



CONCEDIDA  
28 FEB. 1977  
ES

NÚMERO 446211  
FECHA DE PRESENTACION 18 Marzo 1976

AI

PATENTE DE INVENCION

A1 446211 770601 B01J 23/96

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO P 25 13 125.3	(32) FECHA 25-3-1975	(33) PAIS República Federal Alemana
---	-------------------------	--

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B 01 J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR CATALIZADORES DE PALADIO"

(71) SOLICITANTE (S)  
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)  
1) Prof. Dr. Hans Fernholz      3) Dr. Hans-Joachim Schmidt  
2) Dr. Hans Krekeler            4) Dr. Friedrich Wunder

(73) TITULAR (ES)  
El mismo solicitante

(74) REPRESENTANTE  
D. PABLO AGUDO OBREGON

POOR  
QUALITY

446211

PATENTE DE INVENCION

post

" PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR CATALIZADORES DE PALADIO".

Memoria descriptiva

El invento se refiere a un procedimiento para regenerar catalizadores de soporte a base de paladio, que son utilizados para la oxidación de olefinas en la fase gaseosa, en especial para la obtención de acetato vinílico a partir de etileno y respectivamente acetato alílico a partir de propileno

ácido acético y oxígeno. Esta clase de catalizadores muestran frecuentemente una pérdida paulatina de actividad al cabo de un uso prolongado. Los catalizadores de la oxalación correspondientes a este tipo han sido descritos ya frecuentemente. En estado no usado se diferencian sustancialmente en que unos contienen el paladio en forma covalente o elemental, mientras que los otros lo contienen en forma bivalente, como sal o compuesto. Las dos clases pueden regenerarse por el procedimiento de acuarado con el invento.

Los catalizadores son apropiados en especial para la oxalación de olefinas  $C_nH_{2n}$ , con 2 a 12 átomos de carbono, en especial de las que contienen 2 a 4 átomos de carbono en la molécula, mediante la reacción con ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, no sustituidos, con hasta 10 átomos de carbono en la molécula, y que son evaporables en las condiciones de la reacción. Son preferibles los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, no sustituidos, con 2 a 5 átomos de carbono en la molécula, o sea, el ácido acético, el ácido propiónico, los ácidos n e isobutírico, o los diversos ácidos valéricos.

Como soportes del catalizador pueden considerarse todos los materiales inertes que, en las condiciones de la oxalación, no pierden su resistencia mecánica. Son apropiados, por ejemplo, el ácido silícico, el gel de sílice, silicatos, silicatos de aluminio, el carbón activo, el óxido de aluminio, las espinelas, el circonio, la piedra pómez y el carburo de silicio.

Los soportes del catalizador pueden diferenciarse ampliamente en sus propiedades físicas. Un material soporte apropiado es, por ejemplo, un ácido silícico con una superficie de entre 40 y 300 m<sup>2</sup>/g y un radio medio de poros de entre 50 y 2000 Å.

35 Como compuestos de paladio hay que considerar todas las sales y complejos que sean solubles, así como reducibles, y que no dejen en el catalizador acabado sustancias desactivan-  
tes, tales como halógenos o azufre. Especialmente apropiados son los carboxilatos de paladio, con preferencia las sales de los  
40 ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 a 5 átomos de carbono, tales como el acetato, el propionato o el butirato. Asimismo son apropiados, por ejemplo, el nitrato de paladio, el nitrito de  
paladio, el oxihidrato de paladio, el oxalato de paladio, el succinato de paladio, el benzoato de paladio, el salicilato de pa-  
45 ladio, el propionato de paladio, el acetilacetato de paladio y el acetosacetato de paladio. Ahora bien, pueden emplearse tam-  
bién compuestos como el sulfato de paladio y los halogenuros del paladio, siempre que se cuide de que se elimine el radical sul-  
fato, por ejemplo, mediante precipitación con acetato de bario,  
50 o bien el halógeno, por ejemplo, mediante precipitación con ni-  
trato de plata, antes de la impregnación, de modo que el ion de sulfato o de halógeno no llegue al soporte. Debido a su solu-  
bilidad y su accesibilidad es el acetato de paladio el compues-  
to de paladio preferido en especial.

55 El contenido de paladio del catalizador oscila por lo

general entre 0,5 y 5 % en peso, refiriéndose la parte de metal a la masa total del catalizador de soporte.

60 La impregnación del soporte del catalizador puede efectuarse recubriendo el material soporte con la solución del compuesto de paladio, vertiéndose o filtrándose a continuación el exceso de solución. Como disolventes pueden considerarse, por ejemplo, los ácidos carboxílicos, que también pueden contener agua.

55 La solución empleada para impregnar el soporte del catalizador contiene, con preferencia, además del compuesto de paladio, adicionalmente también sales y compuestos de otros metales, que actúan a manera de activadores, promotores o cocatalizadores. Adiciones activantes o cocatalizantes para la oxidación de olefinas son, por ejemplo, carboxilatos alcalinos y carboxilatos alcalinotérreos como, por ejemplo, el acetato potásico, 70 el acetato sódico, el acetato de litio, el propionato sódico, el isobutirato cálcico y el acetato de magnesio; son también apropiados compuestos alcalinos y alcalinotérreos que, en las condiciones de la reacción, se transforman en los carboxilatos, tales como, por ejemplo, hidróxidos, óxidos y carbonatos. Como 75 adiciones activantes o cocatalizantes pueden considerarse asimismo sales, compuestos y compuestos complejos del cadmio, bismuto, cobre, manganeso, hierro, cobalto, cerio, vanadio y uranio, que no contengan halógenos ni azufre, por ejemplo, los carboxilatos, ácidos, hidróxidos, carbonatos, citratos, tartratos, 80 nitratos, acetilacetonatos, benzilacetonatos, acetoacetatos.

Especialmente son apropiadas el acetato de cadmio, el acetato de bismuto, el acetilacetato de cobre y el citrato de hierro. También pueden ser empleadas mezclas de distintas ediciones. Cada activador individual se agrega por lo general en una proporción de 0,01 a 4% en peso, refiriéndose la parte metálica del activador a la masa total del catalizador de soporte.

Los mencionados catalizadores de soporte de paladio pueden emplearse para la oxalación en forma reducida o sin reducir.

La oxalación se efectúa por lo general haciendo pasar sobre el catalizador ácido carboxílico, alifático y oxígeno o gases oxigenados, a temperaturas de 100 a 250°C, con preferencia de 120 a 220°C, y a presiones de 1 a 25 bar, con preferencia de 1 a 20 bar, pudiendo los componentes que no han reaccionado ser conducidos en ciclo. Al mismo tiempo es conveniente elegir las relaciones de concentración de tal modo, que la mezcla de la reacción se encuentre fuera de los límites de explosión conocidos. Convenientemente se mantiene baja la concentración del oxígeno, por ejemplo, al emplearse etileno, por debajo de 8% en volumen (con relación a la mezcla de gases, oxígeno de ácido acético). Ahora bien, en determinadas circunstancias resulta ventajosa también una dilución con gases inertes, tales como nitrógeno o anhídrido carbónico. Especialmente el CO<sub>2</sub> es apropiado para la dilución en procesos cíclicos, puesto que durante la reacción se forma en pequeñas cantidades.

Procedimientos para regenerar catalizadores portadores a base de metal de paladio han sido descritos multiples veces. Asi, por ejemplo, son necesarios para la regeneración del catalizador descrita en la solicitud de patente alemana publicada  
110 no 2.420.374 los pasos siguientes:

- a. Un catalizador portador a base de metal de paladio gastado, se lava e impregna con ácido clorhídrico diluido, que contiene una pequeña cantidad de hidracina;
- b. el catalizador lavado se seca parcialmente, a saber, hasta  
115 una humedad residual de 65 a 95 %;
- c. el catalizador, todavía húmedo, se trata con cloro gaseoso;
- d. se hace pasar aire húmedo por encima del catalizador;
- e. el catalizador clorado se trata con una solución acuosa, alcalina y reductora;
- 120 f. el catalizador reducido resultante se lava con una solución acuosa, y
- g. se seca.

Este procedimiento tiene en realidad la ventaja de que se evita el oneroso y costoso desprendimiento de los metales nobles del soporte del catalizador. Pero en cambio está caracterizado por siete pasos individuales, lo que resulta muy desventajoso para su puesta en práctica a escala industrial. Algo similar ocurre también en otros procedimientos de regeneración hasta ahora descritos.

125 El objeto del presente invento es ahora un procedimiento

para regenerar catalizadores portadores de paladio empleados para la oxalación de olefinas en la fase gaseosa y que, aparte de paladio, no contienen ningún otro metal noble, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que el catalizador portador de paladio agotado es tratado con una mezcla que, por un lado, consiste en un ácido graso líquido en condiciones normales y, por otro lado, en óxido de nitrógeno, agregándose eventualmente oxígeno o gases oxigenados, ácido nítrico, peróxidos o perácidos, secándose a una temperatura de por debajo de 90°C, y evapórandose el ácido graso hasta un contenido residual de menos de 2 % en peso.

Como componente de ácido graso en la mezcla de regeneración pueden considerarse los ácidos monocarboxílicos alifáticos citados ya como productos a emplear en la reacción de la oxalación. Con preferencia se utiliza ácido acético.

Como segundo componente de la mezcla de regeneración se emplea con preferencia ácido nítrico.

En catalizadores con una pérdida más fuerte de actividad, originada posiblemente por la formación de óxidos inactivos del paladio, puede ser conveniente reducir el catalizador usado, antes de la regeneración, haciendo pasar para ello por encima de él hidrógeno a una temperatura de entre 100 y 200°C.

Un catalizador portador de paladio regenerado por el procedimiento conforme al invento tiene, en las mismas condiciones de ensayo, el mismo nivel de rendimiento que uno recién obtenido, no consumido. Resulta muy sorprendente que el procedimiento

del invento no origine una modificación y redistribución de los aditivos actuantes como activadores, promotores o cocatalizadores.

160 Para la puesta en práctica del procedimiento conforme al invento se impregna el catalizador soporte agotado con la mezcla de regeneración. En atención a las pérdidas por solución y para evitar una redistribución de las materias del contenido del catalizador, es conveniente emplear la cantidad de mezcla o solución regenerante correspondiente al volumen de poros del catalizador portador. La impregnación puede efectuarse en la fase líquida o por condensación encima de la mezcla de regeneración presente en forma de vapor. Para la regeneración es ventajoso dejar el catalizador portador impregnado abandonado a sí mismo a una temperatura de entre 40 y 100°C durante al menos 10 horas. La impregnación y regeneración pueden tener lugar a este respecto en el mismo recipiente.

175 Es conveniente emplear mezclas de regeneración en las que prepondera la parte de ácido graso. En general contiene el ácido graso 0,1 a 20% en peso, con preferencia 1 a 10 % en peso del otro componente.

180 El secado se practica ventajosamente bajo presión reducida. Es recomendable asimismo llevar a cabo el secado en una corriente de gas inerte, por ejemplo, en una corriente de nitrógeno o también de anhídrido carbónico, en especial si se trabaja a presión normal o sobrepresión.

Las ventajas del procedimiento del invento son muy di-  
versas. Aparte de evitarse el costoso desprendimiento de las sus-  
tancias activas del material soporte, la regeneración conforme  
al invento puede realizarse no solamente fuera, sino también den-  
tro del reactor para la oxidación, con lo que sobre todo re-  
sulta superflua la extracción del catalizador agotado, que origi-  
na gastos considerables y roba mucho tiempo.

Ejemplo 1

1 litro (aproximadamente 600 g) de un catalizador de  
ácido silícico que contiene 2,1% de paladio, así como 1,7% de  
cadmio, 1,9% de potasio y 0,37% de manganeso en forma de los ace-  
tatos (refiriéndose los tantos por ciento de contenidos a los  
elementos), y cuyo rendimiento había descendido de 840 g de ace-  
tato vinílico por litro y hora de servicio a 430 g, se recubre  
y entremezcla rápidamente con una solución de 7,5ml de ácido ni-  
trico concentrado en 350 ml de ácido acético. Con ello se absor-  
be toda la cantidad de líquido por el catalizador. El catali-  
zador húmedo se almacena durante 24 horas a 60°C en un recipien-  
te cerrado de manera suelta, y después se escase a 200 Torr y 60°C  
en una corriente de nitrógeno, hasta un contenido residual de áci-  
do acético de 1,2 %.

El catalizador regenerado de este modo tiene en las con-  
diciones usuales de ensayo (175 a 180°C, 8 a 9 atmósferas, mar-  
chasepleada por litro y horas 1500 g de ácido acético, 2550 ml  
de etileno, 200 ml de oxígeno) un rendimiento por espacio y tiempo

de 855 g de acetato vinílico por litro y hora.

Ejemplo 2

4,5 litros del catalizador parcialmente desactivado  
en el servicio, citado en el ejemplo 1, se recubren con una so-  
lución a base de 1360 ml de ácido acético y 34 ml de ácido nítri-  
ca concentrado, que se pulveriza encima y se entremezcla conti-  
nuamente con el catalizador. El tratamiento ulterior se practi-  
ca del mismo modo que en el ejemplo 1.

Rendimiento por espacio y tiempo del catalizador regre-  
nerados 860 g de acetato vinílico por litro y hora.

Ejemplo 3

1 litro del catalizador consumido citado en el ejemplo  
1 se caldea en un tubo a 80°C. Después se hace pasar a 70°C una  
corriente de aire saturado con ácido acético, hasta que se han  
condensado 360 ml de ácido acético sobre el catalizador. A la  
corriente de aire se le agregan seguidamente óxidos de nitróge-  
no, hasta que han sido absorbidos 3,5 NL de óxidos de nitrógeno.  
Al cabo de permanecer el catalizador durante 3 días a 80°C, se  
seca en una corriente de nitrógeno a 400 Torr y 60°C, hasta un  
contenido residual de ácido acético de 1,6%. Su rendimiento por  
espacio y hora asciende a 845 g de acetato vinílico por litro  
y hora.

Ejemplo 4

1 litro de un catalizador consistente en 1,8 % de pa-  
ladio, así como en 0,3% de bismuto y 2 % de potasio (en forma

de acetatos, refiriéndose los tantos por ciento de contenido a los elementos) sobró ácido silícico, y cuyo rendimiento había descendido durante el servicio desde 750 g de acetato alílico por litro y hora hasta 380 g, se impregna con una mezcla a base de 235 350 ml de ácido butírico y 7,5 ml de ácido nítrico concentrado, y se mantiene durante 10 horas a 80°C. A continuación se seca como en el ejemplo 1, hasta un contenido residual de 1,0% de ácido butírico.

El catalizador así regenerado tiene en las condiciones usuales de la acetoxilación un rendimiento por espacio y tiempo de 740 g de acetato alílico por litro y hora.

#### Ejemplo 5

1 litro de un catalizador consistente en 1,8% de paladio, así como en 0,9 % de vanadio (en forma de acetilacetato) y 2 % de potasio (en forma de acetato) (refiriéndose los tantos por ciento de contenido a los elementos) sobre ácido silícico, y cuyo rendimiento había descendido durante el servicio desde 680 g de acetato alílico por litro y hora hasta 180 g, se reduce a 245 180°C con una mezcla a base de 10% en volumen de hidrógeno y 90% en volumen de nitrógeno. El catalizador se impregna entonces con una mezcla a base de 310 ml de ácido acético y 55 ml de peróxido de hidrógeno al 30 %, mezcla que previamente se mantuvo durante 10 250 horas a 40°C. El catalizador húmedo se abandona seguidamente durante 5 días a sí mismo a 60°C, y se seca lo mismo que en el ejemplo 1.

El rendimiento por espacio y hora del catalizador

así regenerado asciendo a 650 g de acetato alílico por litro y hora.

Esta patente de invención se corresponde a la depa  
260 citada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número  
P 25 13 125.3 y tiene prioridad de fecha 25. Marzo, 1975 por  
acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto  
sobre propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio  
de la Unión de París.

265

REIVINDICACIONES

1.) Procedimiento para regenerar catalizadores porta  
dores de paladio, que son utilizados para la oxidación de  
olefinas en la fase gaseosa, y que, a excepción de paladio,  
no contiene ningún otro metal noble, caracterizado porque  
270 el catalizador portador de paladio usado se trata con una  
mezcla que, por un lado, consiste en un ácido graso líquido  
en las condiciones normales y, por otro lado, en óxidos de  
nitrógeno, eventualmente agregándose oxígeno o gases oxigena  
dos, ácido nítrico, peróxidos o perácidos, a una temperatura  
275 de por debajo de 90°C, y evaporándose el ácido graso hasta  
un contenido residual de menos de 8% en peso.

2) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizado porque, en calidad de componente de ácido gr  
so de la mezcla empleada para la regeneración, se emplean  
280 ácidos monocarbóxicos alifáticos saturados, no sustituidos  
con hasta 10 átomos de carbono en la molécula.

3.) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque, en calidad de segundo componente de la mezcla empleada para la regeneración, se emplea ácido nítrico.

4.) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla empleada para la regeneración consiste en 80 a 99,9% en peso en ácido graso, y en 0,1 a 20% en peso en el otro componente.

5.) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla empleada para la regeneración consiste en 90 a 99% en peso en ácido graso, y en 1 a 10% en peso en el otro componente.

6.) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el secado se lleva a cabo bajo presión reducida.

7.) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el secado se lleva a cabo en una corriente de gas inerte.


8.) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la regeneración del catalizador se realiza dentro del reactor utilizado para la oxidación.

9.) " PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR CATALIZADORES DE PALADIO".

Esta memoria

consta de 14 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 18 de Marzo de 1976

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'G' followed by a horizontal line extending to the right.