

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	12	A1
		21	<b>454991</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			<b>13 ENE. 1977</b>		

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 01 154.1		14 de enero de 1.976		Rep. Federal Alemana.

34	FECHA DE PUBLICIDAD	35	CLASIFICACION INTERNACIONAL	36	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J, C07C		

37	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para preparar un catalizador a base de metal precioso.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen+Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Gerhard Scharfe.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un nuevo catalizador que contiene metal precioso y un material de vehículo.

De la Patente publicada no examinada de la República Federal de Alemania No. 19 44 933, es conocido un procedimiento para la producción de un catalizador que comprende un metal precioso sobre un vehículo inerte, cuyo procedimiento está caracterizado porque el metal precioso, por reunión de una solución de una sal del mismo con un vehículo inerte tratado con una base, con un contenido de humedad dentro del margen de aproximadamente un 10 hasta un 90% de la saturación se precipita sobre el vehículo formado. En ese procedimiento, se obtienen catalizadores en los cuales la zona de la penetración del metal asciende hasta aproximadamente un 50% del radio de la bolita de vehículo.

En las patentes norteamericanas Nos. 3.775.342 y 3.822.308, se describen catalizadores de metal precioso y material de vehículo sobre vehículos de ácido silícico que son preparados por impregnación del vehículo con sales de metal precioso, realizándose después de la impregnación un tratamiento con álcali para precipitar los metales preciosos como óxidos y/o hidróxidos. Esos catalizadores pueden dar resultados satisfactorios, sobre todo, si contienen paladio y oro y sí, para la producción de acetos insaturados, se aplican oxígeno y ácido acético. Sin

embargo, se ha constatado que la actividad y las demás propiedades de los catalizadores varían de tiempo en tiempo y de una preparación de catálisis a otra.

5                   Por ésto, constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para preparar un catalizador de metal precioso y material de vehículo, particularmente un catalizador conteniendo paladio y oro, con ácido silícico como material de vehículo, que muestra una actividad particular que es obtenida en forma reproducible y que  
10                   dura mucho tiempo.

                  Los catalizadores obtenidos según la invención son aplicables en reacciones catalíticas, por ejemplo en la producción de acetato de vinilo en fase gaseosa a partir de etileno, oxígeno y ácido acético.

15                   De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se encontraron catalizadores que contienen metal precioso en forma reproducible en una distribución esencialmente homogénea. Si los catalizadores de acuerdo con la invención contienen dos metales, estos metales  
20                   pueden estar contenidos esencialmente en igual distribución.

                  Ahora se ha encontrado un catalizador que consta de metal precioso, de un material de vehículo y eventualmente de aditivos usuales, el cual está caracterizado porque comprende

25                   a) una zona tridimensional de borde pobre en o exenta de

metal precioso,

- b) una zona tridimensional anular rica en metal precioso,
- c) un núcleo pobre o exento de metal precioso.

5 En una forma de realización especial, estos catalizadores contienen metal precioso sobre un vehículo y constan

- a) de una zona tridimensional de borde pobre en o exenta de metal precioso, de un espesor de 5 a 20 % del radio de las partículas de catalizador,
- 10 b) de una zona tridimensional rica en metal precioso, de un espesor de 5 a 45 % del radio de las partículas de catalizador,
- c) de un núcleo pobre en o exento de metal precioso, de un espesor de 50 a 75 % del radio de las partículas de cata-  
15 lizador.

El catalizador según la invención puede contener uno o varios metales preciosos. La cantidad de metal precioso o de los metales preciosos puede variar dentro de límites amplios. A título de ejemplo, son apropiadas las cantidades de metal precioso de 1 a 10g por litro de catalizador. De preferen-  
20 cia el catalizador según la invención contiene paladio o paladio y oro en el margen de cantidades indicado. Un litro de catalizador con tiene preferiblemente 2 a 5g de paladio y 1 a 2g de oro. El pala- dio y el oro forman una serie continua de cristales mixtos (véase;

Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Tomo 68, página 691). Dentro de los márgenes indicados de las cantidades, son preferidas tales cantidades de paladio y de oro que corresponden a mezclas que a temperaturas alrededor de 200°C muestran una capacidad máxima de adsorción para hidrógeno. Según Gmelin, arriba citado, Hoja 702, los cristales mixtos de paladio - oro que contienen 20 a 45% en peso de oro, tienen a una temperatura de 223°C una capacidad máxima de adsorción para hidrógeno. Los catalizadores según la invención contienen particularmente un 30 hasta un 35% en peso de oro, calculado sobre la cantidad total de paladio y oro.

El material de vehículo del catalizador según la invención puede ser de diferente forma geométrica, a título de ejemplo, el material de vehículo puede estar configurado como pastillas de forma vernicular. Las dimensiones geométricas del material de vehículo pueden estar, por ejemplo dentro del margen de 1 a 8 mm. Pueden estar también, por ejemplo dentro del margen de 4 a 6 mm o de 2 a 4 mm o de 3 a 6 mm. Una forma geométrica apropiada es particularmente la forma esférica, por ejemplo esferas con diámetros del margen de 4 a 6 mm.

La superficie específica del material de vehículo puede variar dentro de límites amplios. Apropiadamente, a título de ejemplo, materiales de vehículo con una superficie interior de 50 a 300 m<sup>2</sup>/g, particularmente de 100 a 200 m<sup>2</sup>/g (medida según el método BET).

Como materiales de vehículo, entran en consideración, por ejemplo ácido silfícico, óxido de aluminio, silicatos de aluminio o espinelas. Un material de vehículo preferido es el ácido silfícico.

5 Una forma de realización preferida del catalizador según la invención, es el catalizador de forma esférica, en el cual la zona tridimensional anular rica en metal precioso está situada dentro de una cubeta esférica cuyo diámetro interior asciende a un 70% y cuyo diámetro exterior asciende a un 85% del diámetro exterior del catalizador en forma de bolita. Es ventajoso que el grosor medio de la zona tridimensional anular rica en metal precioso sea menor de un 10% del radio del catalizador en forma de bolita.

10 Una forma de realización preferida ulterior del catalizador según la invención, consiste en que un 70% hasta un 100% en peso del metal precioso existente en el catalizador está presente en la zona tridimensional anular rica en metal precioso.

15 La determinación de la posición de la zona tridimensional anular rica en metal precioso puede proceder mediante los índices relativos de medición  $MZ_{20}^S$  y  $MZ_{20}^M$  que son determinados como sigue:

20 20 bolitas de catalizador son embutidos en materia sintética y por el centro de cada bolita de catalizador se practica un corte. En la imagen de corte se destacan una zona

de borde blanca o agrisada correspondiente a la zona tridimensional de borde pobre en o exenta de metal precioso, una zona anular de color gris oscuro o negro correspondiente a la zona tridimensional anular rica en metal precioso y un núcleo blanco o agrisado correspondiente al núcleo pobre en o exento de metal precioso. En cada una de las 20 bolitas, se hace, por ejemplo mediante un microscopio medidor, una determinación del diámetro exterior de la bolita de catalizador (d), del diámetro exterior de la zona anular de color gris oscuro o negro ( $d_a$ ) y del diámetro interior de la zona anular de color gris o negro ( $d_i$ ). De estos valores de medición resulta el índice relativo de medición  $MZ \frac{S}{20}$ , de tal manera que para cada una de las 20 bolitas se determina el valor

$$\frac{(d_i + d_a) \cdot 100}{2 \cdot d}$$

y el promedio aritmético de estos valores individuales.

En la determinación del índice relativo de medición  $P \frac{M}{20}$  se procede en forma similar a aquella de la determinación del índice relativo de medición  $P \frac{S}{20}$ , pero la medición de la zona anular rica en metal precioso procede por un análisis de líneas a lo largo de un diámetro sobre el corte practicado por el centro de la bolita de catalizador. El análisis de líneas se hace mediante un microanalizador de rayo electrónico, cuya construcción y modo operativo se describen en "Farbe und Lack",

Tomo 76, páginas 115-123 (1970).

Una forma de realización preferida ulterior del catalizador según la invención muestra índices relativos de medición  $P_{20}^S$  y  $P_{20}^M$  que están entre 70 y 85.

5 Es de ventaja el hecho de que, estando presentes varios metales preciosos, por ejemplo paladio y oro, la distribución de los metales preciosos a lo largo de un radio en una partícula de catalizador es esencialmente la misma. Por ejemplo, en los catalizadores preferidos, el oro está  
10 esencialmente en los lugares en que está también el paladio.

Dado que los catalizadores de acuerdo con la invención, en el núcleo que puede abarcar hasta un 70 % del radio de la partícula, no contienen prácticamente ningún metal precioso, se pueden ahorrar cantidades sustanciales de  
15 metal precioso y al mismo tiempo pueden lograrse elevadas eficiencias de los catalizadores, calculadas sobre la cantidad empleada de metal precioso.

En virtud de que los componentes de metal precioso en la proximidad de la superficie son particularmente  
20 eficaces, pero en la aplicación de los catalizadores se produce un desgaste de la superficie, por razones económicas no es deseado que el metal precioso se encuentre en la superficie o inmediatamente adyacente a la superficie.

Los catalizadores según la invención tienen  
25 metal precioso en la proximidad de la superficie, pero no tan

cerca que se observan notables pérdidas por frotamiento durante el uso usual. La zona de borde exenta de o pobre en metal precioso de las partículas de catalizador abarca aproximadamente un 15 % del radio total, o, en valores absolutos, aproximadamente 0,25 a 0,3 mm, preferiblemente 0,3 a 0,45 mm.

La cantidad principal del metal precioso se encuentra entre el núcleo exento de o pobre en metal precioso y la zona de borde exenta de o pobre en metal precioso.

Siempre que la presente invención se refiera a catalizadores conteniendo paladio y oro, es de importancia el hecho de que, dentro de la zona que contiene la cantidad principal de metal precioso, el paladio y el oro están presentes en el mismo o casi el mismo lugar. Una correspondiente medición es posible por determinarse el índice relativo de medición  $P_{20}^M$  separadamente para paladio y oro. Estos nuevos índices de medición se designan  $P_{20}^M$  (Pd) y  $P_{20}^M$  (Au).

Catalizadores preferidos según la invención muestran valores  $P_{20}^M$  (Pd) y  $P_{20}^M$  (Au) dentro del margen de 70 a 85. Una actividad particularmente elevada ocurre si los valores  $P_{20}^M$  (Pd) y  $P_{20}^M$  (Au) son iguales o tan solo poco diferentes, por ejemplo, si  $P_{20}^M$  (Pd) -  $P_{20}^M$  (Au) está dentro del margen de +5 a -5.

Una posibilidad importante de cambiar los valores  $P_{20}^M$  (Pd) y  $P_{20}^M$  (Au), es el contravalor del valor pH de una solución acuosa que se obtiene, por ejemplo como sigue:

Un litro de material de vehículo es impregnado con una solución conteniendo sal de paladio y sal de oro, siendo la cantidad de sales suficiente para obtener en el catalizador acabado la cantidad deseada de estos metales. Después de la impregnación, la masa es secada y una solución alcalina acuosa es agregada en una cantidad que corresponde a un 80 a 100% de la capacidad absorbente del vehículo. Se deja actuar la solución alcalina a la temperatura ambiente durante 24 horas. Luego se agrega tanta agua destilada o desionizada para que el material de vehículo sea justamente cubierta. Al cabo de 2 horas se separa por filtración la fase acuosa y en ella se determina el valor pH. Este valor pH se llama en adelante el valor pH (K).

En una forma de realización preferida para la producción de los catalizadores según la invención, la cantidad de los compuestos alcalinos en la solución para el tratamiento de las partículas de vehículo impregnadas, es ajustada de tal modo que resulta un valor pH (K) de más de 7, por ejemplo entre 7 y 9, preferiblemente entre 7,5 y 8,5.

El material de vehículo utilizado para la producción de los catalizadores puede mostrar diferentes propiedades, por ejemplo, una diferente acidez, lo que puede conducir a una distribución diferente de los metales preciosos o del metal precioso en la partícula de catalizador, aún cuando las partículas de catalizador son preparadas de igual manera.

Hasta el material de vehículo que es preparado según el mismo método, puede cambiar sus propiedades, si el material de vehículo es sometido a un tratamiento posterior, por ejemplo a un secamiento, a una calcinación o a un almacenamiento. Por ésto, es ventajoso determinar en un ensayo previo la cantidad óptima de los compuestos alcalinos requeridos, que es necesaria para la producción del catalizador, en cuyo ensayo el valor pH (K) es determinado según el método arriba descrito.

Al catalizador según la invención, antes de su empleo, pueden agregarse todavía aditivos usuales. Así, por ejemplo, en el empleo del catalizador según la invención en la producción de ésteres insaturados a partir de olefinas, oxígeno y ácidos orgánicos, son ventajosas las adiciones en si conocidas de acetatos de álcali o de compuestos que bajo las condiciones de reacción producen acetatos de álcali. Por ejemplo, puede agregarse entre 1 y 20% de acetato de álcali calculado sobre el material de vehículo.

La producción de los catalizadores según la invención puede ser realizada como sigue:

Sobre el material de vehículo predescrito, por ejemplo sobre ácido silícico en forma de bolitas de diámetros dentro del margen de 4 a 6 mm y de una superficie interior

dentro del margen de 50 a 300 m<sup>2</sup>/g, se impregna una solución de una o varias sales de metales preciosos. En esto se emplea preferiblemente una solución acuosa de las sales de metales preciosos. Si al material de vehículo ha de aplicarse paladio, la solución de impregnación puede contener, por ejemplo, cloruro de paladio, cloruro de sodio-paladio, nitrato de paladio y/o sulfato de paladio. Si al material de vehículo ha de aplicarse adicionalmente oro, la solución de impregnación puede contener adicionalmente, por ejemplo, cloruro de oro (III) y/o ácido tetracloroáurico (III). En la producción de catalizadores particularmente preferidos conteniendo paladio y oro, de preferencia, se emplea una solución acuosa de cloruro de sodio-paladio y de ácido tetracloroáurico (III). La cantidad de la solución de impregnación de sales de metales preciosos convenientemente es elegida tal que toda la solución de sales de metales preciosos es adsorbida por el material de vehículo. A título de ejemplo, puede emplearse tal cantidad de solución de sales de metales preciosos que corresponde a un 80 hasta un 100% de la capacidad de adsorción del material de vehículo, preferiblemente tal que corresponde a un 90 hasta un 95% de la capacidad de adsorción del material de vehículo. El contenido de la solución en sales de metales preciosos es elegido tal que, después de la impregnación, esté presente en el material de vehículo la cantidad deseada de metal precioso en forma de sal. Después de la impregnación, se lleva a cabo un secamiento, preferiblemente a temperaturas inferiores a 120°C, por ejemplo un seca-

miento en una corriente de aire a 100-120°C. Subsiguientemente se agrega una solución de reacción alcalina, por ejemplo una solución acuosa que contiene hidróxidos, bicarbonatos y/o carbonatos de álcali. Se deja actuar la solución alcalina durante  
5 cierto tiempo, por ejemplo durante 1 a 50 horas o 10 a 30 horas. La solución alcalina es aplicada en una cantidad tal que un extracto acuoso obtenido al cabo del tiempo de acción muestra un valor pH de más de 7, preferiblemente del margen de 7 a 9.

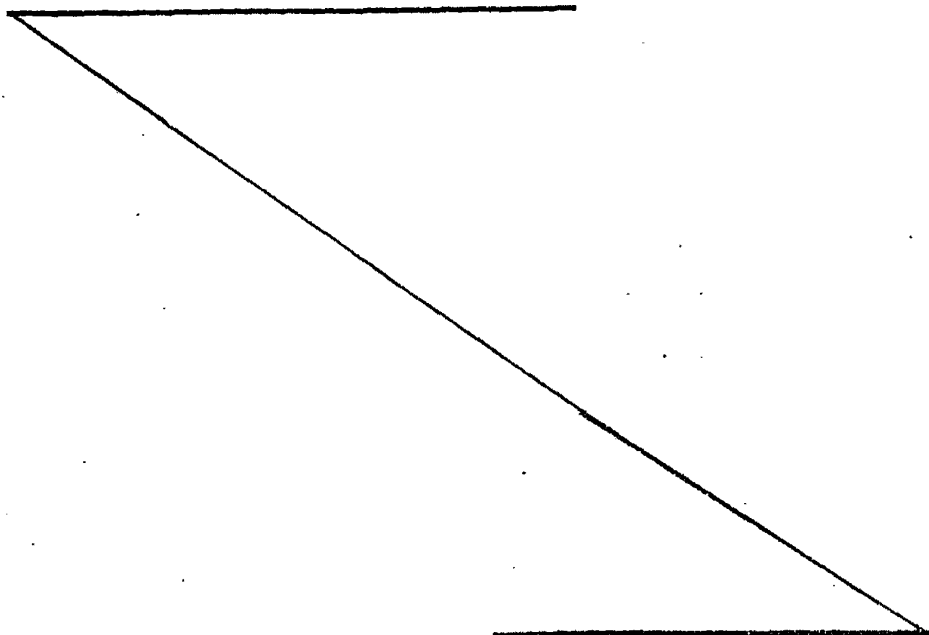
Es particularmente preferido emplear soluciones acuosas de hidróxido de sodio o de potasio. La  
10 cuestión de haberse aplicado o no la cantidad correcta de álcalis para obtener la deseada distribución de metal precioso en el catalizador, puede ser solucionada por mediación del valor pH (K) según el método arriba descrito. Si el  
15 valor pH(K) es inferior a 7, la distribución del metal precioso no es la deseada, como puede constatarse mediante métodos de medición más costosos, por ejemplo por determinación de los valores  $P_{20}^M$ ,  $P_{20}^S$ ,  $P_{20}^M$  (Pd) y/o  $P_{20}^M$  (Au). Si  
20 el valor pH(K) es mayor de 9, por lo general, no ocurren efectos desventajosos en cuanto a la distribución de metal precioso, sin embargo, en casos individuales puede ocurrir que el material de vehículo sea atacado o que los compuestos de metal precioso sean disueltos parcialmente.

No es posible cambiar la distribución del  
25 metal precioso o de los metales preciosos en este punto del

procedimiento de producción.

Convenientemente antes de la producción del catalizador, se toman varias pruebas y se las tratan con cantidades de álcali insignificamente diferentes y así se determina cual cantidad de álcali da el deseado valor  $pH(K)$ .

En los casos en que se emplean dos metales preciosos, por ejemplo paladio y oro, la distribución de los metales sobre la sección transversal del catalizador es muy parecida si es observado el margen indicado de valor  $pH(K)$ . Fuera de este margen de valor  $pH(K)$ , se presentan zonas que contienen relativamente mucho de uno de los metales y relativamente poco del otro.



Por el tratamiento con la solución alcalina, las sales de metal precioso son transformadas en compuestos insolubles en agua. La composición de estos compuestos insolubles no es conocida; posiblemente se trata de hidróxidos y óxidos, al menos en los casos en que la solución alcalina es una solución de hidróxido de sodio o de potasio. En el caso

dado, subsiguientemente pueden efectuarse un lavado, por ejemplo

con agua, y/o un secamiento. Entonces se hace un tratamiento

con un agente de reducción para transformar las sales, respecti-

vamente los compuestos de metal precioso presentes en la forma

metálica. La reducción puede proceder en la fase líquida, por

ejemplo con hidrato de hidracina, o en la fase gaseosa, por ejem-

plo con hidrógeno o hidrocarburos, por ejemplo etileno. Si se ha-

ce la reducción con una solución de hidrato de hidracina, se traba-

ja preferiblemente a la temperatura normal; en la realización de

la reducción en la fase gaseosa puede ser ventajosa trabajar a una

temperatura elevada, por ejemplo en la reducción con etileno a una

temperatura entre 100 y 200°C. El agente de reducción es aplica-

do convenientemente en exceso, de modo que con seguridad la tota-

lidad de las sales o compuestos de metal precioso es transformada

en la forma de metal. Finalmente, el catalizador así producido,

para la eliminación de sales, es lavada con agua, por ejemplo, en

el caso de emplearse una solución de cloruro de sodio-paladio, se

lava hasta que se deja de comprobar la existencia de iones de cloruro. Después del secamiento se obtiene un catalizador que muestra

- a) una zona tridimensional de borde pobre en o exenta de metal precioso,
- b) una zona tridimensional anular rica en metal precioso,
- c) un núcleo pobre en o exento de metal precioso.

El lavado eventualmente no hace falta, si por un lavado realizado después del tratamiento con álcalis, ya fueron eliminados todas las sales.

Según la finalidad de la aplicación del catalizador así producido, éste puede ser provisto todavía de aditivos usuales. Así son ventajosas, por ejemplo, adiciones de acetatos de álcali, si el catalizador ha de ser empleado para la producción de ésteres insaturados a partir de olefinas, oxígeno y ácidos orgánicos. Para esto, en este caso, el catalizador puede ser impregnado, por ejemplo con una solución de acetato de potasio y subsiguientemente puede ser secado.

Los catalizadores según la invención tienen la ventaja de que en la proximidad de la superficie no contienen metal precioso o contienen tan solo cantidades muy pequeñas de metal precioso y por esto no pueden perder por abrasión prácticamente ningún metal precioso. Por otra parte, se evita aproximada o totalmente que haya en el núcleo metal precioso que prácticamente no participa en la reacción, con el resultado de que se logra en total una dis-

tribución óptima del metal precioso activo.

Los catalizadores según la invención pueden ser empleados con ventaja en todas las reacciones para las cuales se aplican usualmente catalizadores de metal precioso con vehículo.

5 Los catalizadores según la invención pueden ser empleados con particular ventaja en la producción de acetato de vinilo a partir de etileno, oxígeno y ácido acético en la fase gaseosa. Para ésto son apropiadas particularmente tales catalizadores según la invención que contienen paladio y oro como metal precioso, ácido silícico como material de vehículo y adiciones de acetatos de álcali.

10 Tales catalizadores se distinguen, en la producción de acetato de vinilo arriba mencionada, también por una elevada actividad, selectividad y duración.

En la producción de acetato de vinilo con el

15 empleo de los catalizadores según la invención, se hace pasar por encima del catalizador una corriente de gas que contienen etileno, oxígeno o aire y ácido acético, así como ventajosamente pequeñas cantidades de acetato de álcali gaseoso. Bajo observación de los límites de explosión, la composición de la corriente de gas puede

20 ser variada dentro de límites amplios. A título de ejemplo, la proporción molar de etileno a oxígeno puede ser de 80:20 hasta de 98: 2 y la proporción molar del ácido acético a etileno de 100:1 hasta de 1:100, así como el contenido en acetato de álcali gaseoso puede ser de 2 a 200 ppm., calculados sobre ácido acético aplicado

25 En la corriente de gas pueden estar contenidos también otros gases

inertes, tales como nitrógeno, dióxido de carbono y/o hidrocarburos saturados. Como temperaturas de reacción entran en consideración temperaturas elevadas, preferiblemente tales del margen de 100 a 250°C. Como presión puede ser aplicada una presión algo reducida, la presión normal o una presión elevada, preferiblemente una presión de hasta 20 atmósferas de presión relativa.

Ejemplo 1. (Producción del catalizador)

1. litro de un vehículo de ácido silícico en forma de bolitas con diámetros del margen de 4 a 6 mm, con una superficie interior de 150 m<sup>2</sup>/g (según BET) y con una capacidad de adsorción de 350 ml de agua por litro, fué impregnado con 340 ml de una solución acuosa de cloruro de sodio-paladio y ácido tetracloroaurico (III). La cantidad de cloruro de sodio-paladio y ácido tetracloroaurico (III) en la solución correspondió a 3,3 g de paladio y 1,5 g de oro. El vehículo impregnado fué secado subsiguientemente con aire caliente de no más de 120°C, hasta que el contenido de humedad habia bajado hasta debajo de un 4%. Siguió un tratamiento del material secado con una solución de 6 g de hidróxido de sodio en 340 ml de agua. Subsiguientemente se dejó en reposo durante 16 horas a la temperatura ambiente, luego se lavó durante 24 horas con agua destilada. En las últimas fracciones del agua de lavado ya no podía comprobarse la existencia de ningunos iones de cloruro. El material así obtenido fué secado nuevamente y reducido durante 8 horas en la corriente de etileno sin presión a 150°C. Finalmente se impregnó con 30 g de acetato de potasio como solu-

ción acuosa y se secó otra vez.

El catalizador así producido muestra

- a) una zona tridimensional de borde pobre en o exenta de metal precioso,
- 5 b) una zona tridimensional anular rica en metal precioso,
- c) un núcleo pobre en y exento de metal precioso.

Embutiéndose las bolitas de catalizador en materia sintética y practicándose un corte por el centro de las bolitas, se ve una zona de borde agrisada, una zona anular negra  
10 y un núcleo blanco. La medición de la zona anular muestra que esta zona anular está dentro de un margen que abarca un 70 a un 85% del diámetro de la bolita de catalizador.

La determinación de los índices de medición  $P_{20}^S$  y  $P_{20}^M$  según los métodos arriba descriptos, da los  
15 siguientes valores:

$P_{20}^S = 77$ ,  $P_{20}^M = 78$ . El grosor medio de la zona tridimensional anular es de aproximadamente un 5% del radio de las bolitas de catalizador.

Aproximadamente un 90% del metal precioso  
20 existente en el catalizador se encuentra en la zona tridimensional anular.

Ejemplo 2. (Empleo del catalizador)

450 ml del catalizador producido según el  
Ejemplo 1, fueron introducidos en un tubo de reacción de un diámetro interior de 25 mm. Por encima del catalizador se hicieron  
25

5 pasar a una temperatura de 160°C y a una presión absoluta de 8 bares por hora 14,4 moles de ácido acético, 58 moles de etileno y 4,4 moles de oxígeno en forma de gas. Adentro de esta corriente de gas, delante del tubo de reacción, se pulverizaron por hora 100 ml de una solución al 0,05% en peso de acetato de potasio en ácido acético. Por litro de catalizador fueron formados por hora 615 g de acetato de vinilo. Del etileno reaccionado se transformó un 92% en acetato de vinilo y un 8% en dióxido de carbono. Al cabo de 1000 horas de reacción no podía observarse ningún decrecimiento de estos rendimientos del catalizador.

10

### Ejemplo 3

15 Se preparó un catalizador B. en forma correspondiente al modo operativo del ejemplo 1, pero el material de vehículo fue calentado durante 6 horas a 650°C, antes de que fue impregnado con la solución acuosa de cloruro de sodio-paladio y de ácido tetracloroaurico. La determinación del valor  $pH(K)$  dió 6,5.

### Ejemplo 4

20 Se preparó un catalizador C, en forma correspondiente al modo operativo del ejemplo 3, pero el material de vehículo fue adicionalmente almacenado durante 3 meses a la temperatura ambiente, antes de que fue impregnado con la solución acuosa de cloruro de sodio-paladio y de ácido tetracloroaurico. La determinación del valor  $pH(K)$

25

dió 7,0.

Ejemplo 5

Se preparó un catalizador D, en forma correspondiente al modo operativo del ejemplo 3, pero la cantidad de hidróxido de sodio fue aumentada a tal grado que la determinación del valor pH(K) dió 8,5.

Ejemplo 6

Para los catalizadores A, B, C, y D se determinó la diferencia de los valores  $P_{20}^M$  (Pd) y  $P_{20}^M$  (Au), resultando lo que sigue:

Catalizador	valor pH(K)	$P_{20}^M$ (Pd) - $P_{20}^M$ (Au) (en números absolutos)
A	7,5	1
B	6,5	12
C	7,0	5
D	8,5	1

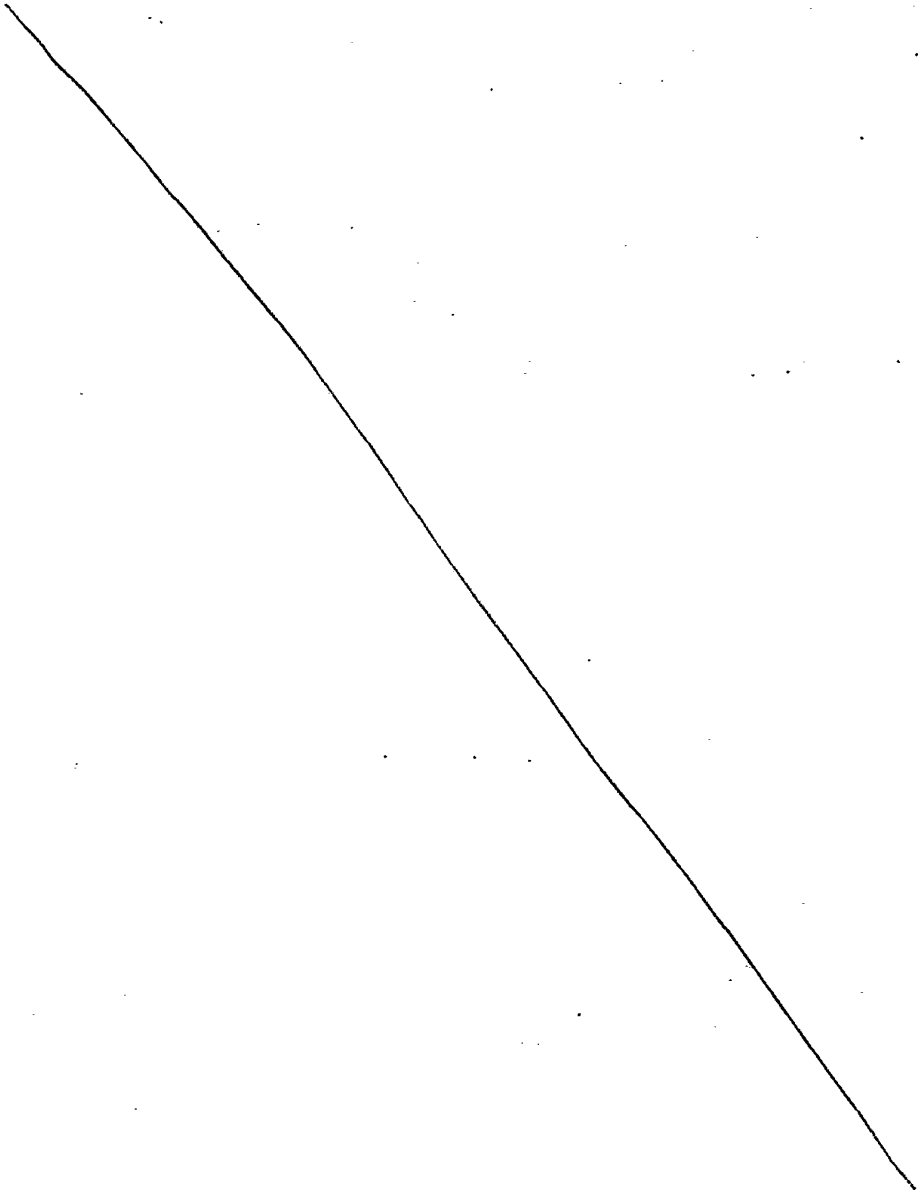
Ejemplo 7

El ejemplo 2 fue repetido, pero fueron empleados los catalizadores B, C y D. Fueron obtenidos los siguientes resultados:

Catalizador	rendimiento por volumen y tiempo (g por litro de catalizador por hora)	selectividad %
B	350	91
C	550	92
D	605	92

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar un catalizador a base de metal precioso, un material de vehículo y eventualmente de aditivos usuales, y que comprende:

- 5 a) una zona tridimensional de borde pobre en o exenta de metal precioso, b) una zona tridimensional anular rica en metal precioso, c) un núcleo pobre en o exento de metal precioso; caracterizado porque a) se impregna el material de vehículo con una solución de por lo menos una sal de metal precioso, de tal modo que el material de vehículo absorbe la  
10 solución, b) se seca el vehículo y la solución absorbida, c) se agrega al vehículo secado una solución alcalina en tal cantidad que esta es absorbida, siendo las sales de metal precioso transformadas en compuestos insolubles y mostrando  
15 un extracto acuoso posteriormente obtenido un valor pH mayor de 7, y d) se trata el vehículo con un agente de reducción para transformar los compuestos insolubles de metal precioso en el correspondiente metal precioso.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución en la etapa a) es una solución acuosa.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución contiene por lo menos una de las sales: cloruro de paladio, cloruro de sodio-paladio y nitrato de paladio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la solución contiene adicionalmente por lo menos una de las sales: cloruro de oro(III) y ácido tetracloroaurico.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la cantidad de la solución de sal de metal precioso comprende a un 80 hasta un 100 % en peso de la capacidad absorbente del material de vehículo.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de vehículo según la etapa a) es secado a temperaturas inferiores a 120°C.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución alcalina contiene por lo menos un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino o un bicarbonato de metal alcalino.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa d) es realizada ya sea a la temperatura normal con hidrato de hidracina acuoso o ya sea a una temperatura elevada con un hidrocarburo gaseoso o hidrógeno.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque según la etapa d), una solución acuosa de acetato de álcali es aplicada a las partículas y subsiguientemente es secada.

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1,

5 caracterizado porque se emplea una solución de sales de metal precioso que contiene por lo menos una de las sales cloruro de paladio, cloruro de sodio-paladio y nitrato de paladio y por lo menos una de las sales cloruro de oro (III) y ácido tetracloroaurico, correspondiendo la cantidad de la solución de sales a un 80 hasta un 100 % de la capacidad absorbente del material de vehículo, subsiguientemente se seca el vehículo a temperaturas inferiores a 120°C; la solución alcalina en la etapa c) contiene hidróxido de sodio y es aplicada en una cantidad que en un extracto acuoso da un valor pH de 7 a 9; se realiza la reducción en la etapa d) a la temperatura normal con hidrato de hidracina acuoso o a una temperatura elevada con hidrocarburo gaseoso o hidrógeno; se lavan luego las partículas con agua hasta que ya no sea más comprobable la existencia de iones de cloruro; se aplica a las partículas una solución acuosa de acetato de álcali y subsiguientemente se secan las partículas.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se emplea tanta solución de hidróxido de sodio que en el extracto acuoso resulta un valor pH de 7,5 a 8,5.

12.- Procedimiento para preparar un catalizador a base de metal precioso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ENE. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MOJER  
D. S. Director, L. Gerente Fundador

