o incluido, en la estructura de un sólido o matriz inorgánica, tales como sólidos amorfos, o del tipo tamices moleculares microporosos, tamices moleculares mesoporosos y combinaciones de los mismos.

50 Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas amorfas utilizadas se pueden mencionar también: sílice, alúmina, titania, ceria, ytria, óxidos de Fe tal como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sílice-alúmina, sílice-ceria, y en general óxidos mixtos de metales y/o metales de transición tales como Cu, Co, Zr, Zn, Ti, Mn, V, Ni, Fe, Mo, entre otros.

55 Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas amorfas utilizadas se pueden mencionar sólidos conformados por óxidos de metales alcalino-térreos (MgO, CaO, BaO) preferentemente MgO, junto con óxidos de otros tipos de metales, y en general óxidos mixtos derivados de arcillas aniónicas, como por ejemplo hidróxidos dobles laminares del tipo hidrotalcita (Mg/Al).

60 Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas microporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos microporosos incluidas zeolitas pura sílice, alumino-silicatos microporosos incluidas Al-zeolitas, metalo-silicatos microporosos incluidas Me-zeolitas, alumino-fosfatos microporosos (AlPO's, APO's y similares), alumino-fosfatos microporosos conteniendo metales (Me-APO's), silico-alumino-fosfatos microporosos (SAPO's, TAPSO's, etc.). También se pueden utilizar como matrices inorgánicas microporosas materiales laminares como las arcillas y arcillas pilareadas, del tipo bentonita, montmorillonita, entre otros, y combinaciones de los mismos.

65 Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas mesoporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos, alumino-silicatos, y en general metalo-silicatos mesoporosos con estructura hexagonal o cúbica, tales como MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS, MSA, entre otros. También se pueden utilizar como matrices sólidas mesoporosas mate-

## ES 2 261 080 B1

riales mesoporosos obtenidos por deslaminación de precursores zeolíticos laminares, tales como ITQ-2, ITQ-6, entre otros.

5 Tanto en el caso de que el catalizador sea "CAT A", "CAT T" o una combinación de ambos, dicho catalizador puede estar incluido en una matriz inorgánica que sea uno o más tamices moleculares microporosos. Dicho tamiz molecular microporoso puede estar seleccionado entre una zeolita, arcilla, arcilla pilareada, y mezclas de ellas.

10 Tanto en el caso de que el catalizador sea "CAT A", "CAT T" o una combinación de ambos, dicho catalizador puede estar incluido en una matriz inorgánica que sea uno o más tamices moleculares mesoporosos, y dicho tamiz molecular mesoporoso puede estar seleccionado entre silicato, metalo-silicato y un material mesoporoso procedente de la deslaminación de un precursor zeolítico laminar.

15 Según el procedimiento de la invención y como se ha indicado anteriormente, el catalizador puede ser un catalizador "CAT T", que comprende uno o más metales de transición, incluidos o soportados en la estructura de una matriz inorgánica. Según realizaciones particulares, dicha matriz inorgánica es un material amorfo seleccionado entre: sílice, alúmina, sílice-alúmina, titania, sílice-titania, y un óxido mixto de metales de transición.

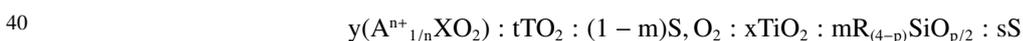
20 Según realizaciones particulares adicionales cuando el catalizador es "CAT T", dicho sólido mesoporoso está seleccionado entre tamices moleculares mesoporosos, y tamices moleculares que contienen meso y microporos, y contiene al menos Si, Ti incorporado en la red -en posiciones tetraédricas-. También puede ocurrir que en una realización particular dicho sólido mesoporoso puede comprender además Ti en posiciones no reticulares -octaédricas- del tamiz molecular, y silicio unido a carbono.

25 En otro caso particular del procedimiento de epoxidación descrito en la presente invención, el catalizador metálico "CAT T" puede consistir en un tamiz molecular microporoso, un tamiz molecular mesoporoso, o incluso materiales silíceos amorfos, o conteniendo Si y Ti, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, estos materiales pueden contener Si, Ti y enlaces Si-C, conformando un composite orgánico-inorgánico.

30 Según el procedimiento de la presente invención dicho composite orgánico-inorgánico que comprende al menos Si, Ti y silicio unido a carbono se obtiene mediante un procedimiento que comprende una etapa de sililación durante la síntesis o bien mediante un procedimiento que comprende una etapa de sililación postsíntesis.

35 Dichos composites orgánico-inorgánicos pueden ser un tamiz molecular microporoso que comprende al menos Si, Ti y silicio unido a carbono, o bien un tamiz molecular mesoporoso que comprende al menos Si, Ti y silicio unido a carbono, o pueden consistir en sólidos silíceos inorgánicos amorfos químicamente combinados con Ti en proporciones entre 0.2 y 8% en peso de Ti en forma de óxido sobre el catalizador total, y que contienen silicio unido a carbono.

El precursor de un tamiz molecular mesoporoso utilizado como catalizador puede tener la fórmula química:



en la que

45 - x está comprendido entre 0.005 y 0.1, ambos valores incluidos;

- X representa al menos un elemento trivalente,

- y está comprendido entre 0 y 0.2, ambos valores incluidos;

50 - A representa uno o más cationes de compensación mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos,

- n = 1, 2 o 3,

55 - T representa elementos tetravalentes distintos de Si y Ti,

- t está comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0.2, ambos valores incluidos;

- S representa un compuesto orgánico,

60 - s puede variar entre 0 y 0.5, ambos valores incluidos;

- m está comprendido entre  $10^{-6}$  y 0.66, ambos valores incluidos;

65 - p está comprendido entre 3 y 1, ambos valores incluidos;

- y donde R es un grupo alquilo, aromático o una combinación de ambos que proviene del agente sililante que contiene los enlaces Si-C.

## ES 2 261 080 B1

El compuesto orgánico correspondiente al grupo S se extrae por vía química y el tamiz molecular mesoporoso se somete a un tratamiento postsíntesis con un agente sililante que da lugar a la formación de nuevos enlaces Si-C.

Estos materiales poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y presentan una banda intensa en el espectro UV-Vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos.

Entre dichos materiales sólidos mesoporosos, se pueden citar materiales mesoporosos ordenados como por ejemplo MCM-41, MCM-48, SBH-15, HMS, y otros amorfos, como sílice amorfa. El titanio se introduce en la etapa de síntesis, o en un tratamiento posterior a la síntesis. Además, dichos materiales pueden presentar grupos orgánicos anclados en su superficie.

Según una realización particular del procedimiento, el catalizador puede ser del tipo “CAT A”, “CAT T”, o “CAT A + CAT T”, soportado en un tamiz molecular mesoporoso que responde en su forma calcinada y anhídrica, y sin componente orgánico, a la composición química



en la que:

- X representa al menos a un elemento trivalente,

- y está comprendido entre 0 y 0.2 y preferentemente entre 0 y 0.1,

- A representa a cationes de compensación mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos,

- n = 1, 2 o 3,

- T representa al menos un elemento tetravalente distinto de Si y Ti,

- t está comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0.2 y

- x puede variar entre 0.015 y 0.065; (2 y 8% en peso en forma de TiO<sub>2</sub>).

El tamiz molecular mesoporoso se somete a un tratamiento postsíntesis con un agente sililante que da lugar a la formación de nuevos enlaces Si-C.

Estos materiales poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y presentan una banda intensa en el espectro UV-Vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos.

Según una realización particular del procedimiento, el catalizador puede ser del tipo “CAT A”, “CAT T”, o “CAT A + CAT T”, soportado en un tamiz molecular mesoporoso seleccionado entre materiales del tipo MCM-41, MCM-48, SBA-15, y HMS., y combinaciones de los mismos.

Dicho sólido mesoporoso puede haber sido preparado mediante un proceso que comprende una etapa, seleccionada entre etapas de síntesis y etapas postsíntesis, en la que se introducen en el catalizador enlaces Si-C.

El procedimiento para la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de O<sub>2</sub> se puede llevar a cabo en un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), en un reactor continuo de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho ebulente.

En una realización de la presente invención el procedimiento de epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene uno o más compuestos olefínicos, una fuente de oxígeno (preferiblemente, O<sub>2</sub> o aire), un agente iniciador o activador, uno o más hidrocarburos, con un catalizador metálico “CAT A”, o un material sólido conteniendo especies metálicas “CAT T”, o una mezcla de ellos “CAT A” + “CAT T”, en un intervalo de presiones que puede oscilar desde presión atmosférica hasta los 50 bares, a una temperatura comprendida entre 10 y 250°C, durante tiempos de reacción que pueden variar entre 2 minutos y 72 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas.

En el procedimiento según la presente invención la relación en peso del compuesto olefínico al catalizador se encuentra comprendida preferentemente entre 2 y 1000, mas preferentemente entre 10 y 500.

La relación en peso entre del compuesto olefínico y el agente oxidante puede estar comprendida preferentemente, entre 3 y 600, mientras que la relación en peso compuesto olefínico a agente iniciador está comprendida preferentemente entre 10 y 10000, y la relación en peso del compuesto olefínico a hidrocarburo está comprendida entre 0,1 y 200.

## ES 2 261 080 B1

En el caso de que la oxidación se lleve a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del compuesto olefínico a catalizador está comprendida preferentemente entre 2 y 1000, más preferentemente entre 10 y 500. En el caso de un reactor discontinuo la relación molar entre el compuesto olefínico y oxígeno está comprendida entre 3 y 600, pudiéndose además adicionar el oxígeno en cantidades controladas continuamente al sistema manteniendo constante la presión total del reactor durante todo el proceso. La temperatura del procedimiento en un reactor discontinuo está comprendida preferentemente entre 10 y 250°C, más preferentemente entre 40 y 200°C. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 72 horas. La reacción de oxidación cuando se lleva a cabo en un reactor discontinuo se realiza a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 50 bares.

Cuando la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del compuesto olefínico y el agente iniciador está preferentemente comprendida entre 10 y 10000.

En el caso de que la reacción de oxidación se lleve a cabo en un reactor discontinuo, la relación en peso del compuesto olefínico y el hidrocarburo está comprendida preferentemente entre 0,1 y 200.

La presente invención describe un proceso para la epoxidación directa de compuestos olefínicos, entre ellos etileno, propileno, butenos, 1-hexeno, 2-hexeno, 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno, ciclohexeno, metil-ciclohexeno, entre otros, y en general compuestos olefínicos que poseen en su estructura entre 2 y 24 átomos de carbono, y más específicamente entre 2 y 12 átomos de carbono, con uno o más enlaces C=C.

Mediante el procedimiento de la presente invención se pueden obtener excelentes niveles de conversión y selectividad hacia los correspondientes epóxidos orgánicos, tanto alifáticos como cíclicos, a través de la epoxidación selectiva de compuestos olefínicos con O<sub>2</sub> o aire, o mezclas de gases enriquecidos con oxígeno, utilizando un agente activador o iniciador, uno o más hidrocarburos y en presencia de uno o más catalizadores metálicos, en condiciones de reacción (temperatura y presión) suaves o moderadas.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los catalizadores metálicos y la aplicación de los mismos a la reacción de epoxidación directa y selectiva de compuestos olefínicos con O<sub>2</sub>, para la obtención de epóxidos orgánicos.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1a

*Preparación de un catalizador metálico "CAT A" basado en un material CeO<sub>2</sub> conteniendo Au en su composición. [Au/CeO<sub>2</sub>]*

Para la deposición de las partículas de oro (Au) sobre la superficie del óxido de cerio se utilizó el método de impregnación, con HAuCl<sub>4</sub> como fuente de Au, siguiendo el procedimiento experimental que a continuación se detalla. A 0.6 g de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O diluidos en 70 ml de agua (Calidad Milli Q) se les adicionó (gota a gota) una disolución 0.2 M de NaOH hasta alcanzar un pH = 10. Luego, esta disolución de sal de Au en agua (pH=10) se adicionó a un recipiente que contiene 5.7 g de CeO<sub>2</sub> en 200 ml. de agua (Calidad Milli Q) bajo agitación continua y vigorosa. La mezcla así obtenida se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 15-16 horas, y una vez que el sólido se recuperó por filtración, se lavó exhaustivamente con agua y se secó en estufa a 100°C durante aproximadamente 12 horas. El material así sintetizado se caracterizó adecuadamente mediante diferentes técnicas espectroscópicas y métodos químicos, obteniéndose finalmente una muestra de Au/CeO<sub>2</sub> con aproximadamente 2.5% en peso de Au en el sólido.

#### Ejemplo 1b

*Preparación de un catalizador metálico "CAT A" basado en un tamiz molecular mesoporoso del tipo MCM-41 conteniendo Au en su composición. [Au/MCM-41]*

Para la deposición de las partículas de oro (Au) sobre la superficie de un tamiz molecular MCM-41 (Relación molar Si/Al = ∞) se utilizó el método de impregnación, con HAuCl<sub>4</sub> como fuente de Au, siguiendo el procedimiento experimental que a continuación se detalla. A 1.2 g de HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O diluidos en 100 ml de agua (Calidad Milli Q) se les adicionó (gota a gota) una disolución 0.2 M de NaOH hasta alcanzar un pH = 10. Luego, esta disolución de sal de Au en agua (pH=10) se adicionó a un recipiente que contiene 5.0 g del material MCM-41 en 200 ml. de agua (Calidad Milli Q) bajo agitación continua y vigorosa. La mezcla así obtenida se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 15-16 horas, y una vez que el sólido se recuperó por filtración, se lavó exhaustivamente con agua y se secó en estufa a 100°C durante aproximadamente 12 horas. El material así sintetizado se caracterizó adecuadamente mediante diferentes técnicas espectroscópicas y métodos químicos, obteniéndose finalmente una muestra de Au/MCM-41 con aproximadamente 4.5% en peso de Au en el sólido.

## ES 2 261 080 B1

### Ejemplo 2a

*Preparación de un catalizador metálico "CAT T" basado en un tamiz molecular mesoporoso del tipo MCM-41 conteniendo Ti en su composición. [Ti-MCM-41]*

3.11 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se disuelven en 20.88 g de agua. A esta disolución se le añaden 5.39 g de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y 0.21 g de tetraetóxido de titanio (TEOT) y se agita hasta completa disolución del titanio. Posteriormente se adicionan 3.43 g de sílice dando lugar a un gel que se agita a temperatura ambiente durante 1 hora a 250 r.p.m. La mezcla resultante se introduce en autoclaves y se calienta a 100°C a la presión autógena del sistema durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se recupera un sólido por filtración, lavado exhaustivo con agua destilada y secado a 60°C durante 12 horas. El material sólido obtenido se dispone en un reactor tubular de cuarzo y se hace pasar una corriente de nitrógeno seco de 50 ml·min<sup>-1</sup> mientras se eleva la temperatura hasta 540°C a 3°C·min<sup>-1</sup>. Una vez alcanzada la temperatura se pasa nitrógeno durante 60 minutos, transcurridos los cuales, el flujo de nitrógeno se cambia por un flujo de aire seco de 50 ml·min<sup>-1</sup>. La calcinación se prolonga durante 360 minutos más y el sólido se enfría a temperatura ambiente. Este tratamiento térmico permite eliminar completamente todo el orgánico ocluido en los poros del material.

Este sólido presenta una superficie específica de 950 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, así como una banda en el espectro UV-Vis centrada a 220 nm.

### Ejemplo 2b

*Preparación de un catalizador metálico híbrido orgánico-inorgánico "CAT T" basado en un tamiz molecular mesoporoso del tipo MCM-41 conteniendo Ti en su composición. [Ti-MCM-41-Sil.]*

2.0 g de la muestra sólida obtenida en el ejemplo 2a se deshidratan a 100°C y 10<sup>-3</sup> Torr durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1.88 g de hexametildisilazano (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en 30 g de tolueno. La mezcla resultante se refluje a 120°C durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se seca a 60°C.

Este sólido presenta una superficie específica de 935 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, así como una banda en el espectro UV-Vis centrada a 220 nm. Además el espectro de <sup>29</sup>Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

### Ejemplo 3

*Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de O<sub>2</sub> con el catalizador del Ejemplo 1a. [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A]*

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y con agitador magnético, se introducen 3000 mg de 1-octeno y 1000 mg de 3-metil-pentano, y a continuación se añaden 85 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1a [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID (detector de ionización de llama), calculando a partir de la composición de la mezcla obtenida, la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	0.10	58.9	10.7	30.4	0	0
2	0.15	62.5	19.7	17.8	0	0
3,5	0.24	73.4	13.0	13.6	0	0
5	0.33	78.7	8.7	12.6	0	0

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.- c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización del compuesto olefínico.-

## ES 2 261 080 B1

### Ejemplo 4

*Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de O<sub>2</sub> con el catalizador del Ejemplo 2b. [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]*

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y con agitador magnético, se introducen 3000 mg de 1-octeno y 1000 mg de 3-metil-pentano, y a continuación se añaden 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	0.27	95.0	1.3	3.7	0	0
2	0.32	92.3	2.7	5.0	0	0
3,5	0.34	80.4	5.1	7.2	7.3	0
5	0.35	73.4	5.4	9.5	9.3	2.4

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

### Ejemplo 5

*Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de O<sub>2</sub> con la combinación de catalizadores de los Ejemplos 1a y 2b. [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]*

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y con agitador magnético, se introducen 3000 mg de 1-octeno y 1000 mg de 3-metil-pentano, y a continuación se añade una mezcla mecánica de 50 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1a [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	-	-	-	-	-	-
2	0.15	62.5	19.7	17.8	0	0
3,5	0.17	54.8	22.0	23.2	0	0
5	-	-	-	-	-	-

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

## ES 2 261 080 B1

### Ejemplo 6

*Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de O<sub>2</sub> con el catalizador del Ejemplo la [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador o activador.*

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y con agitador magnético, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1000 mg de 3-metil-pentano y 12 mg de AIBN, y a continuación se añaden 85 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1a [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuestos olefínicos (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	1.05	67.3	4.8	12.2	0	15.7
2	5.34	51.3	6.0	21.1	2.0	19.6
3,5	6.32	42.4	7.6	18.8	2.2	29.0
5	5.81	44.8	8.3	20.0	6.1	20.8

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

### Ejemplo 7

*Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de O<sub>2</sub> con el catalizador del Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como activador*

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y con agitador magnético, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1000 mg de 3-metil-pentano y 12 mg de AIBN (iniciador), y a continuación se añaden 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuestos olefínicos (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	0.78	59.3	4.7	36.0	0	0
2	2.22	62.7	3.5	27.9	1.6	3.3
3,5	3.05	63.2	3.5	18.9	2.5	11.9
5	3.22	62.5	5.7	13.8	3.6	14.4

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

## ES 2 261 080 B1

### Ejemplo 8

*Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de 2 con la O<sub>2</sub> combinación de catalizadores de los Ejemplos 1a y 2b [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador o activador*

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1000 mg de 3-metil-pentano y 12 mg de AIBN (iniciador), y a continuación se añade una mezcla mecánica de 50 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1a [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	0.80	92.8	3.5	3.7	0	0
2	1.85	92.4	3.4	2.4	1.4	0.4
3,5	2.98	88.5	3.4	2.4	3.6	2.1
5	4.79	87.4	2.7	2.4	5.1	2.4

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.- c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de la olefina.-

### Ejemplo 9

*Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de O<sub>2</sub> con el catalizador del Ejemplo 1b [Au/MCM-41 - CAT A], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador o activador*

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y con agitador magnético, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1000 mg de 3-metil-pentano y 12 mg de AIBN (iniciador), y a continuación se añaden 85 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1b [Au/MCM-41 - CAT A]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	0.21	11.5	11.5	8.5	12.4	18.7
2	0.63	11.2	18.9	7.4	10.1	26.6
3,5	1.24	10.0	27.4	21.3	5.1	39.2
5	1.49	15.6	26.7	25.6	4.8	40.3

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.- c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

## ES 2 261 080 B1

### Ejemplo 10

Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de  $O_2$  con la combinación de catalizadores de los Ejemplos 1b y 2b [Au/MCM-41 - CAT A] + [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador o activador

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1000 mg de 3-metil-pentano y 12 mg de AIBN (iniciador), y a continuación se añade una mezcla mecánica de 50 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1b [Au/MCM-41 - CAT A] + 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	1.13	58.4	5.9	9.3	7.3	19.1
2	1.58	45.6	8.9	8.2	10.7	26.6
3,5	1.72	45.0	10.0	10.1	10.9	23.9
5	2.17	43.2	15.0	11.9	10.8	19.3

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

### Ejemplo 11

Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de  $O_2$  con ciclohexano como hidrocarburo y con la combinación de catalizadores de los Ejemplos 1a y 2b [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador o activador

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1000 mg de ciclohexano y 12 mg de AIBN (iniciador), y a continuación se añade una mezcla mecánica de 50 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1a [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínicos (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	0.47	90.3	5.7	4.0	0	0
2	2.10	85.2	4.7	5.6	3.9	0.6
3,5	2.90	82.3	5.7	6.8	3.7	1.5
5	4.10	83.0	6.4	6.5	2.1	2.0

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

## ES 2 261 080 B1

### Ejemplo 12

Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de  $O_2$  con etilbenceno como hidrocarburo y con la combinación de catalizadores de los Ejemplos 1a y 2b [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador o activador

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1250 mg de etilbenceno y 12 mg de AIBN (iniciador), y a continuación se añade una mezcla mecánica de 50 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1a [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

20

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	0.64	88.3	3.1	4.6	4.0	0
2	1.98	86.7	2.6	4.7	3.8	2.2
3,5	3.44	85.0	3.6	4.0	5.3	2.1
5	4.89	86.1	3.6	4.2	4.3	1.8

35 a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

### 40 Ejemplo 13

Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en presencia de  $O_2$  con iso-propil-benceno (cumeno) como hidrocarburo y con la combinación de catalizadores de los Ejemplos 1a y 2b [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador o activador

45 En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1360 mg de iso-propil-benceno (cumeno) y 12 mg de AIBN (iniciador), y a continuación se añade una mezcla mecánica de 50 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1a [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

60

65

## ES 2 261 080 B1

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
1	0.97	94.5	3.0	2.5	0	0
2	1.52	93.5	2.9	2.0	1.6	0
3,5	3.27	92.6	3.0	1.9	1.1	1.4
5	5.33	91.7	3.1	2.8	1.3	1.1

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

### Ejemplo 14

*Resultados obtenidos en la epoxidación de compuestos olefínicos en con alimentación continua y controlada de O<sub>2</sub>, con iso-propil-benceno (cumeno) como hidrocarburo y con la combinación de catalizadores de los Ejemplos 1a y 2b [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T], utilizando azo-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador o activador*

En un reactor autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior recubierto de Teflon y que contiene un barra magnética, se introducen 3000 mg de 1-octeno, 1360 mg de iso-propil-benceno (cumeno) y 12 mg de AIBN (iniciador), y a continuación se añade una mezcla mecánica de 50 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 1a [Au/CeO<sub>2</sub> - CAT A] + 100 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 2b [Ti-MCM-41-Sil. - CAT T]. El autoclave se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de oxígeno gaseosa conteniendo un regulador de presión a 10 bares y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 10 bares con oxígeno y esa presión se mantiene constante durante todo el proceso con la adición lenta de oxígeno al sistema. La temperatura de reacción se lleva hasta los 90°C, sumergiendo el autoclave en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión de compuesto olefínico (moles iniciales de reactivo - moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo \* 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales \* 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (horas)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)				
		Epóxido <sup>a</sup>	Enol <sup>b</sup>	Enona <sup>c</sup>	Glicol <sup>d</sup>	Dímeros <sup>e</sup>
3,5	3.33	92.4	3.1	2.1	1.2	1.2
7,0	6.52	91.5	3.1	2.8	1.4	1.2
10,5	8.74	89.9	3.5	3.2	1.6	1.8

a- Epóxido = 1,2-epoxi-octano.- b- Enol = 1-octen-3-ol.-c- Enona = 1-octen-3-ona.- d- 1,2-octanodiol.- Dímeros = Productos de dimerización de compuesto olefínico.-

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la epoxidación de compuestos olefínicos, **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de al menos un compuesto olefínico que contiene uno o más dobles enlaces C=C, con oxígeno, gen presencia de:

- uno o más agentes iniciadores de la reacción, y

- al menos un catalizador, que comprende al menos

un metal seleccionado entre uno o más metales nobles, uno o más metales de transición y mezclas de ellos, y

- al menos un hidrocarburo seleccionado entre uno o más alcanos ramificados, uno o más hidrocarburos cíclicos o alquil-cíclicos, uno o más compuestos aromáticos o alquil-aromáticos, y mezclas de ellos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se obtiene un epóxido orgánico seleccionado entre una olefina terminal, interna, lineal, cíclica, con ninguna ramificación, con una o más ramificaciones de cadena, y que comprende una cadena hidrocarbonada de entre 2 y 24 carbonos.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se obtiene un epóxido orgánico que responde a la fórmula general:



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituidos o no sustituidos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se obtiene un epóxido orgánico que posee la fórmula:



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: alquilo con 1 a 12 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; y n puede variar entre 1 y 12.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se obtiene un epóxido orgánico que posee entre 2 y 12 átomos de carbono.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto olefínico está seleccionado entre una monoolefina, una diolefina y una poliolefina.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto olefínico es una mono-olefina.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque dicha mono-olefina está seleccionada entre una o más olefinas terminales, olefinas internas, olefinas ramificadas, olefinas cíclicas, y combinaciones de las mismas.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el hidrocarburo es un compuesto que responde a la fórmula:



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, alquilo ramificado con 1 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 12 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; y n puede variar entre 0 y 12.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto olefínico es propileno y el hidrocarburo es un metil-alcano o mezclas de metil- alcanos.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto olefínico es propileno y el hidrocarburo es etilbenceno.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto olefínico es propileno y el hidrocarburo es *iso*-propil-benceno (cumeno).

## ES 2 261 080 B1

13. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente iniciador de la reacción está seleccionado entre:

- uno o más nitrilos orgánicos,
- uno o más azo-compuestos,
- mezclas de uno o más nitrilos orgánicos y uno o más azo-compuestos, y
- uno o más nitrilos orgánicos que comprenden uno o más grupos azo- en la misma molécula.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el agente iniciador es un compuesto orgánico que posee al menos un grupo nitrilo en su composición, y al menos un grupo azo- en la misma molécula, y responde a la fórmula general:



en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo alquil-cíclico de 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido; y un grupo arilo de 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el oxígeno procede de una fuente seleccionada entre oxígeno molecular, una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y combinaciones de los mismos.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la fuente de oxígeno es una mezcla gaseosa que comprende oxígeno, seleccionada entre aire, aire enriquecido con oxígeno, ozono enriquecido con oxígeno,  $\text{N}_2$  enriquecido con oxígeno, Ar enriquecido con oxígeno, y una mezcla que comprende nitrógeno, argón y oxígeno.

17. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador está seleccionado entre:

a) un catalizador metálico "CATA" que comprende:

- uno o más metales nobles, o
- uno o más metales de transición, o
- una o más de sus sales, o complejos, y
- combinaciones de los anteriores,

estando dicho "CATA" soportado, o incluido, en la estructura de una matriz inorgánica;

b) un catalizador metálico "CAT T" que comprende uno o más metales de transición, sus sales o complejos, incluidos o soportados, en la estructura de una matriz inorgánica; y

c) combinaciones de los mismos "CATA" + "CAT T".

18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el catalizador es un catalizador metálico "CAT A" que comprende uno o más metales nobles, uno o más metales de transición, o una de sus sales, y está soportado, o incluido, en la estructura de una matriz inorgánica.

19. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el catalizador es un catalizador metálico "CAT T" que comprende uno o más metales de transición incluidos en la estructura de una matriz inorgánica.

20. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque dicho metal noble está seleccionado entre Au, Pd, Pt, Ag, Re, Rh, y combinaciones de los mismos.

21. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque dicho metal noble es Au o Au combinado con otro metal.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque dicho Au, o Au combinado con otro metal, está soportado, en forma de nano-partículas de un tamaño comprendido entre 0,5 y 20 nm.

23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 17, 18 ó 19, **caracterizado** porque dicho metal de transición está seleccionado entre uno o más metales de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica.

## ES 2 261 080 B1

24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 17, 18 ó 19, **caracterizado** porque dicho metal de transición está seleccionado entre Ti, Zr, Zn, Cu, Co, Mn, Mo, V, Ni, Fe, Al, y combinaciones de los mismos.

5 25. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica es un material amorfo seleccionado entre uno o más óxidos de metales, uno o más óxidos mixtos de metales, y combinaciones de los mismos.

10 26. Procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica está seleccionada entre: sílice, alúmina, ceria, ytria, titania,  $Fe_2O_3$ , sílice-alúmina, sílice-ceria, uno o más óxidos mixtos de metales alcalino térreos, y uno o más óxidos de metales de transición.

10 27. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica es un óxido de cerio.

15 28. Procedimiento según una de las reivindicaciones 17, 18 ó 19, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica es uno o más tamices moleculares microporosos.

15 29. Procedimiento según la reivindicación 28, **caracterizado** porque dicho tamiz molecular microporoso está seleccionado entre una zeolita, arcilla y arcilla pilareada, y mezclas de ellos.

20 30. Procedimiento según una de las reivindicaciones 17, 18 ó 19, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica es uno o más tamices moleculares mesoporosos.

25 31. Procedimiento según la reivindicación 30, **caracterizado** porque dicho tamiz molecular mesoporoso está seleccionado entre silicato, metalo-silicato y un material mesoporoso procedente de la deslaminación de un precursor zeolítico laminar.

25 32. Procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque dicha matriz inorgánica es un material amorfo seleccionado entre: sílice, alúmina, sílice-alúmina, titania, sílice-titania, y un óxido mixto de metales de transición.

30 33. Procedimiento según la reivindicación 30, **caracterizado** porque dicho sólido mesoporoso está seleccionado entre tamices moleculares mesoporosos, y tamices moleculares que contienen meso y microporos, y porque contiene al menos Si, Ti incorporado en la red - en posiciones tetraédricas.

35 34. Procedimiento según la reivindicación 33, **caracterizado** porque dicho sólido mesoporoso comprende además Ti en posiciones no reticulares - octaédricas - del tamiz molecular, y silicio unido a carbono.

35 35. Procedimiento según la reivindicación 30, **caracterizado** porque el tamiz molecular mesoporoso responde en su forma calcinada y anhidra, y sin componente orgánico, a la composición química



en la que:

45 - X representa al menos a un elemento trivalente,

- y está comprendido entre 0 y 0.2,

- A representa a cationes de compensación mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos,

50 -  $n = 1, 2$  o  $3$ ,

- T representa al menos un elemento tetravalente otros que Si y Ti,

55 - t está comprendido entre 0 y 1, y

- x puede variar entre 0.015 y 0.065.

60 36. Un procedimiento según la reivindicación 30, **caracterizado** porque el catalizador sólido mesoporoso está seleccionado entre materiales del tipo MCM-41, MCM- 48, SBA-15, HMS y mezclas de ellos.

60 37. Un procedimiento según la reivindicación 30, **caracterizado** porque el catalizador sólido mesoporoso ha sido preparado mediante un proceso que comprende una etapa, seleccionada entre etapas de síntesis y etapas postsíntesis, en la que se introducen en el catalizador enlaces Si-C.

65 38. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo en un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo, un reactor CSTR, un reactor continuo de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado y un reactor de lecho ebullente.

## ES 2 261 080 B1

39. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso de compuesto olefínico al catalizador comprendida entre 2 y 1000.

5 40. Procedimiento según la reivindicación 39, **caracterizado** porque dicha relación en peso del compuesto olefínico al catalizador se encuentra comprendida entre 10 y 500.

10 41. Procedimiento según la reivindicación 1, **5 caracterizado** porque la epoxidación del compuesto olefínico se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación molar de compuesto olefínico y el oxidante comprendida entre 3 y 600.

15 42. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso de compuesto olefínico y el agente iniciador comprendida entre 10 y 10000.

43. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso de compuesto olefínico y el hidrocarburo comprendida entre 0,1 y 200.

20 44. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo en un reactor discontinuo, a una temperatura comprendida entre 10 y 250°C.

25 45. Procedimiento según la reivindicación 44, **caracterizado** porque la temperatura está comprendida entre 40 y 200°C.

46. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo en un reactor discontinuo, en un tiempo de reacción comprendido entre 2 minutos y 72 horas.

30 47. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo en un reactor discontinuo, a una presión total en el sistema comprendida entre presión atmosférica y 50 bares.

35 48. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la epoxidación de compuestos olefínicos se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con adición continua de oxígeno manteniendo la presión del reactor constante, a una presión total en el sistema comprendida entre presión atmosférica y 50 bares.

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 261 080

② Nº de solicitud: 200500994

③ Fecha de presentación de la solicitud: 19.04.2005

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2225567 T3 (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 16.03.2005, todo el documento.	1-8,15, 17-21, 23-26, 28-33,35, 36,38,41, 44,45,47
A	US 6252095 B1 (HAYASHI, TOSHIO y otros) 26.06.2001, todo el documento.	1-8,15-26, 28-31, 33-38,41, 44-47
A	US 2002052290 A1 (BOWMAN, ROBERT G. y otros) 02.05.2002, párrafos [11-19,25-28,31-37,46,47,49]; tablas 1,6.	1-8,15-26, 28-33,35, 36,38,41, 44-47
A	EP 1125933 A1 (BAYER AG) 22.08.2001, párrafos [3,4,10,12,13,16,18-20,22,27].	1-8,15-18, 20-22, 25-31,36, 38,44,45, 47
A	DE 10205873 A1 (ZSW) 21.08.2003, párrafos [2,3]; ejemplos 1-3,7-12,15; tabla 1; figura 1; reivindicaciones 1-3,5,11.	1-8,15, 17-27,32
A	US 3459810 A (CHOO, CHAI Y.; GOLDEN, RICHARD L.) 05.08.1969, columna 1, líneas 36-39,51-61; columna 3, líneas 61-68; columna 4, líneas 14-19,68-73; columna 5, línea 46 - columna 6, línea 16.	1-9,11,15, 16,38,44, 45

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

25.07.2006

Examinador

J. Pérez-Illzarbe Serrano

Página

1/3



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 261 080

② N° de solicitud: 200500994

③ Fecha de presentación de la solicitud: 19.04.2005

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 3403193 A (HALCON INTERNATIONAL INC) 24.09.1968, columna 1, líneas 27-31,42-53; columna 2, líneas 30-34,72; columna 3, líneas 1-9.	1-3,5-9, 11,12,15, 16,38,44, 45,47
A	US 3993672 A (ARZOU MANIAN, HENRI y otros) 23.11.1976, columna 1, líneas 7-11,34-42,64-68; columna 2, líneas 1-14,30-33,45-52,58-60; columna 3, línea 3.	1-8,13-15, 38,44-47
A	US 4474974 A (SANDERSON, JOHN R. y otros) 02.10.1984, columna 3, líneas 1-2,60-66; columna 4, líneas 3-7,16-23,48-52; columna 5, líneas 1-3; tabla I.	1,2,5-8, 15-18,20, 25,26,38, 44-48
A	US 1998878 A (LEFORT, THEODORE E.) 23.04.1935, todo el documento.	1,2,5-8, 15-18,20, 21,25,26, 38,44,45, 47

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

25.07.2006

Examinador

J. Pérez-Illzarbe Serrano

Página

2/3

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07D 301/04** (2006.01)

*C07D 301/10* (2006.01)

*B01J 23/52* (2006.01)

*B01J 21/06* (2006.01)

*B01J 29/74* (2006.01)

*B01J 29/89* (2006.01)