

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 483**

51 Int. Cl.:
B01J 23/58 (2006.01)
C07C 67/055 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00910867 .1**
96 Fecha de presentación: **21.03.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1189694**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.03.2002**

54 Título: **CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN EN FASE GASEOSA DE ETILENO Y ÁCIDO ACÉTICO A ACETATO DE VINILO, PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACIÓN Y SU USO.**

30 Prioridad:
27.03.1999 DE 19914066

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.11.2011

73 Titular/es:
**CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH
LURGIALLEE 14
60439 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:
**HAGEMeyer, Alfred; WERNER, Harald;
DINGERDISSEN, Uwe; KÜHLEIN, Klaus;
DAMBECK, Günter; GEISS, Gerhardt;
RUTSCH, Andrea y WEIDLICH, Stephan**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 368 483 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores para la oxidación en fase gaseosa de etileno y ácido acético a acetato de vinilo, procedimiento para su fabricación y su uso

5 La presente invención se refiere a catalizadores de alta selectividad para la síntesis de acetato de vinilo a partir de etileno y ácido acético, a procedimientos para su fabricación así como a su uso.

Es conocido fabricar acetato de vinilo (VAM) en fase gaseosa a partir de etileno, ácido acético y oxígeno o gases que contienen oxígeno; los catalizadores de soporte usados para esta síntesis contienen Pd como metal activo y un elemento alcalino como promotor, preferiblemente K en forma del acetato. Como aditivos adicionales, se usan Cd, Au o Ba.

10 Según los documentos US-A-4.902.823, US-A-3.939.199 y US-A-4.668.819, se aplican los componentes catalíticos activos en distribución fina mediante empapado, pulverización, vaporización, inmersión o precipitación sobre el soporte de catalizador. Según el modo de trabajo descrito, se obtienen catalizadores en que se incorporan los componentes activos hasta el núcleo del soporte.

15 Son conocidos sin embargo catalizadores en que los componentes activos no se incorporan hasta el núcleo, sino solo a la parte externa más o menos grande de las partículas de soporte, es decir, la denominada envoltura de las partículas de soporte (documentos EP-A-0.565.952, EP-A-0.634.214, EP-A-0.634.209 y EP-A-0.634.208).

20 Los catalizadores conocidos en el estado de la técnica contienen como soportes materiales de soporte inertes conocidos como ácido silícico, óxido de aluminio, silicatos de aluminio, silicatos, óxido de titanio, carburo de silicio y carbón, y en su fabricación se someten los precursores de catalizador impregnados a una reducción, por ejemplo en fase gaseosa a temperaturas de 150-170°C, por ejemplo con etileno o H₂, o en fase líquida a temperaturas <100°C, por ejemplo con hidrazina. Se evitan intencionalmente temperaturas de reducción mayores, ya que a temperaturas >200°C comienza ya una notable sinterización de las partículas de metales nobles hasta aglomerados mayores con menor actividad catalítica.

25 Es conocido sin embargo también que los soportes impregnados con los componentes catalíticos activos pueden exponerse a intervalos de temperatura más elevados en el transcurso del procedimiento de fabricación de los catalizadores acabados. Así, los documentos US-A-5.336.802 y US-A-5.194.417 describen el tratamiento de catalizadores que contienen paladio y oro mediante etapas de oxidación y reducción únicas y múltiples secuenciales.

30 El documento EP-A-0.839.793 se refiere a un procedimiento para la fabricación de acetato de vinilo en presencia de un catalizador que contiene paladio, en cuya fabricación se somete el precursor de catalizador impregnado y tratado con un agente de reducción a una etapa de sinterización adicional a una temperatura de entre 500 y 1000°C.

Es conocido por el documento WO 98/18553 calcinar un catalizador que contiene paladio y oro después de la etapa de impregnación a una temperatura de 100 a 600°C en una atmósfera no reductora, y solo a continuación realizar la etapa de reducción. La calcinación puede realizarse a este respecto también en atmósfera de oxígeno.

35 También en los procedimientos dados a conocer en los documentos EP-A-0.839.793 y WO 98/18553, se realiza la fabricación de acetato de vinilo usando catalizadores de soporte que están basados en materiales de soporte inertes como ácido silícico, óxido de aluminio, aluminosilicatos, silicatos, óxido de titanio, carburo de silicio y carbón.

A causa de que los catalizadores encuentran uso en procesos llevados a cabo industrialmente, como la fabricación de acetato de vinilo, existe un gran interés en mejorar los catalizadores, particularmente respecto a su actividad y selectividad.

40 Era por tanto un objetivo de la presente invención poner a disposición catalizadores para la síntesis de acetato de vinilo que se caracterizaran por una actividad, selectividad y vida útil especialmente altas.

45 Era además objetivo de la presente invención preparar catalizadores que se caracterizaran por una estabilidad especialmente alta. Particularmente, los catalizadores deberían ser insensibles frente a oscilaciones de temperatura locales y sobrecalentamiento puntual ("puntos calientes"), así como frente a oscilaciones de la concentración de oxígeno durante el desarrollo de la reacción en la síntesis de acetato de vinilo y frente a tensiones mecánicas.

Se consiguen estos objetivos mediante un catalizador que se describe en la reivindicación 1.

El objeto de la invención se refiere a un catalizador como se describe en la reivindicación 1, a un procedimiento como se describe en la reivindicación 7 para su fabricación, así como a su uso como se describe en la reivindicación 13. Están incluidos otros rasgos de la invención en el texto de las reivindicaciones dependientes 2-6 y 8-12.

50 En adelante, se designa la reducción del soporte poroso cargado con compuestos de paladio que contiene al menos un óxido metálico reducible a una temperatura >200°C como reducción a alta temperatura, y se abrevia como HTR.

Es esencial para los catalizadores según la invención el uso de un material de soporte que contiene al menos un óxido metálico reducible que consiste en dióxido de titanio (TiO₂).

5 Son conocidos materiales de soporte, como ácido silícico, óxido de aluminio, silicatos de aluminio, silicatos, carburo de silicio o carbón, por el documento EP-A-723.810. El contenido de óxido metálico reducible TiO₂ asciende a este respecto a 0,1 a 25% en peso, referido al material de soporte total.

Pueden usarse igualmente mezclas de los óxidos metálicos reducibles con estos materiales inertes como soportes para los catalizadores según la invención. A este respecto, la proporción de materiales inertes puede ascender hasta 75% en peso, referida al material de soporte total. Preferiblemente, la proporción de materiales inertes asciende hasta 50% en peso, referida al material de soporte total.

10 Los materiales de soporte que contienen al menos el óxido metálico reducible TiO₂ se designan en adelante como material de soporte reducible.

15 Sorprendentemente, los materiales de soporte no reducibles conocidos en el estado de la técnica como, por ejemplo, ácido silícico u óxido de aluminio o sus mezclas, son inadecuados para la fabricación de los catalizadores según la invención. Son igualmente inadecuados como materiales de soporte los óxidos que pueden reducirse hasta metal en las condiciones de fabricación empleadas según la invención.

20 El soporte reducible puede utilizarse tanto en forma de polvo como de cuerpo moldeado. Se prefiere utilizar el material de soporte como cuerpo moldeado y se presenta en forma de gránulos, esferas, comprimidos, anillos, barras y barras nervadas, barras estrelladas, estrellas, extruidos huecos u otros cuerpos de moldeo técnicos. El diámetro o la longitud y grosor de las partículas de soporte se encuentra en general de 3 a 9 mm. La superficie del soporte se encuentra, medida con el procedimiento BET, a 15-250 m²/g. El volumen de poro se encuentra a 0,2 a 1,2 ml/g. La determinación del volumen de poro se realiza mediante porosimetría con mercurio.

Los materiales de soporte según la invención pueden fabricarse de cualquier modo conocido por el experto en la materia. En general, son obtenibles comercialmente.

25 Así, al cargar un soporte reducible con al menos un compuesto de paladio y a continuación realizar una reducción a alta temperatura a temperaturas de 300-600°C y, antes o después de la reducción, proporcionar adicionalmente al menos un compuesto metálico alcalino y eventualmente uno o varios promotores, se obtienen catalizadores que se caracterizan por una excelente actividad y selectividad, así como una marcada adhesividad del metal noble sobre el soporte.

30 La medida de la invención de HTR con soportes reducibles porosos cargados con compuestos de paladio se lleva a cabo a temperaturas de 300-600°C.

Se añade eventualmente al soporte así cargado a continuación uno o varios promotores adicionalmente. Preferiblemente, se usa al menos un compuesto de Au, Ba or Cd o mezclas de estos compuestos.

35 Sin embargo, se realiza preferiblemente la adición de promotores antes del tratamiento de HTR, ya sea mezclados con el o los compuestos de paladio o separadamente de los mismos, no desempeñando el orden ningún papel si el soporte reducible poroso se carga en primer lugar con el compuesto de paladio y entonces con los promotores o al contrario.

40 Los catalizadores según la invención contienen adicionalmente al menos un compuesto metálico alcalino, preferiblemente al menos un compuesto de potasio. La adición de metal alcalino al soporte poroso reducible puede realizarse antes del tratamiento de HTR, separadamente o mezclado con los promotores restantes y/o con el o los compuestos de paladio, o después del tratamiento de HTR, separadamente o mezclado con los promotores restantes.

Finalmente, los catalizadores según la invención pueden producirse correspondientemente al estado de la técnica y usarse en procesos industriales como, por ejemplo, en la síntesis de acetato de vinilo.

45 Según la invención, se carga el material de soporte reducible en primer lugar con un compuesto de paladio. El tipo de compuesto no es crítico en este sentido, a condición de que pueda alcanzarse una alta dispersión del metal. En este sentido, son adecuados compuestos de paladio solubles, particularmente sales hidrosolubles. Se prefieren, por ejemplo, compuestos de paladio de un grupo que comprende acetato de paladio (II), cloruro de paladio (II), sal de sodio del ácido tetracloropaládico (II) [Na₂PdCl₄] y nitrato de paladio (II). Además del acetato de paladio (II), pueden usarse otros carboxilatos de paladio, preferiblemente las sales de ácidos monocarboxílicos alifáticos de 3 a 5 átomos de carbono, por ejemplo, el propionato o butirato.

50 En el caso de los cloruros, debe asegurarse sin embargo que los iones cloruro se reduzcan a una cantidad residual tolerable antes del empleo del catalizador. Para ello, se lava el soporte de catalizador con agua después de la carga con compuestos de paladio y con los promotores y después de la HTR. Esto ocurre mediante lixiviación del soporte,

por ejemplo con agua, después de haber fijado sobre el soporte Pd y eventualmente Au mediante reducción de los metales.

Los compuestos de paladio citados pueden fabricarse de cualquier modo conocido por el experto en la materia. Sin embargo, son también obtenibles comercialmente en general.

- 5 Se usan como promotores compuestos de los elementos Au, Ba y Cd, particularmente sales solubles de estos compuestos.

Pertenecen a los compuestos de oro adecuados, por ejemplo, ácido tetracloroáurico (III) $[\text{HAuCl}_4]$, acetato de oro (III) $[\text{Au}(\text{OAc})_3]$ y aurato de potasio $[\text{KAuO}_2]$. Es recomendable añadir recientes respectivamente el acetato de oro o el aurato de potasio mediante precipitación del óxido/hidróxido a partir de soluciones de ácido aúrico, lavado y aislamiento del sedimento y captación en ácido acético o KOH. Los compuestos de oro se aplican preferiblemente sobre el soporte antes de la reducción a alta temperatura.

10

Pertenecen a los compuestos de cadmio adecuados, por ejemplo, acetato de cadmio $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ y otros carboxilatos de cadmio como, por ejemplo, el propionato o butirato. Los compuestos de cadmio pueden aplicarse sobre el soporte tanto antes como después de la reducción a alta temperatura.

15

Pertenecen a los compuestos de bario adecuados, por ejemplo, acetato de bario $\text{Ba}(\text{OAc})_2$, otros carboxilatos de bario como, por ejemplo, el propionato o butirato, así como hidróxido de bario $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Los compuestos de bario pueden aplicarse sobre el soporte tanto antes como después de la reducción a alta temperatura.

El catalizador según la invención contiene adicionalmente al menos un compuesto metálico alcalino, preferiblemente al menos un compuesto de potasio o rubidio y con especial preferencia al menos un compuesto de potasio.

20

Pertenecen a los compuestos de potasio adecuados, por ejemplo, acetato de potasio KOAc, carbonato de potasio K_2CO_3 , hidrogenocarbonato de potasio KHCO_3 e hidróxido de potasio KOH, así como todos los compuestos de potasio que se transforman en el acetato en las condiciones de reacción. Los compuestos de potasio pueden aplicarse sobre el soporte tanto antes como después de la reducción a alta temperatura.

25

Preferiblemente, se usan para la carga del soporte reducible poroso los acetatos, ya que estos contaminan con cloruro los catalizadores solo en muy pequeña cantidad.

Los compuestos metálicos se utilizan habitualmente a concentraciones de aproximadamente 0,1 a 100 g por l, preferiblemente de 1 a 50 g por l, referidas al disolvente.

30

Son adecuados como disolventes todos los compuestos en que los compuestos o sales elegidos son solubles y que son fáciles de volver a retirar mediante secado después de la impregnación. Son adecuados, por ejemplo para los acetatos, sobre todo ácidos carboxílicos no sustituidos, particularmente ácido acético, mientras que los cloruros son solubles sobre todo en agua o ácido clorhídrico diluido.

En el caso de que las sales no sean suficientemente solubles en ácido acético o agua, puede ser conveniente el uso adicional de un disolvente adicional además de agua o ácido acético, que también se utilizan como mezcla.

35

Se tienen en consideración como disolventes adicionales aquellos que son inertes y miscibles con ácido acético o agua. Se citan como aditivos para ácido acético cetonas como acetona y acetilacetona, además éteres como tetrahidrofurano o dioxano, acetonitrilo, dimetilformamida o también hidrocarburos como benceno.

La prueba con el componente activo de Pd y los promotores adicionales, así como con el compuesto metal alcalino, puede realizarse según procedimientos conocidos del estado de la técnica.

40

Los catalizadores acabados presentan los siguientes contenidos de metal, expresados en gramos de metal, referidos a 1 l de catalizador acabado:

Paladio:	en general	1-20 g/l
	preferiblemente	3-15 g/l
	particularmente	5-10 g/l
Contenido de metal alcalino:	en general	5-30 g/l
	preferiblemente	10-25 g/l
	particularmente	10-16 g/l

45

En el caso de que el catalizador acabado contenga adicionalmente uno o más promotores, los contenidos del promotor se encuentran respectivamente en general hasta 20 g/l, preferiblemente a 2-15 g/l y particularmente a 3-10 g/l.

Preferiblemente, se utilizan en la síntesis de acetato de vinilo los sistemas catalizadores basados en Pd/Cd/K, Pd/Ba/K o Pd/Au/K. Se prefieren especialmente sistemas que contienen Pd-Au-K. Es obligatorio para la presente invención exponer al menos Pd y eventualmente Au a la HTR, mientras que los demás promotores, así como los compuestos de potasio y otros aditivos, pueden añadirse tanto antes como después de la HTR.

- 5 Se muestra que los catalizadores según la invención son superiores a los catalizadores conocidos en el estado de la técnica respecto a la actividad y especialmente respecto a la selectividad en procesos industriales. Es uno de dichos procesos industriales importantes, por ejemplo, la síntesis de acetato de vinilo.

El empleo de los catalizadores según la invención en la síntesis de acetato de vinilo se caracteriza particularmente por las siguientes ventajas:

- 10 Sorprendentemente, se consigue un aumento de la selectividad de más de un 5%, que es medible mediante una drástica reducción de la oxidación total indeseada a CO₂.

Al mismo tiempo, se alcanza un aumento de la actividad de más de un 20% en comparación con los catalizadores conocidos en el estado de la técnica.

- 15 Mediante la medida según la invención de HTR, se induce una muy fuerte interacción de las partículas de metal noble con el soporte reducible, que altera las propiedades de las partículas de metal noble ventajosamente para la catálisis y que es responsable de un excelente anclaje mecánico sobre el soporte y por tanto de una alta resistencia a la aglomeración.

Los catalizadores reducidos a alta temperatura según la invención presentan una distribución especialmente uniforme de Pd/Au-metal activo y una alta dispersión de metal noble.

- 20 La alta dispersión permanece incluso en la operación continua debido a que se obtiene en gran medida una aglomeración reducida de las partículas de metal noble, con lo que se frena la desactivación de los catalizadores según la invención y se consiguen largas vidas útiles.

Además, los catalizadores según la invención presentan estabilidades mecánicas excelentes, ya que los soportes reducibles químicamente reactivos pueden conformarse fácilmente hasta cuerpos de moldeo mecánicamente duros y la HTR a altas temperaturas eleva aún más la dureza del artículo moldeado.

- 25 Los catalizadores según la invención son insensibles frente a sobrecalentamientos puntuales ("puntos calientes") así como a oscilaciones de la concentración de oxígeno durante el desarrollo de la reacción de síntesis de acetato de vinilo, en que aparecen fuertemente reducidos los puntos calientes debido a la selectividad extraordinariamente alta (reducción drástica de la fuerte oxidación exotérmica total a CO o CO₂), con lo que se facilita claramente la regulación y control del proceso.

Ya que un aumento del rendimiento espaciotemporal (RET) está acompañado por un aumento simultáneo de la selectividad, pueden concebirse técnicamente caudales especialmente altos en instalaciones a gran escala.

- 35 La consecución de las ventajas anteriormente citadas no era previsible a partir del estado de la técnica, ya que en el estado de la técnica se mantenía la opinión de que las temperaturas de reducción > 200°C son perjudiciales y reducen la actividad debido a fenómenos de aglomeración de las partículas de metal noble. Por tanto, se evitan a toda costa tanto en la reducción convencional como después en operación los puntos calientes > 190°C.

Además, el estado de la técnica enseña el uso de soportes inertes como, por ejemplo, dióxido de silicio o mezclas de dióxido de silicio/óxido de aluminio, preferiblemente dióxido de silicio.

- 40 La carga del soporte con las cantidades deseadas de los compuestos respectivos puede realizarse en una o varias etapas secuenciales, pudiendo intercalarse entre las etapas individuales eventualmente etapas de secado.

De cada uno de los elementos a aplicar sobre las partículas de soporte como, por ejemplo, Pd/K/Au, Pd/K/Cd o Pd/K/Ba, puede aplicarse, por ejemplo, un compuesto como, por ejemplo, una sal. Pero pueden aplicarse también varias sales de un elemento o utilizarse compuestos mixtos de distintos metales. En general, se usa solo una sal de cada uno de los tres elementos.

- 45 Las sales pueden aplicarse según procedimientos de carga conocidos como, por ejemplo, empapado, impregnación, pulverización, vaporización, inmersión o precipitación sobre el soporte. El soporte puede impregnarse completamente con las sales o pueden emplearse todos los procedimientos conocidos por el experto para producir catalizadores de envoltura. Estos se exponen, por ejemplo, en los documentos DE-A-1.668088, US-PS 3.775.342, US-PS 3.822.308, US-PS 4.048.096, US-PS 5.185.308, US-PS 5.567.839, US-PS 5.314.858, EP-A-0.634.208, EP-A-0.634.209 o EP-A-0.634.214.

En los catalizadores de Pd/Au/K, se ha mostrado ventajoso aplicar ambos metales nobles en forma de una envoltura sobre el soporte, es decir, los metales nobles se distribuyen solo en una zona cercana a la superficie, mientras que

las demás zonas interiores del cuerpo moldeado del soporte están casi exentas de metal noble. El grosor de capa de estas envolturas catalíticas activas asciende normalmente a 0,1-2 mm.

5 Con la ayuda de catalizadores de envoltura, es posible en muchos casos una práctica del procedimiento más selectiva que con catalizadores en que las partículas de soporte están impregnadas hasta el núcleo ("impregnación completa").

10 Pueden dejarse inalteradas las condiciones de reacción con el uso de catalizadores de envoltura frente a las condiciones de reacción con el uso de catalizadores impregnados completamente, de modo que puede fabricarse más acetato de vinilo por volumen de reactor y tiempo, lo que equivale a una ampliación de la capacidad sin coste de inversión adicional. Se facilita también el procesamiento del acetato de vinilo bruto obtenido, ya que el contenido de acetato de vinilo en el gas de producto del reactor es mayor, lo que conduce además a un ahorro de energía durante el procesamiento. Se describen procedimientos de procesamiento adecuados, por ejemplo, en los documentos US-PS 5.066.365, DE-3.422.575, DE-A-3.408.239, DE-A-2.945.913, DE-A-2.610.624 y US-PS 3.840.590.

15 Si se mantiene por el contrario constante la capacidad de la instalación, puede reducirse la temperatura de reacción y llevarse a cabo así la reacción más selectivamente al mismo rendimiento total, ahorrando reactantes. A este respecto, se reducen a cantidad de dióxido de carbono generado como producto secundario y por tanto para desechar y la pérdida de etileno arrastrado conjuntamente asociada a este desecho. Además, este modo de operación conduce a un alargamiento de la vida útil del catalizador.

20 Según la invención, el catalizador debe someterse a una reducción a alta temperatura después de la carga con al menos un compuesto de paladio.

Para ello, puede circularse, por ejemplo, un agente de reducción evaporable o en forma de gas a temperaturas en el intervalo de 300 a 600°C sobre el catalizador cargado.

25 Son adecuadas como agentes de reducción para la HTR todas las sustancias que posibiliten la reducción de los compuestos de paladio y eventualmente de oro hasta metales a las altas temperaturas de reducción usadas según la invención.

Son preferibles agentes de reducción en forma de gas o evaporables como por ejemplo, H₂, CO, etileno, NH₃, formaldehído, metanol e hidrocarburos en general, así como mezclas de estos agentes de reducción. Se prefiere especialmente en este sentido el hidrógeno.

30 Los agentes de reducción en forma de gas pueden diluirse también con un gas inerte como, por ejemplo, dióxido de carbono, nitrógeno o argón. Preferiblemente, se utiliza un agente de reducción diluido con un gas inerte. Se prefieren mezclas de hidrógeno con nitrógeno o argón, preferiblemente con un contenido de hidrógeno de entre 1% en vol. y 15% en vol.

Los tiempos de reducción se encuentran en general en el intervalo de 1 minuto a 24 horas, con especial preferencia de 30 minutos a 10 horas.

35 Se elige la cantidad de agente de reducción de modo que, durante el periodo de tratamiento, se circule sobre el catalizador el equivalente de agente de reducción necesario para la reducción completa de los metales nobles. Se circula preferiblemente un exceso de agente de reducción sobre el catalizador para garantizar una reducción completa. A partir de la presión empleada en la reducción, la dilución y el tiempo de reacción, se deduce el caudal volumétrico del gas de reducción. Preferiblemente, se reduce sin presión, es decir, a una presión absoluta de aprox. 1 bar. Para la fabricación de cantidades técnicas de catalizador según la invención, se usa preferiblemente una estufa rotativa o un reactor de lecho fluidificado para garantizar una reducción uniforme del catalizador.

40 Según el procedimiento según la invención, se reducen en primer lugar los compuestos de metal noble, por lo tanto Pd y por ejemplo Au, a los correspondientes metales, reduciéndose el material de soporte, por ejemplo, con formación de centros de Ti³⁺ en la red de TiO₂. En contraposición con ello, el resto de los compuestos metálicos presentes, es decir, los compuestos metálicos alcalinos y los promotores restantes, excepto el oro, en general no se reducen. Por tanto, los compuestos metálicos alcalinos y los promotores no reducibles pueden aplicarse sobre el soporte tanto antes como después de la reducción a alta temperatura.

45 En una realización preferida de la invención, se impregnan con acetato de Pd y acetato de Au soportes de TiO₂ o sus mezclas o combinaciones con otros componentes de soporte inertes como, por ejemplo, SiO₂ y/o Al₂O₃ preferiblemente como cuerpos moldeados, preferiblemente en forma de gránulos, esferas, anillos, barras y comprimidos, se secan y se hacen reaccionar en la HTR en el intervalo de temperaturas de 300-600°C durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 minuto a 10 horas en fase gaseosa con agentes de reducción en forma de gas, preferiblemente H₂, etileno y/o NH₃. Eventualmente, sigue entonces una impregnación con acetato de K así como un secado posterior a una temperatura de cómo máximo 150°C, preferiblemente 80-150°C y particularmente 50 100-150°C.

Pueden usarse también aquellos materiales de soporte en que los componentes de soporte inertes se han recubierto en primer lugar con TiO_2 . A continuación, se realiza la etapa de impregnación y la HTR. La proporción de TiO_2 asciende a este respecto a 0,1 a 25% en peso, referido al material de soporte.

5 Pueden intercalarse otras etapas de pretratamiento o postratamiento que son conocidas por el experto en la materia. Pertenecen a ellas, entre otras, lavado, secado, calcinación, oxidación y/o reducción.

Se prefieren usar los catalizadores según la invención para la fabricación de acetato de vinilo. Esto se realiza en general mediante la circulación de ácido acético, etileno y oxígeno o gases que contienen oxígeno a temperaturas de 100 a 220°C, preferiblemente de 120 a 200°C, y a presiones de 1 a 25 bar, preferiblemente de 1 a 20 bar, sobre el catalizador acabado, pudiendo recircularse los componentes no reaccionados. Convenientemente, se mantiene la concentración de oxígeno inferior a 10% en vol. (referida a la mezcla de gases exenta de ácido acético). Según las circunstancias, es sin embargo ventajosa también una dilución con gases inertes como nitrógeno o dióxido de carbono. Es especialmente adecuado el dióxido de carbono para dilución, ya que se forma en pequeñas cantidades durante la reacción. El acetato de vinilo generado se aísla con la ayuda de procedimientos adecuados que se describen, por ejemplo, en los documentos US-PS 5.066.365, DE-A-3.422.575, DE-A-3.408.239, DE-A-2.945.913, DE-A-2.610.624 y US-PS 3.840.590.

Los siguientes ejemplos sirven como ilustración y ejemplificación detalladas de la invención, sin que estos deban ser limitantes.

Ejemplo 1

20 Se disolvieron 2,11 g de acetato de paladio (224,49 g/mol) y 1,32 g de acetato de oro (374,10 g/mol) en 30 ml de ácido acético glacial. Se describe la fabricación del acetato de oro, por ejemplo, en el documento US 4.933.204. Se añadieron a esta solución 100 ml de soporte de TiO_2 (gránulos P25, compañía DEGUSSA). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 70°C, después se eliminó el resto de disolvente a 60°C con la ayuda de una bomba de aceite y finalmente en una cámara de secado a vacío igualmente a 60°C durante un periodo de tiempo de 14 horas.

25 Se realizó la reducción con una mezcla de gases de 10% en vol. de H_2 en N_2 . En este sentido, se circuló el gas a una temperatura de aprox. 500°C durante 1 hora por los gránulos. Se llevó a cabo la reducción a presión normal a un flujo de 40 l/h de una mezcla de 10% en vol. de H_2 en nitrógeno. Para la carga con iones de potasio, se mezclaron los gránulos con una solución de 4 g de acetato de potasio en 30 ml de agua. Esta mezcla se dejó actuar sobre los gránulos a temperatura ambiente durante 15 minutos en un mezclador. A continuación, se eliminó el disolvente en rotavapor. Se secaron los gránulos durante 14 horas a 110°C en cámara de secado.

30 El catalizador contenía: 7 g/l de Au; 16 g/l de K; <1 g/l de Cl; 10 g/l de Pd.

Se repitió dos veces la fabricación del catalizador. Se reproduce el ensayo de estos catalizadores en la síntesis de acetato de vinilo en la siguiente tabla 1 con 1A a 1C.

Ejemplo 2

35 Se disolvieron 2,11 g de acetato de paladio (224,49 g/mol) y 1,32 g de acetato de oro (374,10 g/mol) en 45 ml de ácido acético glacial. Se añadieron a esta solución 100 ml de soporte de TiO_2 (gránulos XT25376, compañía Norton). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 70°C, después se eliminó el resto de disolvente a 60°C con la ayuda de una bomba de aceite y finalmente en una cámara de secado a vacío igualmente a 60°C durante un periodo de tiempo de 14 horas.

40 Se realizó la reducción con una mezcla de gases que consiste en 10% en vol. de H_2 en N_2 . En este sentido, se circuló el gas a una temperatura de aprox. 500°C durante 1 hora por los gránulos. Se llevó a cabo la reducción a presión normal a un flujo de 40 l/h de una mezcla de 10% en vol. de H_2 en nitrógeno. Para la carga con iones de potasio, se mezclaron los gránulos con una solución de 4 g de acetato de potasio en 45 ml de agua. Se mezclaron totalmente los aglomerados así empapados a temperatura ambiente durante 10 minutos. A continuación, se eliminó el disolvente en rotavapor. Se secaron los gránulos durante 14 horas a 110°C en cámara de secado.

45 El catalizador contenía: 7 g/l de Au; 16 g/l de K; <1,1 g/l de Cl; 10 g/l de Pd.

Ejemplos 3A-C

50 Se disolvieron 2,11 g de acetato de paladio (224,49 g/mol), 1,32 g de acetato de oro (374,10 g/mol) y 4,0 g de acetato de potasio en 30 ml de ácido acético glacial. Se añadieron a esta solución 100 ml de soporte de TiO_2 (gránulos P25, compañía DEGUSSA). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 60°C, después se eliminó el resto del disolvente a 60°C en cámara de secado a vacío durante 4 horas.

Se separó la preparación en tres partes, que se sometieron a condiciones de reducción diferentes.

Preparación	Tiempo	Temperatura	Agente de reducción
A	4 h	400°C	10% en vol. de H ₂ en N ₂
B	4 h	450°C	10% en vol. de H ₂ en N ₂
C	4 h	500°C	10% en vol. de H ₂ en N ₂

5 Se realizó la reducción con una mezcla de gases que consiste en 10% en vol. de H₂ en N₂. En este sentido, se circuló el gas a una temperatura de aprox. 400°C (preparación A), 450°C (preparación B) o 500°C (preparación C), respectivamente durante 4 horas por los gránulos. Se llevó a cabo la reducción a presión normal a un flujo de 40 l/h.

El catalizador contenía: 7 g/l de Au; 16 g/l de K; <1,5 g/l de Cl; 10 g/l de Pd.

Ejemplo 4

10 Se disolvieron 1,06 g de acetato de paladio (224,49 g/mol), 0,66 g de acetato de oro (374,10 g/mol) y 2,0 g de acetato de potasio en 15 ml de ácido acético glacial. Se añadieron a esta solución 50 ml de soporte de TiO₂ (gránulos P25, compañía DEGUSSA). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 60°C, después se eliminó el resto de disolvente durante 14 horas en una cámara de secado a vacío a 60°C.

Se realizó la reducción con una mezcla de gases que consiste en 10% en vol. de H₂ en N₂ a 500°C durante 1 hora análogamente al ejemplo 1.

15 El catalizador contenía: 7 g/l de Au; 16 g/l de K; <1 g/l de Cl; 10 g/l de Pd.

Ejemplo 5

20 Se disolvieron 1,06 g de acetato de paladio (224,49 g/mol), 0,66 g de acetato de oro (374,10 g/mol) y 4,0 g de acetato de potasio en 30 ml de ácido acético glacial a 60°C. Se añadieron a esta solución 100 ml de soporte de TiO₂ (gránulos P25, compañía DEGUSSA). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 60°C, después se eliminó el resto de disolvente con una bomba de aceite durante un periodo de tiempo de 4 h a 60°C.

Se realizó la reducción con una mezcla de gases que consiste en 10% en vol. de H₂ en N₂ a 500°C durante 1 hora análogamente al ejemplo 1.

El catalizador contenía: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; <0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

Ejemplo comparativo 1

30 Se disolvieron 1,82 g de Na₂PdCl₄ (294,19 g/mol) y 0,64 g de NaAuCl₄ (361,76 g/mol) en 32 ml de agua desmineralizada. Se aplicó completamente esta solución con agitación ligera a 100 ml de soporte de SiO₂ (gránulos KA160, compañía Süd-Chemie). Para la formación de la envoltura de metal noble, se añadió el soporte pretratado a una solución de 0,85 g de hidróxido de sodio, NaOH, en 32 ml de agua desmineralizada. Se dejó reposar la mezcla de reacción durante una noche y se lavó después con agua desmineralizada para eliminar el cloruro.

Después, se redujo el catalizador durante 5 horas a 150°C con una mezcla de etileno/nitrógeno (5% de etileno en nitrógeno).

Para cargar con iones de potasio, se mezclaron los gránulos con una solución de 4 g de acetato de potasio en 30 ml de agua y se secó el catalizador acabado durante 2 horas en secador rápido.

35 El catalizador contenía: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; <0,5 g/l de Cl; 6,6 g/l de Pd.

Ejemplo comparativo 2

40 Se disolvieron 1,06 g de acetato de paladio (224,49 g/mol), 0,7 g de acetato de oro (374,10 g/mol) y 4,0 g de acetato de potasio en 30 ml de ácido acético glacial a 60°C. Se añadieron a esta solución 100 ml de soporte de TiO₂ (gránulos P25, compañía DEGUSSA). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 60°C, después se eliminó el resto del disolvente con una bomba de aceite durante un periodo de tiempo de 4 h a 60°C.

Se realizó la reducción con una mezcla de gases que consiste en 10 % en vol. de H₂ y 90% en vol. de N₂, referidos respectivamente al volumen, a 170°C durante 1 hora (presión normal, flujo de gas: 40 l/h).

El catalizador contenía: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; <0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

Ejemplo comparativo 3

5 Se disolvieron 0,53 g de acetato de paladio (224,49 g/mol), 0,33 g de acetato de oro (374,10 g/mol) y 2,0 g de acetato de potasio en 30 ml de ácido acético glacial. Se añadieron a esta solución 50 ml de soporte de TiO₂ (gránulos XT25376, compañía Norton). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 70°C, después se eliminó el resto del disolvente a 60°C con la ayuda de una bomba de aceite y finalmente en una cámara de secado a vacío igualmente a 60°C durante un periodo de tiempo de 14 horas.

10 Se realizó la reducción térmicamente, sin gas de reducción (autorreducción). Se circuló en este sentido nitrógeno como gas de purgado a una temperatura de aprox. 500°C durante 1 h por los gránulos (presión normal, 40 l/h).

El catalizador contenía: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; <0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

Ejemplo comparativo 4

15 Se disolvieron 1,06 g de acetato de paladio (224,49 g/mol), 0,7 g de acetato de oro (374,10 g/mol) y 4,0 g de acetato de potasio en 80 ml de ácido acético glacial a 60°C. Se añadieron a esta solución 100 ml de soporte de SiO₂ (gránulos Aerosil 200, compañía DEGUSSA). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 60°C, después se eliminó el resto del disolvente con una bomba de aceite durante un periodo de tiempo de 4 h a 60°C.

Se realizó la reducción con una mezcla de gases que consiste en 10% en vol. de H₂ en N₂ a 500°C durante 1 hora análogamente al ejemplo 1.

20 El catalizador contenía: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; <0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

Ejemplo comparativo 5

25 Se disolvieron 1,06 g de acetato de paladio (224,49 g/mol), 0,7 g de acetato de oro (374,10 g/mol) y 4,0 g de acetato de potasio en 80 ml de ácido acético glacial a 60°C. Se añadieron a esta solución 100 ml de soporte de SiO₂ (gránulos KA160, compañía Süd-Chemie). A continuación, se separó por destilación en primer lugar la mayoría del ácido acético glacial en rotavapor a 60°C, después se eliminó el resto del disolvente con una bomba de aceite durante un periodo de tiempo de 4 h a 60°C.

Se realizó la reducción con una mezcla de gases que consiste en 10% en vol. de H₂ en N₂ a 500°C durante 1 hora análogamente al ejemplo 1.

El catalizador contenía: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; <0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

30 **Ensayos de reactor para la oxidación en fase gaseosa de etileno y ácido acético a acetato de vinilo:**

35 Se ensayan los catalizadores fabricados en los ejemplos y ejemplos comparativos en un reactor de tubo de lecho fijo de 2 cm de diámetro de tubo. Se atempera el reactor desde fuera con un calentamiento con camisa de aceite. Se disponen típicamente 15 ml del cuerpo moldeado de catalizador. Se llena el volumen de reactor con esferas de vidrio antes y después de agitar el catalizador para reducir el volumen muerto. Se realiza la dosificación de gas mediante un regulador del flujo másico para gases y se dosifica el ácido acético con un regulador de flujo másico-unidad de evaporación. Se realiza el mezclado de los gases y del ácido acético en un tubo de mezcla de gases alimentado con material de relleno. Se acciona de forma continua el aparato de ensayo.

Se supervisa continuamente la reacción con cromatógrafo de gases.

40 A una reacción uniforme, es decir, a temperatura de reactor constante y concentración invariable de acetato de vinilo y CO₂ en la corriente gaseosa de producto, empieza el registro de datos.

En los ensayos, se usó una temperatura de reacción en el intervalo de 150-170°C, así como una presión de reacción de 8-9 bar. La corriente de reactantes estaba compuesta típicamente por 60-80% en vol. de etileno, 10-20% en vol. de N₂, 10-20% en vol. de ácido acético y 2-10% en vol. de O₂. Se llevó a cabo un análisis completo de la descarga del reactor a la salida del reactor mediante una CG en línea (conexión de 2 columnas), así como IR en línea.

45 A partir de los datos de CG, se determinaron las selectividades de acetato de vinilo S (= mol de VAM/(mol de VAM + 0,5 x mol de CO_x, X= 1 o 2) y RET (rendimiento espaciotemporal = g de VAM / l de cat. x h). Se indican en la Tabla 1 los resultados de los ensayos individuales, ensayándose los catalizadores fabricados en los ejemplos 1 a 5.

ES 2 368 483 T3

Tabla 1: Ensayo de los catalizadores en la síntesis de acetato de vinilo

Nº de ejemplo	T (°C)	P (bar)	Conc. de O ₂ (%)	S %	RET g/l-h
1A	170	9	5,2	96	1000
	160	9	5,2	98	1050
	155	9	5,2	98	1000
1B	170	9	5,2	97	700
	160	9	5,2	98	1150
1C	170	9	5,2	98	1300
2	170	9	5,2	96	1200
3A	160	9	5,2	89	1400
	150	9	5,2	98	1400
3B	160	9	5,2	95	1260
3C	160	9	5,2	96	1210
4	150	9	5,2	96	1100
5	160	9	5,2	95	940
Comp. 1	170	9	5,1	88	850
Comp. 2	160	9	5,2	80	870
Comp. 3	170	9	5,2	77	<50
Comp. 4	167	9	5,2	89	190
Comp. 5	170	9	5,2	83	340

La tabla prueba que, mediante el tratamiento de HTR de los catalizadores que contienen un material de soporte reducible, la selectividad y rendimiento en la síntesis de acetato de vinilo mejoran claramente en comparación con los catalizadores conocidos en el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que contiene paladio, al menos un compuesto metálico alcalino y eventualmente uno o varios promotores sobre un soporte poroso, obtenible cargando el soporte poroso, que consiste en TiO_2 y presenta una superficie de 15-250 m^2/g y un volumen de poro de 0,2 a 1,2 ml/g , con al menos un compuesto de paladio, llevando a cabo a continuación una reducción a una temperatura de 300-600°C y proporcionando adicionalmente antes o después de la reducción al menos un compuesto metálico alcalino y eventualmente uno o varios promotores.
5
2. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador contiene al menos un compuesto de potasio.
3. Catalizador según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador contiene adicionalmente como promotores Au, Ba y/o Cd y/o sus compuestos.
- 10 4. Catalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se realiza la reducción durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 minuto a 24 horas.
5. Catalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se realiza la reducción con agentes de reducción en forma de gas o evaporables.
- 15 6. Catalizador según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente de reducción para la reducción se selecciona del grupo que comprende H_2 , CO, etileno, NH_3 , formaldehído, metanol, hidrocarburos, así como sus mezclas o mezclas de estos agentes de reducción con gases inertes.
- 20 7. Procedimiento para la fabricación de catalizadores, caracterizado porque se carga el soporte poroso, que consiste en TiO_2 y presenta una superficie de 15-250 m^2/g y un volumen de poro de 0,2 a 1,2 ml/g , con al menos un compuesto de paladio, a continuación se lleva a cabo una reducción a una temperatura de 300-600°C y se proporcionan adicionalmente antes o después de la reducción al menos un compuesto metal alcalino y eventualmente uno o varios promotores.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador contiene al menos un compuesto de potasio.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque el catalizador contiene adicionalmente como promotores Au, Ba y/o Cd y/o sus compuestos.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque se realiza la reducción durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 minuto a 24 horas.
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque se realiza la reducción con agentes de reducción en forma de gas o evaporables.
- 30 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque el agente de reducción para la reducción se selecciona del grupo que comprende H_2 , CO, etileno, NH_3 , formaldehído, metanol, hidrocarburos, así como sus mezclas o mezclas de estos agentes de reducción con gases inertes.
13. Uso del catalizador obtenible según las reivindicaciones 7-12 para la fabricación de acetato de vinilo en fase gaseosa a partir de etileno, ácido acético y oxígeno o gases que contienen oxígeno.