

PATENTE DE INVENCION

=====

La A 10 446-Sp.

16 DIC. 1966



348 339

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE METALES PRE-
CIOSOS EN ESTADO ELEMENTAL"

=====

Solicitante: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, entidad
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk, Ale-
mania.

=====

Es conocido preparar ésteres orgánicos
insaturados por reacción de monoolefinas con áci-
dos orgánicos y oxígeno a temperatura elevada en
fase vapor, en presencia de catalizadores que con-
5. tienen metal de paladio preferentemente soportado.

16 DIC. 1967

En estos catalizadores, el metal precioso es est
tá presente en forma metálica. Por lo general, en la
preparación de estos catalizadores, se parte de sales de
metales preciosos que se aplican a los soportes, y enton

5. ces se reducen las sales a los metales con los usuales
agentes de reducción, tales como por ejemplo hidrazina,
formaldehído, ácido fórmico, etc. Sin embargo, también
pueden transformarse las sales aplicadas a los soportes,
primeramente, en los hidróxidos, por ejemplo por reacción
10. con lejías alcalinas, y a continuación se transforman los
hidróxidos con los citados agentes de reducción al esta-
do metálico. Además, es usual reducir las sales de meta-
les preciosos aplicadas a los soportes directamente con
hidrógeno a una temperatura elevada y subsiguientemente
15. eliminar por lavado del catalizador las sales restantes
que quedaron sobre el mismo.

- Los catalizadores preparados de esa manera,
son en si muy apropiados para la reacción química prevista
ta. Sin embargo, al cabo de tiempos de trabajo prolonga-
20. dos el efecto catalítico disminuye algo, en parte debido
al depósito sobre el catalizador de productos de eleva-
do peso molecular que contienen carbono. Entonces es de
seable regenerar el catalizador. En el caso de cataliza-
dores de metales preciosos, usualmente se procede de tal
25. manera que primeramente se someten los catalizadores a
un tratamiento oxidante con oxígeno molecular a una tem-
peratura elevada de 400 a 600°C, quemándose los compues-
tos de carbono depositados sobre el catalizador. Subsiquientemente, los metales preciosos transformados así en
30. los óxidos, vuelven a transformarse al estado metálico con



los mencionados agentes de reducción. 16 DIC. 1967

5. Sin embargo, ahora se ha demostrado que con esta forma usual de la regeneración de catalizadores de metales preciosos, no llega a recuperarse la actividad original de los catalizadores para la reacción catalítica en cuestión. Los catalizadores regenerados tienen tan solo aproximadamente la mitad o menos de la actividad de los catalizadores nuevos, de modo que por consiguiente la forma usual de la regeneración de catalizadores de metales preciosos aquí no puede ser aplicada.

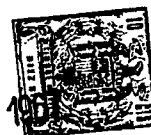
10. Ahora bien, se ha encontrado que se obtienen catalizadores particularmente buenos para el procedimiento de obtención de ésteres orgánicos, por reacción de olefinas con ácidos orgánicos y oxígeno a una temperatura elevada en presencia de un catalizador que contiene un metal precioso elemental, si se emplean catalizadores de metales preciosos que se obtienen por reducción de compuestos de metales preciosos en presencia de hidrocarburos, preferentemente olefinas, a una temperatura elevada.

15. Preferentemente se emplean catalizadores soportados de metal de paladio. Comprobó ser particularmente útil el hecho de que se transforman los compuestos de paladio en óxidos antes de la reducción. Los catalizadores empleados de acuerdo con la invención, tienen la ventaja de que de igual modo pueden ser regenerados a su entera actividad inicial. En tales catalizadores a regenerar, en la regeneración, el metal precioso se transforma en el óxido por la acción del oxígeno

20.

25.

30.



16 DIC. 19

molecular, y ahora, por la acción de los hidrocarburos gaseosos, preferentemente olefinas, se transforman el óxido a una temperatura elevada en el metal y entonces vuelve a aplicarse el catalizador regenerado en el procedimiento.

5.

La reducción con los hidrocarburos puede ser realizada a temperaturas de 100 a 600°C, ventajosamente de 300 a 500°C. Convenientemente se trabaja a la presión normal, pero se puede llevar a cabo la reducción también a una presión elevada. Convenientemente se hacen pasar las olefinas en estado gaseoso por la capa de catalizador, siendo apropiadas cantidades de gases por hora de 10 a 500, ventajosamente de 50 a 200 litros normales por litro de catalizador. Según las condiciones de reacción aplicadas, tales como cantidad de gas, temperatura, etc., el tiempo de reacción es de por ejemplo 1 hasta 12 horas. Como hidrocarburos pueden emplearse, por ejemplo, ^{metano,} etano, propano, butano, o preferentemente olefinas, tales como etileno, propeno, buteno.

10.

15.

20.

Como catalizador de metal precioso para la preparación de ésteres orgánicos, son apropiados los metales preciosos del grupo VIII del sistema periódico, preferentemente paladio y mezclas de estos metales preciosos, preferentemente paladio con otros metales preciosos, tales como por ejemplo, plata y oro. Concentraciones apropiadas de los metales preciosos sobre el soporte son de 0,05 a 5 g, ventajosamente 0,1 a 2 g de los metales preciosos por cada 100 cm³ de relleno de catalizador. En el caso del ejemplo de mezclas, por ejem

25.

30.



16 Dic 1961

plio mezclas de paladio y oro, pueden emplearse, por ejemplo, 2 a 150 partes en peso de oro por cada 100 partes en peso de paladio.

- Como materiales de soporte para los meta-
5. les preciosos se prestan bien substancias porosas que bajo las condiciones de reacci3n no son atacadas por los componentes de reacci3n. A t3tulo de ejemplo, sean aqu3 mencionados 3cido sil3cico, silicatos, 3xido de aluminio calcinado, espinelas, etc.
10. Ha comprobado ser conveniente el hecho de agregarse a los catalizadores sales alcalinas, en cantidades de 0,1 a 10%, ventajosamente de 1 a 5% en peso (calculado sobre el soporte de catalizador). Son particularmente apropiadas las sales del sodio y del
15. potasio o de mezclas de estos metales alcalinos. Por lo general, los 3lcalis son aplicados como sales de los 3cidos org3nicos que son empleados como componentes de reacci3n, vale decir, por ejemplo, 3cido ac3tico, 3cido propi3nico, 3cido but3rico, etc., pero
20. tambi3n pueden aplicarse los 3lcalis a los catalizadores en otra forma, por ejemplo como hidr3xidos, carbonatos, fosfatos, etc., en la regeneraci3n de los catalizadores es recomendable remover en la forma m3s amplia posible las sales alcalinas que se encuentran sobre el catalizador usado, mediante el lavado con agua,
25. antes de someterse el catalizador al tratamiento de tostar; esta medida, por lo general, es deseable tan solo en el caso de existir la posibilidad de una reacci3n de los compuestos alcalinos sobre el soporte.
30. Como materias primas para la preparaci3n de



- los ésteres orgánicos insaturados, ^{6a DIC 1967} título de ejemplo, sean mencionadas aquí, las monoolefinas etileno, propileno, butileno, hepteno, deceno. Los alquilbencenos se comportan también como las olefinas y, por ello, han de considerarse comprendidos en este concepto. Pueden mencionarse tolueno, xilenos, etilbenceno y los metiletilbencenos. Como ácidos orgánicos, preferiblemente se emplean ácidos carboxílicos saturados o ácidos carboxílicos aromáticos, tales como por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzóico, ácido ftálico, ácido adípico, ácido hexahidrobencóico. Partiendo de olefinas y ácido acético, como producto de reacción principal, se obtiene por ejemplo acetato de vinilo, acetato de alilo y acetato de metililo; partiendo de olefinas y de los citados ácidos de superior peso molecular, se obtiene propionato de vinilo, respectivamente butirato de vinilo.
- La reacción de las olefinas con los ácidos orgánicos y oxígeno puede proceder a temperaturas entre 50 y 350°C, ventajosamente entre 100 y 250°C, a la presión normal o a una presión elevada de hasta por ejemplo 200 atmósferas, preferentemente a 20 atmósferas de sobrepresión. La relación moles de hidrocarburos a oxígeno puede ser por ejemplo de entre 80 : 20 y 98 : 2 y la relación molar de ácido a hidrocarburos puede ser por ejemplo de entre 1 : 1 y 1 : 100. La cantidad de paso por hora de hidrocarburos por cada litro de la cámara de reacción, puede estar comprendida por ejemplo entre 5 y 50 moles.
- 5:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Al trabajarse en fase vapor, ventajosamente se dispone el catalizador fijamente en la cámara de reacción. Ha comprobado ser conveniente subdividir la cámara de reacción en varios tubos paralelos que exteriormente están rodeados por un líquido refrigerante, ventajosamente evaporable, tal como por ejemplo agua. El diámetro interior de los tubos convenientemente es de 20 a 60 mm, la longitud de 1 a 20 m, siendo recomendable elegir la longitud de tal modo que se obtengan velocidades de flujo - calculadas sobre el espacio vacío de reacción - entre 10 y 200 cm/seg.
- 5.
- 10.

- Los productos de reacción que abandonan el reactor, pueden ser elaborados en la forma usual, por ejemplo, enfriándose hasta aproximadamente la temperatura ambiente y aislándose del condensado en forma en si conocida los ésteres formados en estado puro. Los hidrocarburos y ácidos no reaccionados, así como el oxígeno no reaccionado son reciclados a la cámara de reacción, convenientemente después de la eliminación del ácido carbónico formado como producto secundario.
- 15.
- 20.

- Si al cabo de un tiempo de trabajo prolongado, la eficacia del catalizador ha disminuido, se lo somete a la regeneración bajo las condiciones arriba descritas. Esta regeneración puede ser efectuada en la misma cámara de reacción. Sin embargo, a menudo es más ventajoso sacar el catalizador de la cámara de reacción y regenerarlo en un agregado especial.
- 25.

Ejemplo 1:

30. El catalizador constaba de un soporte de



16 DIC. 1961

- espinela de litio-aluminio, sobre el cual fué colocada tanta sal de paladio en forma de cloruro de sodio-paladio que el catalizador acabado contenía 18 g de Pd por litro. La sal fué reducida al metal en una solución alcalina de hidrazina en forma usual. Subsiguientemente se lo lavó hasta estar exento de cloro y se lo secó. Mediante un calentamiento durante dos horas en una corriente de aire a 600°C, el metal fué transformado en óxido de paladio.
- 5.
10. Una parte del catalizador fué tratada ahora a 400°C en una corriente de etileno durante 3 horas, mientras que en una prueba de comparación fué reducida, bajo iguales condiciones, con hidrógeno. Ambas pruebas fueron impregnadas ahora con acetato de sodio en solución acuosa de tal manera que el catalizador acabado contenía 2% en peso de acetato de sodio. Después del secado a 120°C, los dos catalizadores fueron introducidos en idénticos tubos de reacción. Los tubos de reacción de un diámetro interior de 24 mm y de una longitud
- 15.
20. de 2500 mm, rodeados por una camisa de agua caliente, fueron llenados con 1 litro de catalizador en forma de bolitas (de 3 mm de diámetro).
- Sobre 1 litro del catalizador se hizo pasar sin presión en corriente descendente a 140°C por hora una mezcla consistente en:
- 25.
- 9,10 moles de etileno
3,50 " de ácido acético
1,65 " de oxígeno.
- En la cámara de reacción procedió entonces la reacción
30. formadora de acetato de vinilo y agua, formándose peque



ñas cantidades de CO₂ como producto secundario.

5. Al cabo de 1000 horas, la actividad de ambos catalizadores había disminuido hasta la mitad de su actividad inicial. Por ello, fueron sacados del reactor para su regeneración, fueron lavados hasta estar exsentos de sal y quemados cuidadosamente con aire a 550 - 600°C, volviendo a formarse el óxido de paladio. El tratamiento ulterior, a partir del óxido, transcurría como en la preparación de los catalizadores nuevos.

10. Después de la regeneración, los catalizadores fueron colocados nuevamente en los tubos de reacción y se los hicieron actuar en la forma descrita para los catalizadores nuevos.

15. Los resultados se encuentran indicados en la tabla anexa 1.

20. En ella se indican el tiempo de trabajo en horas, el rendimiento en gramos de acetato de vinilo por litro de cámara de reacción y hora, así como la selectividad en moles % de acetato de vinilo, calculado sobre etileno reaccionado.

T A B L A 1

Catalizador tratado con etileno

	nuevo		regenerado		
	tiempo de trabajo en horas	rendimiento g/l.h	selectividad %	rendimiento g/l.h	selectividad %
25.	100	120	92	120	92
	200	120	92	120	91
	300	118	92	120	90
	400	115	91	114	90
	500	110	91	112	90
	600	106	89	110	88
	700	100	89	98	87
	800	90	87	93	86
	900	80	87	70	86
30.	1000	60	87	55	86



Catalizador tratado con hidrógeno

	nuevo		regenerado		
	tiempo de trabajo en horas	rendimiento g/l.h	selektividad %	rendimiento g/l.h	selektividad %
5.	100	122	93	55	86
	200	122	92	55	86
	300	122	93	50	86
	400	118	92	45	86
	500	115	91		
	600	111	91		
	700	104	91		
	800	93	90		
10.	900	90	90		
	1000	65	90		

Se aprecia que, en el caso del tratamiento con etileno, en contraposición con el tratamiento con H₂, es posible una regeneración hasta la entera actividad inicial.

15. Ejemplo 2:

a) El catalizador fué preparado de la siguiente manera:

20. Como soporte se empleó gel de sílice en forma de bolitas de aproximadamente 3 a 5 mm de diámetro. La superficie interior del soporte era de 120 m²/g. Sobre este soporte se dispuso cloruro de sodio-paladio en solución acuosa en tal cantidad que el catalizador acabado contenía 3,3 g de paladio por litro. Además, se aplicó cloruro de oro en solución acuosa

25. en tal cantidad que el catalizador acabado contenía 1,5 g de oro por litro.

30. El soporte de catalizador impregnado con las sales metálicas fué secado y entonces las sales metálicas fueron reducidas con un solución alcalina de hidrato de hidrazina. Subsiguientemente, el cata



16 DIC. 1951

- lizador fué lavado hasta estar exento de cloro. Después del secado, el catalizador fué calentado durante 4 horas a 500°C en una corriente de aire, transformándose el metal de paladio en óxido de paladio. A una temperatura de 400°C
5. el catalizador fué tratado subsiguientemente con etileno gaseoso durante 4 horas, haciéndose pasar por hora 100 litros de etileno sobre 1 litro del catalizador. Después del enfriamiento y del enjuague con nitrógeno, el catalizador fué impregnado con acetato de potasio a tal grado
10. que el mismo por litro contenía 25 g de acetato de potasio.
- b) Sobre 1 litro de este catalizador se hizo pasar bajo una presión de 5 atmósferas en corriente descendente a 140°C por hora una mezcla consistente en:
15. 10,1 moles de etileno
 8,3 " de ácido acético
 2,0 " de oxígeno.
- En la cámara de reacción procedió entonces la reacción de los componentes de reacción como para formar acetato de vinilo y agua, formándose pequeñas cantidades de ácido carbónico como producto secundario. En la siguiente
20. ta
- bla 2, bajo 2 b, se indica el rendimiento en acetato de vinilo calculado en gramos de acetato de vinilo por litro de la cámara de reacción y hora, así como la selectividad de la formación de acetato de vinilo como relación
25. molar del acetato de vinilo formado, calculado sobre el etileno reaccionado. El resto que completa a 100, es esencialmente dióxido de carbono.
- c) Al cabo de un tiempo de trabajo de 1100 horas, los resultados se habían empeorado. El rendimiento había disminuido
- 30.



- nuido hasta 50 g/litro . hora *6 DIC 1961* selectividad hasta un 85%, de modo que el catalizador debía ser regenerado. Se lo saca de la cámara de reacción y, para la eliminación del acetato de potasio contenido
5. en el mismo, se lo lavó intensivamente con agua. Subsiguientemente se calentó el catalizador primeramente con un nitrógeno que contenía un 2% de oxígeno, y después con aire a 550°C durante 12 horas, con lo cual fueron eliminados, como ácido carbónico, los compuestos de carbono polimerizados contenidos en el catalizador. Una vez terminada la oxidación, el catalizador fué reducido en la forma arriba descrita con etileno y entonces revestido nuevamente con acetato de potasio. La reacción con este catalizador fué llevada a cabo de la misma manera que la arriba descrita.
10. Los resultados obtenidos surgen de la tabla 2 bajo 2 c. Se vé que el catalizador regenerado corresponde enteramente en el rendimiento y en la selectividad al catalizador nuevo.
15. d) Para la comparación se hicieron los siguientes ensayos: Primeramente se preparó el nuevo catalizador en la forma arriba descrita, pero después de efectuarse la reducción con hidrazina y de eliminarse las sales por lavado, al catalizador se agregaron las precitadas cantidades de acetato de potasio. Con este catalizador se llevó a cabo la reacción de la manera arriba descrita. Los resultados en cuanto a rendimiento y selectividad surgen de la tabla 2 bajo 2 d. Al cabo de un tiempo de trabajo de 1100 horas también aquí era deseable la regeneración y se la efectuó en la
- 20.
- 25.
- 30.



misma forma que la arriba descrita, pero no se redujo el catalizador oxidado con etileno, sino bajo iguales condiciones con hidrógeno. La eficacia del catalizador regenerado puede apreciarse de la tabla 2 bajo 5. 2 e. Se vé que tan solo aproximadamente un 60% de la actividad del catalizador nuevo fué alcanzado.

T A B L A 2

Catalizador tratado con etileno
2 b nuevo 2 c regenerado

10.	tiempo de trabajo en horas	g/l.h	selec-tividad %	g/l.H	selec-tividad %
	100	106	92	110	93
	200	112	92	108	93
	400	110	92	107	92
	600	105	91	104	91
	800	92	89	95	88
15.	1000	70	86	76	86
	1100	51	85	58	84

Catalizador tratado con hidrazina y H₂
2 d nuevo 2 e regenerado

20.	TIEMPO de trabajo en horas	g/l.h	selec-tividad %	g/l.h	selec-tividad %
	100	110	92	61	90
	200	109	92	60	90
	400	102	93	58	88
	600	96	92	49	87
	800	82	90	21	85
	1000	60	89		
25.	1100	43	88		

-N O T A-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modifi-

30.



16 DIC. 1967

- caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 50987 IVb/12 o de 17 de diciembre de 1.966
5. acogién^{do}se, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE METALES PRECIOSOS EN ESTADO ELEMENTAL", caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de catalizadores de metales preciosos en estado elemental, susceptibles de emplearse en la obtención de ésteres orgánicos insaturados, mediante reacción de olefinas con ácidos orgánicos y oxígeno, a temperatura elevada, y en presencia de los citados catalizadores que contienen dicho metal precioso en estado elemental, preferentemente soportados, caracterizado porque se reducen, a temperatura elevada, compuestos de metales preciosos en presencia de hidrocarburos.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, la citada reducción se efectúa en presencia de hidrocarburos gaseosos.
20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, como hidrocarburos presentes en la citada reducción se emplean olefinas.
25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, como metal precioso se emplea, preferentemente paladio.
- 30.



16 DIC 1967

- 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, los citados compuestos de metales preciosos se transforman en óxidos, antes de efectuar la reducción.
- 5. 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque, para la regeneración del catalizador, dicho metal precioso se transforma en el óxido antes de la reducción.
- 10. 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reducción se efectúa a temperaturas comprendidas entre 100 y 600°C, preferentemente entre 300 y 500°C.
- 15. 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, como agente de reducción se emplea etileno.
- 9^a.- "Procedimiento para la preparación de catalizadores de metales preciosos en estado elemental", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 DIC. 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: E. Hernández Ruiz