

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 007**

51 Int. Cl.:
B01J 23/52 (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
C07C 67/055 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04811528 .1**
96 Fecha de presentación: **19.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1694435**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **CATALIZADORES QUE CONTIENEN RODIO.**

30 Prioridad:
19.12.2003 US 531415 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2011

73 Titular/es:
**CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
1601 WEST LBJ FREEWAY
DALLAS, TX 75381, US**

72 Inventor/es:
**WANG, Tao;
WADE, Leslie, E.;
NICOLAU, Ioan;
KIMMICH, Barbara;
LIU, Yumin y
HAN, Jun**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 371 007 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 que contienen rodio

Campo técnico

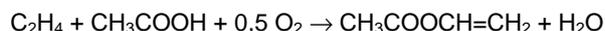
5 La presente invención se refiere a catalizadores, procedimientos de preparación de los catalizadores y procedimientos de preparación de alcanosatos de alqueno. Más particularmente, la invención se refiere a procedimientos de preparación de acetato de vinilo.

Antecedentes de la invención

10 Determinados alcanosatos de alqueno, tales como acetato de vinilo (VA), son productos químicos de bienes de consumo de elevada demanda en su forma monómera. Por ejemplo, el VA se usa para preparar poli(acetato de vinilo) (PVAc), que se usa comúnmente para adhesivos y reúne una gran parte del uso de VA. Otros usos del VA han incluido poli(alcohol vinílico) (PVOH), acetato de etileno vinilo (EVA), etileno acetato de vinilo (VAE), polivinil butiral (PVB), alcohol etilvinílico (EVOH), polivinil formal (PVF) y copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo. Típicamente, el PVOH se usa en materiales textiles, películas, adhesivos y revestimientos fotosensibles. Las películas, los cables y el aislamiento de cables con frecuencia emplean EVA en determinada proporción. Las aplicaciones principales del copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo incluyen revestimientos, pinturas y adhesivos que con frecuencia emplean VAB que tiene VA en determinada proporción. VA, que contiene más que 50 % de VA, se usa fundamentalmente como aditivo en cementos, pinturas y adhesivos. El PVB se usa principalmente como subcapa en pantallas laminadas, revestimientos y tintas. EVOH se usa para películas de barrera y polímeros de ingeniería. PVF se usa para el esmalte de cables y cintas magnéticas.

20 Debido a que el VA es la base para muchos materiales importantes desde el punto de vista comercial y productos, la demanda de VA es grande, y con frecuencia la producción de VA se lleva a cabo a escala relativamente grande, por ejemplo, 50.000 toneladas métricas o más al año. Esta producción a gran escala significa que son posibles economías de escala importantes y que cambios relativamente pequeños en el procedimiento, condiciones de procedimiento o características del catalizador puede tener un impacto económico importante en el coste de producción de VA.

25 Se han publicado muchas técnicas para la producción de alcanosatos de alqueno. Por ejemplo, para preparar VA, una técnica ampliamente usada incluye la reacción en fase gas catalizada de etileno con ácido acético y oxígeno, como se muestra en la siguiente reacción:



30 Pueden tener lugar varias reacciones secundarias, incluyendo tal como la formación de CO₂. Los resultados de esta reacción se divulgan en términos de rendimiento espacio-tiempo (STY) del sistema de reacción, siendo el STY los gramos de VA producidos por cada litro de catalizador por hora de tiempo de reacción (g/l*h).

35 La composición de la corriente de alimentación del material de partida se puede variar dentro de unos límites amplios. Típicamente, la corriente de alimentación del material de partida incluye 30-70 % de etileno, 10-30 % de ácido acético y 4-16 % de oxígeno. La corriente de alimentación puede también incluir materiales inertes tal como CO₂, nitrógeno, metano, etano, propano, argón y/o helio. La restricción principal de la composición de la corriente de alimentación es que la cantidad de oxígeno en la corriente de efluente que abandona el reactor debe ser suficientemente baja como para que la corriente se encuentre fuera de la zona de inflamabilidad. La cantidad de oxígeno en el efluente se ve afectada por la cantidad de oxígeno en la corriente del material de partida, la velocidad de conversión de O₂ de la reacción y la cantidad de cualquier material inerte en el efluente.

40 Se ha llevado a cabo la reacción en fase de gas en la que se hace pasar una corriente de alimentación de los materiales de partida sobre o través de reactores de lecho fijo. Se han obtenido resultados satisfactorios a través del uso de temperaturas de reacción dentro del intervalo de 125 °C a 200 °C, mientras que presiones de reacción de 1-15 atmósferas resultan típicas.

45 Aunque estos sistemas de reacción han proporcionado rendimientos apropiados, todavía es necesaria una producción reducida de sub-productos, tasas más elevadas de rendimiento de VA y menor consumo de energía durante la producción. Un enfoque consiste en mejorar las características del catalizador, en particular la selectividad frente a CO₂ y/o la actividad del catalizador. Otro enfoque consiste en modificar las condiciones de reacción, tal como la proporción de materiales de partida unos con respecto a otros, la conversión de O₂ de la reacción, la velocidad espacial (SV) de la corriente de alimentación del material de partida y las temperaturas de operación y las presiones.

50 La formación de CO₂ es un aspecto que se puede disminuir mediante el uso de catalizadores mejorados. La selectividad de CO₂ es el porcentaje de etileno convertido que se va a CO₂. Disminuyendo la selectividad de CO₂ se permite una mayor cantidad de VA por unidad de volumen y unidad de tiempo en las plantas actuales, incluso conservando el resto de condiciones de reacción.

55

El rendimiento de VA de un sistema de reacción particular se ve afectado por otros factores que incluyen la actividad del catalizador, la proporción de materiales de partida unos con respecto a otros, la conversión de O₂ de la reacción, la velocidad espacial (SV) de la corriente de alimentación de los materiales de partida y las temperaturas de operación y las presiones. Todos estos factores contribuyen a determinar el rendimiento espacio-tiempo (STY) del sistema de reacción, en el que STY se discute en términos de gramos de VA producidos por litro de catalizador por hora de tiempo de reacción o g/l*h.

De manera general, la actividad es un factor importante a la hora de determinar el STY, pero otros factores pueden presentar un impacto importante sobre el STY. Típicamente, cuanto mayor sea la actividad del catalizador, mayor es el STY que el catalizador puede producir.

La conversión de O₂ es una medida de cuánto oxígeno reacciona en presencia del catalizador. La velocidad de conversión de O₂ depende de la temperatura de manera tal que la velocidad de conversión generalmente aumenta con la temperatura de reacción. No obstante, la cantidad producida de CO₂ también aumenta junto con la conversión de O₂. De este modo, se escoge la velocidad de conversión de O₂ para proporcionar el rendimiento deseado de VA equilibrado frente a la cantidad de CO₂ producido. Un catalizador con una elevada actividad significa que se puede rebajar la temperatura de reacción total al tiempo que se mantiene la misma conversión de O₂. De manera alternativa, un catalizador con una elevada actividad proporcionará una mayor velocidad de conversión de O₂ a una temperatura dada y a una velocidad espacial.

Resulta común que los catalizadores empleen uno o más componentes catalíticos soportados sobre un material de soporte relativamente inerte. En el caso de los catalizadores de VA, los componentes del catalizador típicamente son una mezcla de metales que se pueden distribuir uniformemente a lo largo del material de soporte ("catalizadores todo uno"), sobre la superficie del material de soporte ("catalizadores de cubierta"), por debajo de una cubierta de material de soporte ("catalizadores de clara de huevo") o en el núcleo del material de soporte ("catalizadores de yema de huevo").

Se han sugerido numerosos tipos de materiales de soporte para su uso en catalizadores de VA que incluyen sílice, sílice modificada con cerio, alúmina, titanía, circonia y mezclas de óxidos. Pero se ha desarrollado muy poca investigación sobre las diferencias entre los distintos materiales de soporte. Para la mayor parte, únicamente la sílice y la alúmina se han comercializado actualmente como materiales de soporte.

Una combinación útil de metales para la catálisis de VA es paladio y oro. Los catalizadores de Pd/Au proporcionan una selectividad frente a CO₂ apropiada y actividad, pero todavía resulta necesario la obtención de catalizadores mejorados dadas las economías de escala que son posibles en la producción de VA.

Un procedimiento para la preparación de catalizadores de Pd/Au típicamente incluye las etapas de impregnar el soporte con soluciones acuosas de sales solubles en agua de paladio y oro; hacer reaccionar las sales solubles en agua impregnadas con un compuesto alcalino apropiado, por ejemplo, hidróxido de sodio, para precipitar (normalmente denominado fijación) los elementos metálicos tales como compuestos insolubles en agua, por ejemplo, los hidróxidos; lavar el material de soporte fijado para retirar los compuestos no fijados y para, de otro modo, limpiar el catalizador de venenos potenciales, por ejemplo, cloruro; reducir los compuestos insolubles en agua con un reductor tal como hidrógeno, etileno o hidrazina, y añadir un compuesto de metal alcalino tal como acetato de potasio o de sodio.

Se han sugerido varias modificaciones a este procedimiento básico. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. N^o. 5.990.344, se sugiere que la sinterización de paladio sea llevada tras la reducción de su forma de metal libre. En la patente de EE.UU. N^o. 6.022.823 se sugiere que puede resultar ventajosa la calcinación del soporte, en atmósfera no reductora, tras la impregnación por un lado con sales de paladio y por otro con sales de oro. En el documento WO 94/21374, se sugiere que, tras la reducción y la activación, pero antes de su primer uso, se puede pre-tratar el catalizador mediante calentamiento sucesivo en atmósferas oxidantes, inertes y reductoras.

En la patente de EE.UU. N^o 5.466.652, se sugiere que las sales de paladio y oro que no contienen hidroxilo, haluro ni bario y son solubles en ácido acético pueden ser útiles para impregnar el material de soporte. Una sugerencia similar se hace en la patente de EE.UU. N^o. 4.902.823, es decir, el uso de sales libres de haluro y azufre y de complejos de paladio solubles en ácidos carboxílicos no sustituidos que tienen de dos a diez carbonos.

La patente de EE.UU. 3.775.342 divulga catalizadores apropiados para la producción de ésteres vinílicos, comprendiendo el catalizador oro y paladio. El catalizador se prepara impregnando el soporte con una solución A que contiene sales disueltas de oro y paladio y una solución B que contiene compuestos que son capaces de reaccionar con las sales de metal de la solución A para formar compuestos insolubles en agua; reducir y lavar. De manera opcional, el catalizador resultante se trata con un carboxilato de metal alcalino.

El documento de WO A-99/62632 divulga un catalizador para la producción de acetato de vinilo que comprende un soporte poroso en cuya superficie se depositan catalíticamente cantidades eficaces de paladio y de oro, obteniéndose el catalizador impregnando el soporte, que ya contiene la cantidad eficaz de paladio metálico pre-reducido, con una solución de aurato de potasio y reduciendo el aurato de potasio a una cantidad catalíticamente eficaz de oro metálico.

El documento DE-A-100 30 039 divulga un catalizador preparado impregnando un soporte con una solución que contiene paladio y también elemento(s) y/o compuesto(s) del grupo IB-VIIIB y/o aluminio, estaño y bismuto, convirtiendo los compuestos solubles en compuestos insolubles mediante el contacto con una solución de compuesto de metal alcalino, lavando y secando y reduciendo.

- 5 La patente de EE.UU. Nº. 6.486.370 sugiere que se puede usar un catalizador en forma de capas en el procedimiento de deshidrogenación en el que el material de soporte de la capa interna difiere del material de soporte de la capa externa. De igual manera, la patente de EE.UU. Nº. 5.935.889 sugiere que un catalizador en forma de capas puede resultar útil como catalizador ácido. Pero ninguna de ellas sugiere el uso de catalizadores en forma de capas en la producción de alcanosatos de alqueno.
- 10 De manera conjunta, los inventores han reconocido e identificado la necesidad de mejoras continuadas en el campo de los catalizadores de VA para proporcionar una producción de VA mejorada con menor coste.

Sumario de la invención

La presente invención es un procedimiento para producir un catalizador o pre-catalizador apropiado para asistir en la producción de alcanosatos de alqueno, que comprende:

- 15 Poner en contacto precursores de paladio, oro y rodio con un material de soporte;
 Calcinar el material de soporte que se ha puesto en contacto en atmósfera no reductora;
 Reducir los precursores de paladio, oro y rodio mediante la puesta en contacto de un entorno reductor con el material de soporte; y
- 20 Poner en contacto un acetato de metal alcalino con el material de soporte reducido para formar un catalizador o pre-catalizador para alcanosatos de alqueno.
- La presente invención también proporciona una composición para catalizar la producción de alcanosatos de alqueno que se obtienen por medio del procedimiento de la invención.
- La presente invención también proporciona un procedimiento para producir alcanosatos de alqueno que comprende poner en contacto una corriente de alimentación que comprende un alqueno, un ácido alcanico y un oxidante con un catalizador o pre-catalizador preparado por medio del procedimiento de la invención.
- 25 La presente invención está dirigida a mejorar la producción de alcanosatos de alqueno y en particular de VA, incluyendo la reducción de los sub-productos y una eficiencia de producción mejorada. Un primer aspecto de la presente invención pertenece a un catalizador o pre-catalizador único de paladio/oro que incluye rodio.

Descripción detallada

30 Catalizador

Para los presentes fines, un catalizador es cualquier material de soporte que contiene al menos un componente catalítico y que es capaz de catalizar la reacción, mientras que el pre-catalizador es cualquier material que procede de cualquiera de las etapas de preparación de catalizador discutidas en la presente memoria.

- 35 El catalizador es un catalizador que contiene paladio y oro que incluye al menos otro componente catalítico, rodio en el que uno o más de los componentes catalíticos han sido calcinados. Los catalizadores y los pre-catalizadores de la presente invención pueden incluir los que tienen al menos uno de los siguientes atributos: 1) el catalizador es soportado sobre un soporte en forma de capas, 2) el catalizador es soportado sobre un material de soporte que contiene circonia; 3) el catalizador es producido con precursores libres de cloruro o cualquiera combinación de los anteriores. Por consiguiente, el uso eficaz del catalizador debe contribuir a mejorar la selectividad de CO₂, la actividad o ambas, en particular en lo que respecta a la producción de VA.
- 40

Debe apreciarse que la presente invención se describe en el contexto de determinadas realizaciones ilustrativas, pero se puede variar según un número cualquiera de aspectos que dependen de las necesidades de la aplicación particular. A modo de ejemplo, sin limitación, el catalizador puede tener los componentes catalíticos uniformemente distribuidos a lo largo del material de soporte o pueden ser catalizadores de cubierta en los que los componentes catalíticos se encuentran en una cubierta relativamente fina que se encuentra alrededor del núcleo de material de soporte. También pueden resultar apropiados catalizadores de clara de huevo, en los que los componentes catalíticos se encuentran considerablemente fuera del centro del material de soporte. Los catalizadores de yema de huevo también resultan apropiados.

45

Componentes catalíticos

- 50 En general, los catalizadores y pre-catalizadores de la presente invención incluyen metales y en particular incluyen una combinación de al menos paladio, oro y rodio. Se apreciará que el "componente catalítico" se usa para significar

el metal que finalmente proporciona la funcionalidad catalítica al catalizador, pero también incluye el metal en una variedad de estados, tales como sal, solución, sol-gel, suspensiones, suspensiones coloidales, metales libres, aleaciones o sus combinaciones.

5 Los catalizadores comprenden una combinación de componentes catalíticos que presentan paladio y oro combinados con un tercer componente catalítico, rodio.

10 El paladio y el oro se combinan con Rh para formar un catalizador que muestre CO₂ mejorado selectivamente (es decir, formación menor de CO₂) en comparación con los catalizadores de Pd/Au que no contienen Rh. De igual forma, no parece que la adición de Rh afecte de manera negativa a la actividad del catalizador. También se puede mejorar la selectividad frente a CO₂ del catalizador de paladio, oro y rodio por medio de calcinación durante la preparación del catalizador y/o a través del uso de precursores libres de haluro solubles en agua (ambos discutidos a continuación), aunque estos no sean necesarios para observar el efecto de Rh.

La proporción atómica del tercer componente de catalizador con respecto a paladio puede estar dentro del intervalo de 0,005 a 1,0, más preferentemente de 0,01 a 1,0. En una realización, el catalizador contiene entre 0,01 y 5,0 g del tercer componente de catalizador por litro de catalizador.

15 Otra realización preferida del catalizador incluyen entre 1 a 10 gramos de paladio, y de 0,5 a 10 gramos de oro por litro de catalizador. Preferentemente, la cantidad de oro es de 10 a 125 % en peso, basado en el peso de paladio.

20 En una realización, se prefieren proporciones atómicas de Au con respecto a Pd entre 0,5 a 1,00 para catalizadores molidos. Se puede ajustar la proporción atómica para equilibrar la actividad y la selectividad frente a CO₂. El empleo de un peso más elevado de Au/Pd o de proporciones atómicas mayores tiende a favorecer catalizadores más activos y más selectivos. De manera alternativa, un catalizador con una proporción atómica de aproximadamente 0,6 es menos selectivo frente a CO₂, pero también presente menos actividad que un catalizador con una proporción de aproximadamente 0,8. El efecto de la proporción atómica de Pd/Au sobre el material de soporte molido también se puede mejorar por medio del uso de un exceso relativamente elevado de ion de hidróxido, como se discute a continuación con respecto a la etapa de fijación. Un catalizador molido puede ser uno en el que los componentes catalíticos se ponen en contacto con el material de soporte seguido de una reducción del tamaño de partícula (por ejemplo, por medio de trituración o molienda de bolas) o uno en el que los componentes catalíticos se ponen en contacto con el material de soporte después de que se haya reducido el tamaño del material de soporte.

Para los catalizadores de cubierta, el espesor de la cubierta de los componentes catalíticos sobre el material de soporte varía de 5 µm a 500 µm. Intervalos más preferidos incluyen de 5 µm a 300 µm.

30 **Materiales de soporte**

35 Como se ha indicado, en un aspecto de la invención, los componentes catalíticos de la presente invención de manera general son transportados sobre un material de soporte. Típicamente, materiales apropiados incluyen materiales que son considerablemente uniformes en cuanto a identidad o una mezcla de materiales. Sobre todo, típicamente los materiales de soporte son inertes en la reacción que se lleva a cabo. El material de soporte puede estar formado por cualquiera sustancia apropiada, que se escoge preferentemente de manera tal que los materiales de soporte presenten una elevada área superficial por unidad de masa o de volumen, tal como una estructura porosa, un estructura de tamiz molecular, una estructura de nido de abeja u otra estructura apropiada. Por ejemplo, el material de soporte puede contener sílice, alúmina, sílice-alúmina, titanía, circonia, niobia, silicatos, aluminosilicatos, titanatos, espinela, carburo de silicio, nitruro de silicio, carbono, cordierita, esteatita, bentonita, arcillas, metales, vidrios, cuarzo, piedra pómez, zeolitas, tamices moleculares no zeolíticos y sus combinaciones y similares. Cualquiera de las diferentes formas cristalinas de los materiales puede resultar también apropiada, por ejemplo, alfa o gamma alúmina. Los materiales de soporte que contienen sílice y circonia son los más preferidos. Además, los materiales de soporte de multi-capa también resultan apropiados para su uso en la presente invención.

45 El material de soporte del catalizador de la presente invención puede estar formado por partículas que presentan cualesquiera formas regulares o irregulares, tales como esferas, comprimidos, cilindros, discos, anillos, estrellas u otras formas. El material de soporte puede presentar dimensiones tales como diámetro, longitud o anchura de 1 a 10 mm, preferentemente de 3 a 9 mm. En particular, para formas regulares (por ejemplo, esférica), la dimensión mayor preferida es de 4 mm a 8 mm. Además, una material de soporte molido o en forma de polvo puede resultar apropiado de manera tal que el material de soporte presente una forma regular o irregular con un diámetro de entre 50 10 micrómetros y 1000 micrómetros, prefiriéndose tamaños de entre 10 y 700 micrómetros, siendo el tamaño más preferido entre 1,80 micrómetros y 450 micrómetros. Se pueden emplear tamaños más grandes o más pequeños, así como colecciones polidispersas de tamaños de partícula. Por ejemplo, para un catalizador de lecho fluidizado un intervalo preferido de tamaño de partícula incluiría de 10 a 150 micrómetros. Para los precursores usados en los catalizadores en forma de capas, se prefiere un intervalo de tamaño de 10 a 250 micrómetros.

55 Areas superficiales disponibles para actuar de soporte de los componentes catalíticos, medido según un procedimiento BET (Brynauer, Einmett y Teller), puede variar de manera general entre 1 m²/g y 500 m²/g, preferentemente entre 100 m²/g y 200 m²/g. Por ejemplo, para un soporte poroso, el volumen de poros del material de soporte puede variar de manera general de 0,1 a 2 ml/g, y preferentemente de 0,4 a 1,2 ml/g. Por ejemplo, se

desea un tamaño de poro medio dentro del intervalo de 50 a 2000 angstroms, pero no es necesario.

Ejemplos de materiales de soporte apropiados que contienen sílice incluyen KA160 de Sud Chemie, Aerolyst350 de Degussa y otras sílices pirógenas o libres de microporos con un tamaño de partícula de 1 mm a 10 mm.

5 Ejemplos de materiales de soporte apropiados que contienen circonia incluyen los de NorPro, Zirconia Sales (América), Inc., Daichi Kigenso Kagaku Kogyo, y Magnesium Elektron Inc (MEI). Los materiales de soporte apropiados de circonia presentan un intervalo amplio de áreas superficiales de menos que 5 m²/g a más que 300 m²/g. Los materiales de soporte de circonia preferidos presentan áreas superficiales de 10 m²/g o 135 m²/g. Los materiales de soporte pueden presentar sus superficies tratadas durante la etapa de calcinación en la que se calienta el material de soporte virgen. El calentamiento reduce el área superficial del material de soporte (por ejemplo, calcinación). Esto proporciona un procedimiento para crear materiales de soporte con áreas superficiales específicas que, de otro modo, puede no estar disponible fácilmente por parte de los suministradores.

15 En otra realización, se contempla emplear al menos una combinación plural de materiales de soporte, cada uno con una característica diferente. Por ejemplo, al menos dos materiales de soporte (por ejemplo, circonia) con diferentes características pueden exhibir actividades y selectividades frente a CO₂ diferentes, permitiendo de este modo la preparación de catalizadores con un conjunto deseado de características, es decir, se puede equilibrar la actividad del catalizador frente a la selectividad de CO₂ del catalizador.

20 En una realización, se emplean diferentes soportes plurales en una configuración de multi-capas. La formación de capas se puede conseguir según un número de enfoques diferentes, tales como una pluralidad de láminas que generalmente son planas, onduladas o una de sus combinaciones. Un enfoque particular consiste en utilizar capas envolventes sucesivas con respecto a una capa de núcleo inicial. En general, en el presente documento, típicamente los materiales en forma de soporte en forma de capas incluyen al menos una capa interna y una capa externa de una capa interna que rodea al menos parcialmente. Preferentemente, la capa externa contiene considerablemente más componentes catalíticos que la capa interna. En una realización, las capas interna y externa están hechas de materiales diferentes; pero los materiales pueden ser los mismos. Mientras que la capa interna puede ser no porosa, otras realizaciones incluyen una capa interna que es porosa.

25 Preferentemente, el material de soporte con forma de capas da lugar a un catalizador en forma de cubierta. Pero el material de soporte en forma de capas ofrece una frontera bien definida entre las zonas del material de soporte que presentan componentes catalíticos y las zonas que no contienen. De igual forma, la capa externa puede estar formada de manera consistente con un espesor deseado. La frontera y el espesor uniforme de la capa externa dan lugar conjuntamente a un catalizador de cubierta que es una cubierta de componente catalíticos que presenta un espesor conocido y uniforme.

30 Se conocen varias técnicas para crear materiales de soporte con forma de capas e incluyen las descritas en las patentes de EE.UU. Nos. 6.486.370; 5.935.989; y 5.200.382. En una realización, los materiales de la capa interna no experimentan penetración considerable por parte de líquidos, por ejemplo, metales que incluyen pero no se limitan a aluminio, titanio y circonio. Ejemplos de otros materiales para la capa interna incluyen, pero no se limitan a, alúmina, sílice, sílice-alúmina, titanía, circonia, niobia, silicatos, aluminosilicatos, titanatos, espinela, carburo de silicio, nitruro de silicio, carbono, codierita, esteatita, bentonita, arcillas, metales, vidrios, cuarzo, piedra pómez, zeolitas, tamices moleculares no zeolíticos y sus combinaciones y similares. Una capa interna preferida es KA160, en particular.

40 Estos materiales que forman la capa interna puede ser de una variedad de formas tales como partículas de forma regular, partículas de forma irregular, pellas, discos, anillos, estrellas, ruedas de vagón, nido de abeja o cuerpos con otras formas. Se prefiere una capa interna con forma de partículas esférica. La capa interna, si es esférica o no, presenta un diámetro eficaz de 0,02 mm a 10,0 mm y preferentemente de 0,04 mm a 8,0 mm.

45 La capa más externa de cualquier estructura de multi-capas es una que sea porosa, presente un área superficial dentro del intervalo de 5 m²/g a 300 m²/g. El material de la capa externa es un metal, material cerámico o una de sus combinaciones, y en una realización se escoge entre alúmina, sílice, sílice-alúmina, titanía, circonia, niobia, silicatos, aluminosilicatos, titanatos, espinela, carburo de silicio, nitruro de silicio, carbono, codierita, esteatita, bentonita, arcillas, metales, vidrios, cuarzo, piedra pómez, zeolitas, tamices moleculares no zeolíticos y sus combinaciones y preferentemente incluye alúmina, sílice, sílice/alúmina, zeolitas, tamices moleculares no zeolíticos (NZMS), titanía, circonia y sus mezclas. Ejemplos específicos incluyen circonia, sílice y alúmina o sus combinaciones.

50 Aunque la capa externa típicamente rodea sustancialmente a toda la capa interna, este no es necesariamente el caso y se puede emplear un revestimiento selectivo sobre la capa interna por parte de la capa externa.

55 La capa externa se puede revestir sobre la capa subyacente de manera apropiada. En una realización, se emplea una suspensión de material de capa externa. El revestimiento de la capa interna con la suspensión se puede conseguir por medio de procedimientos tales como enrollado, inmersión, pulverización, revestimiento por lavado, otras técnicas de revestimiento en suspensión, sus combinaciones o similares. Una técnica preferida implica el uso de un lecho fijo o fluidizado de partículas de capa interna y pulverizar la suspensión en el interior de un lecho para revestir las partículas de manera uniforme. La suspensión se puede aplicar de manera repetida en pequeñas

cantidades, con intervención de secado, con el fin de proporcionar una capa externa que sea de espesor altamente uniforme.

5 La suspensión utilizada para revestir la capa interna también puede incluir cualquiera número de aditivos tales como un tensioactivo, un agente de enlace orgánico o inorgánico que contribuye a la adhesión de la capa externa sobre la capa subyacente, o sus combinaciones. Ejemplos de este agente de enlace orgánico incluyen, pero no se limitan, a PVA, hidroxipropilcelulosa, metil celulosa y carboximetilcelulosa. La cantidad de agente de enlace orgánico que se añade a la suspensión puede variar, tal como de 1 % en peso a 15 % en peso de la combinación de capa externa y de agente de enlace. Ejemplos de agentes de enlace inorgánicos se escogen entre agente de enlace de alúmina (por ejemplo, bohmita), agente de enlace de sílice (por ejemplo, Ludox, Teos), agente de enlace circonia (por ejemplo, acetato de circonia o circonia coloidal) o sus combinaciones. Ejemplos de agentes de enlace de sílice incluyen sol de sílice y gel de sílice, mientras que ejemplos de agentes de enlace de alúmina incluyen sol de alúmina, bentonita, bohmita y nitrato de aluminio. La cantidad de agente de enlace inorgánico puede variar de 2 % en peso a 15 % en peso de la combinación de la capa externa y el agente de enlace. El espesor de la capa externa puede variar de 5 micrómetros a 500 micrómetros y preferentemente de entre 20 micrómetros y 250 micrómetros.

15 Una vez que la capa interna se ha revestido con la capa externa, se seca el soporte de capa resultante, tal como por medio de calentamiento a una temperatura de 100 °C a 320 °C (por ejemplo, durante un tiempo de 1 a 24 horas) y posteriormente se puede calcinar de manera opcional a una temperatura de 300 °C a 900 °C (por ejemplo, durante un tiempo de 0,5 a 10 horas) para mejorar la unión de la capa externa a la capa subyacente a lo largo de al menos una parte de su superficie y proporcionar un soporte de catalizador en forma de capas. Se pueden combinar las etapas de secado y calcinación en una etapa. Se puede poner el material de soporte con forma de capas resultante con componente catalíticos como cualquier otro material de soporte de la producción de catalizadores, como se ha descrito anteriormente. De manera alternativa, el material de soporte de capa externa se pone en contacto con componentes catalíticos antes de ser revestido sobre la capa subyacente.

25 En otra realización del soporte en forma de capas, se añade una segunda capa externa para rodear la capa externa inicial con el fin de formar al menos tres capas. El material de la segunda capa externa puede ser el mismo o diferente del material de la primera capa externa. Materiales apropiados incluyen los descritos con respecto a la primera capa externa. El procedimiento para aplicar la segunda capa externa puede ser igual o diferente al procedimiento usado para aplicar la capa media y procedimientos apropiados incluyen los comentados con respecto a la primera capa externa. De manera apropiada, se pueden usar agentes de enlace orgánicos e inorgánicos en la formación de la segunda capa externa.

35 La capa externa inicial puede contener o no componentes catalíticos. De igual forma, la segunda capa externa puede contener o no componente catalíticos. Si ambas capas externas contienen componentes catalíticos, entonces preferentemente se usan componentes catalíticos diferentes en cada capa, aunque no necesariamente sea el caso. En una realización preferida, la capa externa inicial no contiene un componente catalítico. El contacto entre el componente catalítico y las capas externas se puede conseguir por medio de revestimiento por impregnación o pulverización, como se ha descrito anteriormente.

40 En realizaciones en las que la capa externa inicial contiene un componente catalítico, un procedimiento para conseguir esto es poner en contacto el componente catalítico con el material de la capa externa inicial antes de que el material se aplique a la capa interna. Se segunda capa externa se puede aplicar a la capa externa inicial pura o de manera que incorpore un componente catalítico.

Se pueden usar otras técnicas apropiadas para conseguir un material de soporte de tres capas en el que una o más capas externas contengan componentes catalíticos. De hecho, el material de soporte con forma de capas no se encuentra limitado a tres capas, sino que puede incluir cuatro, cinco o más capas, conteniendo todas ellas o parte de ellas componentes catalíticos.

45 Además de poder variar el número y tipo de componentes catalíticos que pueden estar presentes entre el material de soporte con forma de capas, también pueden variar otras características (por ejemplo, porosidad, tamaño de partícula, área superficial, volumen de poros y similares) del material de soporte entre las capas.

Métodos de preparación de catalizadores

50 En general el procedimiento incluye poner en contacto componentes catalíticos de material de soporte y reducir los componentes catalíticos. Los procedimientos preferidos de la presente invención incluyen impregnar los componentes catalíticos en el interior del material de soporte, calcina el componente catalítico que contiene el material de soporte, reducir los componentes catalíticos y modificar los componentes catalíticos reducidos sobre el material de soporte. También se pueden incluir etapas adicionales tales como fijar los componentes catalíticos sobre el material de soporte y lavar los componentes catalíticos fijados en el procedimiento de preparación del catalizador o pre-catalizador. Algunas de las etapas comentadas anteriormente son opcionales y otras se pueden eliminar (por ejemplo, las etapas de fijación y/o de lavado). Además algunas de las etapas se pueden repetir (por ejemplo, etapas de impregnación múltiple o de fijación) y otras etapas pueden ser diferentes de las listadas anteriormente (por ejemplo, la etapa de reducción precede a la etapa de calcinación). En cierto modo, la etapa de poner en contacto

determina qué etapas últimas se requieren para la formación del catalizador.

Etapa de contacto

5 Un enfoque particular es uno de acuerdo con el cual se forma un catalizador o pre-catalizador de yema de huevo, un catalizador o pre-catalizador de clara de huevo, un catalizador o pre-catalizador todo uno o un catalizador o pre-catalizador de cubierta o una de sus combinaciones. En una realización, se prefieren técnicas de formación de catalizadores de cubierta.

10 La etapa de puesta en contacto se puede llevar a cabo usando cualesquiera materiales de soporte comentados anteriormente, siendo los más preferidos sílice, circonia y materiales de soporte en forma de capas que contienen circonia. Preferentemente, la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo en condiciones de temperatura ambiente y presión; no obstante, se pueden emplear temperaturas o presiones elevadas o reducidas.

En una etapa de puesta en contacto preferida, el material de soporte se impregna con una o más soluciones acuosas de los componentes catalíticos (referidas como soluciones de precursor). El estado físico del material de soporte durante la etapa de puesta en contacto puede ser sólido seco, suspensión, sol-gel, suspensión coloidal y similar.

15 En una realización, los componentes catalíticos presentes en la solución de precursor son sales solubles en agua preparadas de los componentes catalíticos, que incluyen pero no se limitan a, cloruros, otros haluros, nitratos, nitritos, hidróxidos, óxidos, oxalatos, acetatos (OAc) y aminas, siendo las sales libres de haluros las preferidas y siendo las sales libres de cloruro más preferidas. Ejemplos de sales de paladio apropiadas para su uso en las soluciones de precursores incluyen PdCl₂, Na₂PdCl₄, Pd(NH₃)₂(NO₂)₂, Pd(NH₃)₄(OH)₂, Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂, Pd(NH₃)₄(OAc)₂, Pd(NH₃)₂(OAc)₂, Pd(OAc)₂ en KOH y/o NMe₄OH y/o NaOH, Pd(NH₃)₄(HCO₃)₂ y oxalato de paladio. De los precursores de paladio que contienen cloruro, Na₂PdCl₄ es el más preferido. De las sales de precursores de paladio libres de cloruro, las siguientes cuatro son las más preferidas; Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂, Pd(NH₃)₂(NO₂)₂, Pd(NH₃)₄(OH)₂. Ejemplos de sales de oro apropiadas para su uso en la solución de precursor incluyen AuCl₃, HAuCl₄, NaAuCl₄, KAuO₂, NaAuO₂, NMe₄AuO₂, Au(OAc)₃ en KOH y/o NMe₄OH así como también HAu(NO₃)₄ en ácido nítrico, siendo KAuO₂ el más preferido de los precursores de oro libres de cloruro. Ejemplos de sales de rodio apropiadas para su uso en las soluciones de precursor incluyen RhCl₃, Rh(OAc)₃ y Rh(NO₃)₂. También se pueden escoger sales similares de los tres componentes catalíticos descritos anteriormente.

30 Además, se puede usar más de una sal en una solución de precursor dada. Por ejemplo, se puede combinar una sal de paladio con una sal de oro o se puede combinar dos sales de paladio diferentes juntas en una misma solución de precursor sencilla. Típicamente, las soluciones de precursor se preparan disolviendo la sal o sales escogidas en agua, con o sin modificadores de solubilidad tales como ácidos, bases u otros disolventes. También resultan apropiados otros disolventes no acuosos.

35 Las soluciones de precursor se pueden impregnar sobre el material de soporte de manera simultánea (por ejemplo, co-impregnación) o de manera secuencial y se pueden impregnar mediante el uso de una o más soluciones de precursor. Con tres o más componentes catalíticos, se puede usar una combinación de impregnación simultánea y secuencial. Por ejemplo, se pueden impregnar paladio y rodio mediante el uso de una solución de precursor sencilla (denominada como co-impregnación), seguido de la impregnación con una solución de precursor de oro. Además, se puede impregnar un componente catalítico sobre el material de soporte en múltiples etapas, de forma que una parte del componente catalítico se ponga en contacto en cada momento. Por ejemplo, un protocolo apropiado puede incluir impregnar con Pd, seguido de la impregnación con Au, seguido de la impregnación de nuevo con Au.

40 El orden de impregnación del material de soporte con el componente catalítico no es crítico; aunque existen ciertas ventajas de determinados órdenes, como se ha discutido anteriormente, con respecto a la etapa de calcinación. Preferentemente, el componente de paladio se impregna sobre el material de soporte en primer lugar, impregnándose el oro después del paladio, o al final. El rodio se puede impregnar con el paladio, con el oro o por sí mismo. De igual forma, se puede impregnar el material de soporte varias veces con el mismo componente catalítico. Por ejemplo, primero se puede poner en contacto una parte del oro total presente en el material de soporte, seguido de la puesta en contacto de una segunda parte del oro. Pueden intervenir una o más etapas entre las etapas en las que el oro se pone en contacto con el material de soporte, por ejemplo, calcinación, reducción y/o fijación.

50 Si se emplea co-impregnación o impregnación secuencial, el perfil ácido-base de las soluciones de precursor puede influir. De este modo, únicamente deben usarse soluciones de precursor con perfil de ácido-base similar durante la etapa de co-impregnación; esto elimina reacciones de ácido-base que pueden ensuciar las soluciones de precursor.

Para la etapa de impregnación, se escoge el volumen de la solución de precursor de manera que corresponda entre 85 % y 110 % del volumen de poros del material de soporte. Se prefieren volúmenes entre 95 % y 100 % del volumen de poros del material de soporte, y más preferentemente entre 98 % y 99 % del volumen de poros.

55 Típicamente, se añade la solución de precursor sobre el material de soporte y se deja que el material de soporte absorba la solución de precursor. Esto se puede hacer gota a gota hasta que se consiga considerablemente una humedad incipiente del material de soporte. De manera alternativa, el material de soporte se puede colocar por

alícuotas o de manera continua en el interior de la solución de precursor. Se puede usar un aparato de roto-inmersión u otro aparato asistido para conseguir el contacto total entre la solución de precursor y el material de soporte. Además, se puede usar un dispositivo de pulverización de manera que la solución de precursor se pulverice a través de una boquilla sobre el material de soporte, donde es absorbida. De manera opcional, se puede usar decantación, calor o presión reducida para retirar cualquiera exceso de líquido no absorbido por el material de soporte o para secar el material de soporte tras la impregnación.

Para la etapa de impregnación, se escoge el volumen de la solución de precursor de manera que corresponda a entre 85 % y 110 % del volumen de poros del material de soporte. Se prefieren volúmenes entre 95 % y 100 % del volumen de poros del material de soporte, y más preferentemente entre 98 % y 99 % del volumen de poros.

Típicamente, se añade la solución de precursor sobre el material de soporte y se deja que el material de soporte absorba la solución de precursor. Esto se puede hacer gota a gota hasta que se consiga considerablemente una humedad incipiente del material de soporte. De manera alternativa, el material de soporte se puede colocar por alícuotas o de manera continua en el interior de la solución de precursor. Se puede usar un aparato de roto-inmersión u otro aparato asistido para conseguir el contacto total entre la solución de precursor y el material de soporte. Además, se puede usar un dispositivo de pulverización de manera que la solución de precursor se pulverice a través de una boquilla sobre el material de soporte, donde es absorbida. De manera opcional, se puede usar decantación, calor o presión reducida para retirar cualquiera exceso de líquido no absorbido por el material de soporte o para secar el material de soporte tras la impregnación.

Se pueden usar otras técnicas de puesta en contacto para evitar la etapa de fijación mientras no se use el catalizador de cubierta. Por ejemplo, se pueden poner en contacto los componentes catalíticos con el material de soporte a través de un procedimiento de deposición de vapor químico, tal como se describe en el documento de EE.UU. 2001/0048970.

De igual forma, el revestimiento por pulverización o, de otro modo, la formación de capas de un material de soporte pre-impregnado de manera uniforme, como capa externa, sobre una capa interna forma de manera eficaz un catalizador de cubierta que también se puede describir como material de soporte en forma de capas. En otra técnica, se pueden usar precursores organometálicos de componentes catalíticos, en particular los relacionados con oro, para formar catalizadores en forma de cubierta, como se describe en la patente de EE.UU. Nº. 5.700.753.

Una técnica física de formación de cubierta también puede resultar apropiada para la producción de catalizadores de cubierta. En la presente memoria, se puede pulverizar la solución de precursor sobre un material de soporte caliente o sobre un material de soporte en forma de capas, en el que el disolvente de la solución de precursor se evapora tras el contacto con el material de soporte caliente, depositando de este modo los componentes catalíticos sobre una cubierta del material de soporte. Preferentemente, se pueden usar temperaturas entre 40 y 140 °C. El espesor de la cubierta se puede controlar escogiendo la temperatura del material de soporte y el caudal de la solución de precursor a través de la boquilla de pulverización. Por ejemplo, con temperaturas por encima de aproximadamente 100 °C, se forma una cubierta relativamente fina. Esta realización puede ser particularmente útil cuando se usan precursores libres de cloruro para contribuir a mejora la formación de cubierta sobre el material de soporte.

Un experto en la técnica comprenderá que una combinación de etapas de puesta en contacto puede constituir un procedimiento apropiado para conformar el material de soporte sometido a contacto.

Etapas de fijación

Puede resultar deseable transformar al menos una parte de los componentes catalíticos del material de soporte sometido a contacto de forma soluble en agua a forma insoluble en agua. Dicha etapa se puede denominar como etapa de fijación. Se puede conseguir aplicando un agente de fijación (por ejemplo, una dispersión en un líquido, tal como una solución) sobre el material de soporte impregnado que provoca la precipitación de al menos una parte de los componentes catalíticos. La etapa de fijación contribuye a la formación del catalizador de cubierta, pero no es necesaria para la formación de catalizadores de cubierta.

Se puede usar cualquier agente de fijación apropiado, prefiriéndose hidróxidos (por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino), silicatos, boratos, carbonatos y bicarbonatos en soluciones acuosas. El agente de fijación preferido es NaOH. La fijación se puede conseguir añadiendo el agente de fijación al material de soporte antes, durante o después de que las soluciones de precursor se impregnen sobre el material de soporte. Típicamente, el agente de fijación se usa después de la etapa de puesta en contacto, de manera que se permite que el material de soporte se moje dentro de la solución de agente de fijación durante 1 a 24 horas. El tiempo específico depende de la combinación de solución de precursor y agente de fijación. Igual que en la etapa de impregnación, se puede usar de manera ventajosa un dispositivo asistido, tal como un aparato de roto inmersión como el descrito en la patente de EE.UU. Nº. 5.332.710 en la etapa de fijación.

La etapa de fijación se puede llevar a cabo en una o más etapas, denominadas como co-fijación o fijación por separado. En la co-fijación, una vez que las soluciones de precursor correspondientes se han puesto en contacto con el material de soporte, se aplican uno o más volúmenes de la solución de agente de fijación sobre el material de soporte sometido a contacto, si el contacto se ha llevado a cabo usando una o más soluciones de precursor. Por

ejemplo, la fijación tras la impregnación secuencial con una solución de precursor de paladio, una solución de precursor de oro y una solución de precursor de rodio sería una co-fijación, ya que la fijación tendría lugar tras la co-impregnación con una solución de precursor de paladio/rodio seguida de la impregnación con una solución de precursor de oro. La patente de EE.UU. Nº. 5.314.888 aporta un ejemplo de co-fijación.

5 Por otra parte, una fijación por separado implicaría aplicar la solución de agente de fijación durante o después de cada impregnación con la solución de precursor. Por ejemplo, los siguientes protocolos constituirían una fijación por separado: 1) impregnar paladio seguido de fijación seguido de impregnación con oro seguido de fijación; o b) co-impregnar con paladio y rodio seguido de fijación seguido de impregnación con oro seguido de fijación. Entre la fijación y la impregnación posterior, se puede retirar el exceso de líquido y se puede secar el material de soporte, aunque no es necesariamente el caso. Un ejemplo de fijación por separado se puede consultar en la patente de EE.UU. Nº. 6.034.030.

15 En otra realización, la etapa de fijación y la etapa de puesta de contacto se llevan a cabo de manera simultánea, describiéndose un ejemplo en la patente de EE.UU. Nº. 4.048.096. Por ejemplo, una fijación simultánea podría ser: impregnar con paladio seguido de fijación seguido de impregnación con oro y agente de fijación. En una variación de esta realización, la fijación se puede llevar a cabo dos veces por parte de un componente catalítico. El componente catalítico se puede fijar de manera parcial cuando se pone en contacto con el material de soporte (denominado "pre-fijación"), seguido de una fijación final adicional. Por ejemplo: impregnación con paladio seguido de impregnación con oro y un agente de pre-fijación seguido de fijación con un agente de fijación final. Esta técnica se puede usar para contribuir a la hora de garantizar la formación de catalizadores de cubierta, al contrario que el catalizador de todo uno.

20 En otra realización, en particular apropiada para el uso de precursores libres de cloruro, el material de soporte se somete a pre-tratamiento con un agente de fijación para ajustar las propiedades del material de soporte. En esta realización, el material de soporte se impregna en primera lugar con una solución de precursor que presenta la alcalinidad/acidez contraria al material de soporte seco. La consiguiente reacción ácido-base forma una cubierta de componentes catalíticos sobre el material de soporte. Por ejemplo, se puede usar ácido nítrico para pre-tratar el material de soporte que a su vez se impregna con una solución de precursor básica tal como $\text{Pd}(\text{OH})_2$ o $\text{Au}(\text{OH})_3$. Esta técnica de formación se puede considerar como el uso de una etapa de fijación seguido de una etapa de contacto.

25 Típicamente, la concentración del agente de fijación en la solución de precursor es un exceso molar de la cantidad de componentes catalíticos impregnados sobre el material de soporte. La cantidad de agente de fijación debe estar entre 1,0 y 2,0, preferentemente de 1,1, a 1,8 veces la cantidad necesaria para reaccionar con los cationes activos catalíticamente presentes en la sal soluble en agua. En una realización que usa una proporción en peso o atómica de Au/Pd elevada, un mayor exceso molar de ion hidróxido mejora la selectividad frente a CO_2 y la actividad del catalizador resultante.

30 Generalmente, el volumen proporcionado de solución de agente de fijación debe ser una cantidad suficiente para cubrir las superficie libres disponibles del material de soporte impregnado. Esto se puede conseguir, por ejemplo, introduciendo un volumen que sea mayor que el volumen de poros del material de soporte sometido de contacto.

35 La combinación de las etapas de impregnación y fijación puede formar un catalizador de tipo cubierta. Pero el uso de soluciones de precursor libres de haluro también permite la formación de catalizadores de tipo cubierta mientras que, de manera opcional, elimina la etapa de fijación. En ausencia de precursor de cloruro, se puede obviar la etapa de lavado como se ha comentado anteriormente. Además, el procedimiento puede estar libre de la etapa de fijación de los componentes catalíticos que, de otro modo sería necesaria para sobrevivir a la etapa de lavado. Debido a que no se requiere etapa de lavado, los componentes catalíticos no precisan ser fijados para sobrevivir a la etapa de lavado. Las etapas posteriores de preparación del catalizador no requieren la fijación de los componentes catalíticos y de este modo el resto de las etapas se pueden llevar a cabo sin etapas de preparación adicionales. Sobre todo, el uso de precursores libres de cloruro permite un procedimiento de producción de catalizador o pre-catalizador que no requiere etapa de lavado, reduciendo de este modo el número de etapa necesarias para producir el catalizador y eliminando la necesidad de eliminar los residuos que contienen cloro.

Etapas de lavado

40 En particular, cuando se usan soluciones de precursor que contienen haluros y en otras aplicaciones que se desee, después de la etapa de fijación, se puede lavar el material de soporte fijado para retirar cualquiera residuo de haluro sobre el soporte o, de otro modo, tratar para eliminar el efecto negativo potencial del contaminante sobre el material de soporte. La etapa de lavado incluye enjuagar el material de soporte fijado con agua, preferentemente con agua desionizada. El lavado se puede llevar a cabo de manera continua o discontinua. El lavado a temperatura ambiente debe continuar hasta que el efluente de agua de lavado presente un contenido de ión de haluro de menos que aproximadamente 1000 ppm, y más preferentemente hasta que el efluente final proporcione un resultado negativo en el ensayo de nitrato de plata. La etapa de lavado se puede llevar a cabo después o durante la etapa de reducción, comentada anteriormente, pero preferentemente se lleva a cabo antes. Como se ha comentado anteriormente, el uso de soluciones de precursor libres de haluro permite la eliminación de la etapa de lavado.

Etapas de calcinación

Después de que al menos un componente catalítico se haya puesto en contacto con el material de soporte, se emplea una etapa de calcinación. Típicamente, la etapa de calcinación es antes de la etapa de reducción y después de la etapa de fijación (si se usa tal etapa) pero puede tener lugar en cualquier momento del procedimiento. En otra realización, la etapa de calcinación se lleva a cabo tras la etapa de reducción. La etapa de calcinación incluye calentar el material de soporte, en una atmósfera no reductora (por ejemplo, oxidante o inerte). Durante la calcinación, los componentes catalíticos del material de soporte se descomponen, al menos parcialmente, a partir de sus sales hasta una mezcla de sus óxidos y sus formas de metal libre.

Por ejemplo, la etapa de calcinación se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 100 a 700 °C, preferentemente entre 200 y 500 °C. Los gases no reductores usados para la calcinación pueden incluir uno o más gases inertes u oxidantes tales como helio, nitrógeno, argón, neón, óxidos de nitrógeno, oxígeno, aire, dióxido de carbono, sus combinaciones o similares. En una realización, la etapa de calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno considerablemente puro, oxígeno, aire o sus combinaciones. Los tiempos de calcinación pueden variar pero preferentemente se encuentran entre 1 y 5 horas. El grado de descomposición de las sales de los componentes catalíticos depende de la temperatura usada y de la duración de tiempo de calcinación del catalizador impregnado y se puede controlar mediante el seguimiento de los productos de descomposición volátiles.

Se puede usar una o más etapas de calcinación, de manera que en cualquier momento después de que al menos un componente catalítico se ponga en contacto con el material de soporte se puede calcinar. Preferentemente, la última de etapa de calcinación tiene lugar antes del contacto entre el componente catalítico de oro con el material de soporte de circonia. De manera alternativa, la calcinación del material de soporte de circonia que contiene oro se lleva a cabo a temperaturas por debajo de aproximadamente 300 °C. Evitando la calcinación del material de soporte de circonia que contiene oro a temperaturas por encima de aproximadamente 300 °C, se reduce el riesgo de que la selectividad frente a CO₂ del catalizador resultante se vea afectada de manera negativa.

Protocolos ejemplares que incluyen una etapa de calcinación incluyen: a) impregnación con paladio seguido de calcinación seguido de impregnación con oro; b) co-impregnación con paladio y rodio seguido de calcinación seguido de impregnación con Au; c) impregnación con paladio seguido de calcinación seguido de impregnación con rodio seguido de calcinación seguido de impregnación con oro; o d) impregnación con paladio y rodio, seguido de impregnación con oro, seguido de calcinación.

Etapas de reducción

De manera general, otra etapa empleada en el presente documento es transformar al menos parcialmente cualesquiera componentes catalíticos restantes a partir de una sal o forma de óxido a un estado catalíticamente activo, tal como mediante una etapa de reducción. Típicamente, esto se lleva a cabo mediante exposición de las sales u óxidos a un agente reductor, ejemplos del cual incluyen amoníaco, monóxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos, olefinas, aldehídos, alcoholes, hidrazina, aminas primarias, ácidos carboxílicos, sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos y sus combinaciones. Agentes reductores preferidos son hidrógeno, etileno, propileno, hidrazina alcalina y formaldehído alcalino y sus combinaciones, siendo particularmente preferidos etileno e hidrógeno mezclado con gases inertes. Aunque se prefiere la reducción que emplea un ambiente gaseoso, también se puede usar una etapa de reducción se lleva a cabo en un medio líquido (por ejemplo, que emplea una solución reductora). La temperatura escogida para la reducción puede variar de temperatura ambiente hasta 550 °C. Típicamente, los tiempos de reducción varían de 1 a 5 horas.

Dado que el procedimiento usado para reducir los componentes catalíticos puede tener influencia sobre las características del catalizador final, las condiciones empleadas para la reducción pueden variar dependiendo de si se desea elevada actividad, elevada selectividad o un equilibrio de estas propiedades.

En una realización, el paladio se pone en contacto con el material de soporte, se fija y se reduce antes de que ponga en contacto el oro y se reduzca, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 6.486.093 y 6.015.769.

Protocolos ejemplares incluyen una etapa de reducción que incluye: a) impregnación con paladio seguido de calcinación opcional seguido de impregnación con oro seguido de reducción; b) co-impregnación con paladio y oro seguido de calcinación opcional seguido de reducción; o c) impregnación con paladio seguido de calcinación opcional seguido de reducción seguido de impregnación con oro.

Etapas de modificación

Tras la etapa de reducción y antes de usar el catalizador, se usa una etapa de modificación. La etapa de modificación presenta varios resultados beneficiosos, que incluyen la ampliación del tiempo de vida operacional del catalizador. En ocasiones la etapa de modificación se denomina etapa de activación y se puede conseguir de acuerdo con la práctica convencional. Concretamente, el material de soporte reducido se pone en contacto con el agente de modificación antes de su uso. El agente de activación es un acetato alcalino, siendo el más preferido acetato de potasio (KOAc).

De manera opcional, el material de soporte se puede impregnar con una solución del agente de modificación. Tras el secado, el catalizador puede contener, por ejemplo, de 10 a 70, preferentemente de 20 a 60 gramos de agente de modificación por litros de catalizador.

Métodos de preparación de alcanosatos de alqueno

5 La presente invención se puede usar para producir alcanosatos de alqueno a partir de un alqueno, un ácido alcanico y un gas que contiene oxígeno en presencia de un catalizador. Los materiales de partida de alqueno preferidos contienen de dos a cuatro átomos de carbono (por ejemplo, etileno, propileno y n-buteno). Los materiales de partida de ácido alcanico preferidos usado en el procedimiento de la presente invención para la preparación de alcanosatos de alqueno contienen de dos a cuatro átomos de carbono (por ejemplo, ácido acético, propiónico o butírico). Los productos preferidos de los procedimientos son VA, propionato de vinilo, butirato de vinilo y acetato de alilo. Los materiales de partida más preferidos son etileno y ácido acético, siendo VA el producto más preferido. De este modo, la presente invención resulta útil en la producción de ésteres carboxílicos insaturados olefinicamente a partir de un compuesto insaturado olefinicamente, un ácido carboxílico y oxígeno en presencia de un catalizador. Aunque el resto de la memoria descriptiva divulga exclusivamente VA, debe entenderse que los catalizadores, el procedimiento de preparación de los catalizadores y los procedimientos de producción son igualmente aplicables a otros alcanosatos de alqueno, y no se pretende que la descripción limite la aplicación de la invención a VA.

20 Cuando se produce VA usando el catalizador de la presente invención, se hace pasar una corriente de gas, que contiene etileno, oxígeno o aire, y ácido acético sobre el catalizador. La composición de la corriente de gas puede variar dentro de unos límites amplios, teniendo en cuenta la zona de inflamabilidad del efluente. Por ejemplo, la proporción molar de etileno con respecto a oxígeno puede ser de 80:20 a 98:2, la proporción molar de ácido acético con respecto a etileno puede ser de 100:1 a 1:100, preferentemente de 10:1 a 1:10 y del modo más preferido de 1:1 a 1:8. La corriente de gas también puede contener acetato de metal alcalino y/o gases inertes, tales como nitrógeno, dióxido de carbono y/o hidrocarburos saturados. Las temperaturas de reacción que se pueden usar son temperaturas elevadas, preferentemente dentro del intervalo de 125-220 °C. La presión empleada puede ser una presión bastante reducida, presión normal o presión elevada, preferentemente una presión de hasta 25 aproximadamente 20 atmósferas.

Además de los reactores de lecho fijo, los procedimientos para producir los alcanosatos de alqueno y el catalizador de la presente invención también se pueden usar de manera apropiada en otros tipos de reacción, por ejemplo, en reactores de lecho fluidizado.

30 Ejemplos

Se proporcionan los siguientes ejemplos únicamente para ilustrar y no se pretende que sean limitantes. Las cantidades de disolventes y reactivos son aproximadas. La proporción atómica Au/Pd se puede convertir en proporción en peso de Au/Pd y viceversa por medio de las siguientes ecuaciones: Proporción atómica de Au/Pd = 0,54 * (Proporción en peso Au/Pd) y Proporción en peso Au/Pd = 1,85(Proporción atómica Au/Pd). La reducción se puede abreviar "R" seguido de la temperatura en °C a la cual se lleva a cabo la reducción. De igual forma, la calcinación se puede abreviar como "C" seguido de la temperatura en °C a la cual tiene lugar la calcinación, mientras que la etapa de secado se puede abreviar como "secado".

Se pueden preparar los catalizadores de los ejemplos 1-11 como se describe en el ejemplo, y se pueden someter a ensayo de acuerdo con el siguiente procedimiento, en el que los catalizadores de los Ejemplos 1-7 se pueden comparar unos con otros y los catalizadores de 8-11 se pueden comparar unos con otros. Se proporcionan los resultados siempre que se encuentren disponibles.

Se sometieron a ensayo los catalizadores de los ejemplos en cuanto a su actividad y selectividad frente a varios sub-productos de la producción de acetato de vinilo por medio de la reacción de etileno, oxígeno y ácido acético. Para conseguirlo, se introdujeron aproximadamente 60 ml del catalizador preparado como se ha descrito anteriormente en una vasija de acero inoxidable, con la posibilidad de medir la temperatura con un termopar en la parte superior y en la parte inferior de la vasija. Se introdujo la vasija en un reactor de tanque agitado de manera continua de tipo Berty, de tipo recirculante, y se mantuvo a una temperatura que proporcionó una conversión de 45 % de oxígeno con una manta eléctrica de calentamiento. Se hizo pasar una mezcla gaseosa de aproximadamente 50 litros normales (medido a N.T.P.) de etileno, aproximadamente 10 litros normales de oxígeno, aproximadamente 49 litros normales de nitrógeno, aproximadamente 50 g de ácido acético y aproximadamente 4 mg de acetato de potasio, a presión reducida de aproximadamente 12 atmósferas a través de la vasija, y se sometió a envejecimiento el catalizador bajo estas condiciones de reacción durante al menos 16 horas antes de un ensayo de dos horas, después del cual se terminó la reacción. El análisis de los productos se llevó a cabo mediante análisis por cromatografía de gases en continuo combinado con análisis de producto líquido independiente mediante condensación de la corriente de producto a aproximadamente 10 °C para obtener el análisis óptimo de los productos finales dióxido de carbono (CO₂), terminaciones pesadas (HE) y acetato de etilo (EtOAc), cuyos resultados se pueden usar para calcular las selectividades en porcentaje (selectividad frente a CO₂) de estos materiales para cada ejemplo. Se puede calcular por ordenador la actividad relativa de la reacción expresada como factor de actividad (Actividad), usando una serie de ecuaciones que correlacionan el factor de actividad con la temperatura del catalizador (durante la reacción), la

conversión de oxígeno y una serie de parámetros cinéticos para las reacciones que tienen lugar durante la síntesis de VA. De manera más general, típicamente el factor de actividad está inversamente relacionado con la temperatura que se requiere para conseguir una conversión constante de oxígeno.

Ejemplos de catalizadores de rodio

5 Ejemplo 1: se preparó un material de soporte que contenía metal de rodio y paladio como se muestra a continuación: se impregnó en primer lugar el material de soporte en una cantidad de 250 ml formados por esferas de sílice de Sud
 10 Chemie KA-160 con un diámetro nominal de 7 mm, una densidad de aproximadamente 0,569 g/ml, una absorptividad de aproximadamente 0,568 g de H₂O/g, un área superficial de aproximadamente 160 a 175 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 0,68 ml/g, mediante humedad incipiente con 82,5 ml de una solución acuosa de tetracloropaldio de sodio (II) (Na₂PdCl₄) y cloruro de rodio trihidratado (RhCl₃ · 3 H₂O) suficiente para proporcionar
 15 aproximadamente 7 gramos de paladio elemental y aproximadamente 0,29 gramos de rodio por litro de catalizador. Se agitó el soporte en la solución durante 5 minutos para garantizar la absorción completa de la solución. A continuación, se fijaron el paladio y el rodio al soporte como hidróxidos de paladio (II) y rodio (III) poniendo en contacto el soporte tratado por medio de roto-inmersión durante 2,5 horas a aproximadamente 5 rpm con 283 ml de
 20 solución acuosa de hidróxido de sodio preparada a partir de 50 % en peso/peso de NaOH/H₂O en una cantidad de 120 % de la que se necesita para convertir el paladio y el rodio en sus hidróxidos. Se drenó la solución a partir del soporte tratado y a continuación se enjuagó el soporte con agua desionizada y se secó a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación se impregnó el material de soporte que contenía los hidróxidos de paladio y rodio con una solución acuosa (81 ml) que contenía 1,24 g de Au de NaAuCl₄ y 2,71 g de
 25 solución de NaOH al 50 % (1,8 equivalentes con respecto a Au) usando el procedimiento de humedad incipiente. Se dejaron reposar las píldoras tratadas con NaOH durante la noche para garantizar la precipitación de la sal de Au en el hidróxido insoluble. Posteriormente se lavaron abundantemente las píldoras con agua desionizada (-5 horas) para retirar las iones de cloruro y posteriormente se secaron a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación el soporte que contenía paladio, rodio y oro se calcinó a 400 °C durante 2 horas, con aire, y posteriormente se dejó enfriar de manera natural hasta temperatura ambiente. El paladio, el rodio y el oro experimentaron reducción por contacto del soporte con C₂H₄ (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. Finalmente, se impregnaron los catalizadores, mediante humedad incipiente, con una solución acuosa de 10 g de acetato de potasio en 81 ml de H₂O y se secaron en un dispositivo de secado de lecho fluidizado a 100 °C durante 1,2 horas.

30 Ejemplo 2: se preparó un material de soporte usando hidróxido de rodio y paladio como se describe en el Ejemplo 1. El soporte que contenía paladio y rodio se calcinó a 400 °C durante 2 horas, con aire, y posteriormente se dejó enfriar de manera natural hasta temperatura ambiente. A continuación se impregnó el material de soporte calcinado que contenía los hidróxidos de paladio y rodio con una solución acuosa (81 ml) que contenía 1,24 g de Au de NaAuCl₄ y 2,71 g de solución de NaOH al 50 % (1,8 equivalentes con respecto a Au) usando el procedimiento de
 35 humedad incipiente. Se dejaron reposar las píldoras tratadas con NaOH durante la noche para garantizar la precipitación de la sal de Au en el hidróxido insoluble. Posteriormente se lavaron abundantemente las píldoras con agua desionizada (≈ 5 horas) para retirar las iones de cloruro y posteriormente se secaron a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación el paladio, el rodio y el oro experimentaron reducción por contacto del soporte con C₂H₄ (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. Finalmente, se impregnaron los catalizadores, mediante humedad incipiente, con una solución acuosa de 10 g de acetato de potasio en 81 ml de H₂O y se secaron en un dispositivo de secado de lecho fluidizado a 100 °C durante 1,2 horas.

45 Ejemplo 3: se preparó un material de soporte que contenía hidróxidos de rodio y paladio como se describe en el Ejemplo 1. Posteriormente, el soporte que contenía paladio y rodio se calcinó a 400 °C durante 2 horas, con aire, y posteriormente se dejó enfriar de manera natural hasta temperatura ambiente. A continuación se sometió a reducción el material de soporte calcinado que contenía los hidróxidos de paladio y rodio por contacto del soporte con C₂H₄ (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. A continuación, se impregnó el material de soporte que contenía metal de paladio y rodio con una solución acuosa (81 ml) que contenía 1,24 g de Au de NaAuCl₄ y 2,71 g de solución de NaOH al 50 % (1,8 equivalentes con respecto a Au) usando el procedimiento de
 50 humedad incipiente. Se dejaron reposar las píldoras tratadas con NaOH durante la noche para garantizar la precipitación de la sal de Au en el hidróxido insoluble. Posteriormente se lavaron abundantemente las píldoras con agua desionizada (≈ 5 horas) para retirar las iones de cloruro y posteriormente se secaron a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación el paladio, el rodio y el oro experimentaron reducción por contacto del soporte con C₂H₄ (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. Finalmente, se impregnaron los catalizadores, mediante humedad incipiente, con una solución acuosa de 10 g de acetato de potasio en 81 ml de H₂O y se secaron en un dispositivo de secado de lecho fluidizado a 100 °C durante 1,2 horas.

60 Ejemplo 4: se preparó un material de soporte que contenía hidróxidos de rodio y paladio como se describe en el Ejemplo 1. Posteriormente, el soporte que contenía paladio y rodio se calcinó a 400 °C durante 2 horas, con aire, y posteriormente se dejó enfriar de manera natural hasta temperatura ambiente.

A continuación se sometió a reducción el material de soporte calcinado que contenía los hidróxidos de paladio y

rodio por contacto del soporte con C_2H_4 (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. A continuación, se impregnó el material de soporte que contenía metal de paladio y rodio con una solución acuosa (81 ml) que contenía 1,1 g de Au de $KAuO_2$ usando el procedimiento de humedad incipiente. A continuación se secaron las píldoras a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación el paladio, el rodio y el oro experimentaron reducción por contacto del soporte con C_2H_4 (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. Finalmente, se impregnaron los catalizadores, mediante humedad incipiente, con una solución acuosa de 10 g de acetato de potasio en 81 ml de H_2O y se secaron en un dispositivo de secado de lecho fluidizado a 100 °C durante 1,2 horas.

Ejemplo 5: se preparó un material de soporte que contenía hidróxidos de rodio y paladio como se describe en el Ejemplo 1. Posteriormente, el soporte que contenía paladio y rodio se calcinó a 400 °C durante 2 horas, con aire, y posteriormente se dejó enfriar de manera natural hasta temperatura ambiente. A continuación, se impregnó el material de soporte que contenía los hidróxidos de paladio y rodio con una solución acuosa (81 ml) que contenía 1,1 g de Au de $KAuO_2$ usando el procedimiento de humedad incipiente. A continuación se secaron las píldoras a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación el paladio, el rodio y el oro experimentaron reducción por contacto del soporte con C_2H_4 (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. Finalmente, se impregnaron los catalizadores, mediante humedad incipiente, con una solución acuosa de 10 g de acetato de potasio en 81 ml de H_2O y se secaron en un dispositivo de secado de lecho fluidizado a 100 °C durante 1,2 horas.

Ejemplo 6: se preparó un material de soporte que contenía hidróxidos de rodio y paladio como se describe en el Ejemplo 1. Posteriormente, el soporte que contenía paladio y rodio se calcinó a 400 °C durante 2 horas, con aire, y posteriormente se dejó enfriar de manera natural hasta temperatura ambiente. A continuación del material de soporte calcinado que contenía los hidróxidos de paladio y rodio experimentó reducción por contacto del soporte con C_2H_4 (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. Posteriormente, se impregnó el soporte que contenía metal de paladio y rodio con una solución acuosa (81 ml) que contenía 1,1 g de Au de $KAuO_2$ y 10 g de acetato de potasio usando el procedimiento de humedad incipiente. A continuación se secaron las píldoras a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas.

Ejemplo 7 (catalizador de referencia): se preparó un material de soporte que contenía metal de paladio como se muestra a continuación: Se impregnó en primer lugar el material de soporte en una cantidad de 250 ml formado por esferas de sílice de Sud Chemie KA-160 con un diámetro nominal de 7 mm, una densidad de aproximadamente 0,569 g/ml, un poder absorbente de aproximadamente 0,568 g de H_2O /g de soporte, un área superficial de aproximadamente 160 a 175 m^2/g y un volumen de poro de aproximadamente 0,68 ml/g, mediante humedad incipiente con 82,5 ml de una solución acuosa de tetracloropaladio de sodio (II) (Na_2PdCl_4) suficiente para proporcionar aproximadamente 7 gramos de paladio elemental por litro de catalizador. Se agitó el soporte en la solución durante 5 minutos para garantizar la absorción completa de la solución. A continuación, se fijó el paladio al soporte como hidróxido de paladio (II) poniendo en contacto el soporte tratado por medio de roto-inmersión durante 2,5 horas a aproximadamente 5 rpm con 283 ml de solución acuosa de hidróxido de sodio preparada a partir de 50 % en peso/peso de $NaOH/H_2O$ en una cantidad de 110 % de la que se necesita para convertir el paladio en su hidróxido. Se drenó la solución a partir del soporte tratado y a continuación se enjuagó el soporte con agua desionizada y se secó a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación se impregnó el material de soporte que contenía el hidróxido de paladio con una solución acuosa (81 ml) que contenía 1,24 g de Au de $NaAuCl_4$ y 2,71 g de solución de $NaOH$ al 50 % (1,8 equivalentes con respecto a Au) usando el procedimiento de humedad incipiente. Se dejaron reposar las píldoras tratadas con $NaOH$ durante la noche para garantizar la precipitación de la sal de Au en el hidróxido insoluble. Posteriormente se lavaron abundantemente las píldoras con agua desionizada (-5 horas) para retirar los iones de cloruro y posteriormente se secaron a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación el soporte que contenía paladio y oro se sometió a reducción por contacto del soporte con C_2H_4 (1 % en nitrógeno), en la fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. Finalmente, se impregnó el catalizador, mediante humedad incipiente, con una solución acuosa de 10 g de acetato de potasio en 81 ml de H_2O y se secó en un dispositivo de secado de lecho fluidizado a 100 °C durante 1,2 horas. La Tabla 1 muestra la comparación de la selectividad frente a CO_2 y la actividad para los catalizadores de los Ejemplos 1 y 7.

Tabla 1

	Selectividad frente a CO_2	Actividad
Ejemplo 1	9,89	2,32
Ejemplo 7 (catalizador de referencia)	11,13	2,36

Los ejemplos 8-24 no son de acuerdo con la invención y resultan útiles para la comprensión de la invención.

Ejemplos de soporte con forma de capas

- 5 Ejemplo 8: se calcinaron 40 g de ZrO_2 (RC-100, suministrado por DKK) a 650 °C durante 3 h. El material resultante presentó un área superficial BET de 38 m²/g. El material se sometió a molienda de bolas con 120 ml de agua DI durante 6 h. Se mezcló el sol con 22,5 g de aglutinante de acetato de circonio proporcionado por DKK (ZA-20) y se pulverizó sobre 55 g de esferas de bentonita KA-160 con un OD de ≈ 7,5 mm. Se calcinaron las perlas revestidas durante 3 h a 600 °C. El examen al microscopio mostró la formación de una cubierta uniforme con un espesor de 250 μm.
- 10 Ejemplo 9: se impregnaron 20 g de ZrO_2 (XZ16075, área superficial de 55 m²/g) con una solución de $Pd(NO_3)_2$ para dar un contenido de Pd de 39 mg/g de ZrO_2 . El material impregnado se secó y se calcinó 450 °C durante 4 h. El material se sometió a molienda de bolas con 60 ml de agua DI durante 4 h, se mezcló con 11 g de aglutinante (ZA-20) y se pulverizó sobre 30 g de esferas de bentonita KA-160. Se calcinaron las perlas revestidas durante 3 h a 450 °C. Este procedimiento da lugar a la formación de una cubierta uniforme y fuerte con un espesor de 160 μm.
- 15 Ejemplo 10: se impregnaron las bolitas del Ejemplo 8 con una solución de acetato de potasio para dar lugar a una carga de 40 mg de KOAc/ml de KA-160, se secaron y se calcinaron a 300 °C durante 4 h. Después de esto, se pulverizó sobre estas bolitas una solución que contenía 9,4 mM de Pd (de $Pd(NH_3)_4(OH)_2$ proporcionado por Heraeus) y 4,7 mM de Au (de una solución de $Au(OH)_3$ 1M "Alfa" disuelto en KOH 1,6 M). Se sometió el material a reducción con la mezcla: 5 % de H_2 , 95 % de N_2 a 200 °C durante 4 h. Se rompieron las bolitas y se sometieron a ensayo en un micro reactor de lecho fijo en las condiciones descritas en la sección experimental. Se consiguió una selectividad frente a CO_2 de ≈ 6 % con una conversión de oxígeno de 45 %.
- 20 Ejemplo 11 (catalizador de referencia): Se preparó el mismo catalizador que se usó en el Ejemplo 7 como catalizador de referencia en la presente memoria. La Tabla 2 muestra una comparación de la selectividad frente a CO_2 y de la actividad para el catalizador de los Ejemplos 9-11.

Tabla 2

	Selectividad frente a CO_2	Actividad
Ejemplo 9	9,33	2,08
Ejemplo 10	9,02	1,69
Ejemplo 11 (catalizador de referencia)	11,13	2,36

25 Material de soporte de circonia y ejemplos de precursores libres de cloruro

Se usó el siguiente procedimiento general para este grupo de ejemplos. Se prepararon catalizadores de material de soporte de circonia como se muestra a continuación: se machacaron y se tamizaron varios vehículos de catalizador conformados. Se suministraron materiales de soporte de circonia por parte de NorPro (YZ16052 y XZ16075), DKK y MEI. Los materiales de soporte de sílice fueron suministrados por Degussa y Sud Chemie. Se impregnó la fracción de tamizado de 180-425 μm (bien de manera simultánea o secuencial con una etapa intermedia de secado a 110 °C y de manera opcional con una etapa de calcinación intermedia) hasta humedad incipiente con una solución de precursor de Pd y Au, de manera opcional se calcinó al aire, y se sometió a reducción con un gas de formación de H_2/N_2 5 %, se pos-impregnó con una solución de KOAc, se secó a 100 °C con N_2 , y se sometió a análisis en un reactor de lecho fijo de multi-canal de 8x6. Se usó una solución de $Au(OH)_3$ en KOH como precursor de Au. Se usaron soluciones acuosas de $Pd(NH_3)_4(OH)_2$, $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$, $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ como precursores de Pd.

Un catalizador de material de soporte de sílice de referencia se prepara como se muestra a continuación: se preparó un material de soporte que contenía paladio y rodio como se muestra a continuación: Se impregnó en primer lugar el material de soporte en una cantidad de 250 ml formado por esferas de sílice de Sud Chemie KA-160 con un diámetro nominal de 7 mm, una densidad de aproximadamente 0,569 g/ml, una absorptividad de aproximadamente 0,568 g de H_2O/g de soporte, un área superficial de aproximadamente 160 a 175 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 0,68 ml/g, mediante humedad incipiente con 82,5 ml de una solución acuosa de tetracloropaladio de sodio (II) (Na_2PdCl_4) suficiente para proporcionar aproximadamente 7 gramos de paladio elemental por litro de catalizador. Se agitó el soporte en la solución durante 5 minutos para garantizar la absorción completa de la solución. A continuación, se fijó el paladio al soporte como hidróxido de paladio (II) poniendo en contacto el soporte tratado por medio de roto-inmersión durante 2,5 horas a aproximadamente 5 rpm con 283 ml de solución acuosa de hidróxido de sodio preparada a partir de 50 % en peso/peso de NaOH/ H_2O en una cantidad de 110 % de la que se necesita para convertir el paladio en su hidróxido. Se drenó la solución a partir del soporte tratado y a continuación se enjuagó el soporte con agua desionizada y se secó a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación se impregnó el material de soporte que contenía el hidróxido de paladio con una solución acuosa (81 ml) que contenía 1,24 g de Au de $NaAuCl_4$ y 2,71 g de solución de NaOH al 50 % (1,8 equivalentes con respecto a Au) usando el procedimiento de humedad incipiente. Se dejaron reposar las píldoras

5 tratadas con NaOH durante la noche para garantizar la precipitación de la sal de Au en el hidróxido insoluble. Posteriormente se lavaron abundantemente las píldoras con agua desionizada (-5 horas) para retirar los iones de cloruro y posteriormente se secaron a 100 °C en un dispositivo de secado de lecho fluidizado durante 1,2 horas. A continuación el soporte que contenía paladio y oro se sometió a reducción por contacto del soporte con C₂H₄ (1 % en nitrógeno) en fase de vapor a 150 °C durante 5 horas. Finalmente, se impregnó el catalizador, mediante humedad incipiente, con una solución acuosa de 10 g de acetato de potasio en 81 ml de H₂O y se secó en un dispositivo de secado de lecho fluidizado a 100 °C durante 1,2 horas. Antes del ensayo, se trituró el catalizador y se tamizó. Se usó la fracción tamizada que se encontraba dentro del intervalo de 180-425 µm.

10 Se diseñaron conjuntos de catalizadores de 8 filas x 6 columnas en frasquitos de vidrio a y se montó un bastidor de 36 frasquitos de vidrio en un aparato Vortex y se agitó al tiempo que se suministraba soluciones de precursores de metal usando robots de suministro de líquidos Cavro™. Se usaron 0,4 ml de soporte para cada elemento del grupo, para la síntesis de frasquito de vidrio así como también se introdujeron en cada recipiente de reactor.

15 La cantidad de KOAc se documentó en gramos de KOAc por litro de volumen de catalizador o como µmol de KOAc sobre 0,4 ml de soporte. Para la especificación de la cantidad de Au, se informa de la proporción atómica relativa de Au con respecto a Pd como Au/Pd. La cantidad de Pd se especifica como mg de Pd por 0,4 ml de volumen de soporte (es decir, cantidad absoluta de Pd en el recipiente del reactor).

20 El protocolo de análisis usó una rampa de temperatura de 145 °C a 165 °C en incrementos de 5 °C, a una velocidad espacial fija de 175 % (con 1,5 mg de Pd sobre soporte de 0,4 ml). Se define la velocidad espacial 100 % como los siguientes flujos: 5,75 sccm de nitrógeno, 0,94 sccm de oxígeno, 5,94 sccm de etileno y 5,38 microlitros por minuto de ácido acético a través de cada uno de los 48 recipientes de catalizador (todos ellos con una diámetro interno de aproximadamente 4 mm). Se representó la selectividad a CO₂ frente a la conversión de oxígeno, se llevó a cabo un ajuste lineal y se informó sobre la selectividad a CO₂ calculada (mediante interpolación en la mayoría de los casos) a una conversión de oxígeno de 45 % en las tablas resumen de rendimiento siguientes. La temperatura a una conversión de oxígeno de 45 % se calculó a partir de la rampa de T (también se presenta el ajuste lineal de la selectividad de CO₂ y conversión de oxígeno frente a la conversión de oxígeno). Cuanto menor sea esta temperatura calculada mayor es la actividad del catalizador. El rendimiento de espacio tiempo (STY; g de VA producidos por volumen de catalizador en ml por h) a una conversión de 45 % de oxígeno es una medida de la productividad del catalizador.

30 Ejemplo 12: se impregnaron 400 µl de soportes de ZrO₂ XZ16075 (55 m²/g según suministro) y XZ 16052 (precalcinado a 650 °C/2 h hasta rebajar el valor de área superficial hasta 42 m²/g) con 3 soluciones diferentes de Pd, hasta humedad incipiente, se secaron a 110 °C durante 5 h, se impregnaron con KAuO₂ (solución de reserva de Au 0,97 M) hasta humedad incipiente, se secaron a 110 °C durante 5 h, se sometieron a reducción a 350 °C durante 4 h en gas de formación de H₂/N₂ 5 %, se pos-impregnaron con KOAc y se secaron a 110 °C durante 5h. A continuación, se diluyeron 1/9,3 las muestras de Pd/Au/ZrO₂ (cubiertas) con un dispositivo de dilución KA 160 (pre-cargado con KOAc 40 g/l), es decir se introdujeron 43 µl de cubierta de Pd/Au/ZrO₂ y 357 µl de agente de dilución (400 µl de volumen de lecho fijo total) en los recipientes de reacción. La carga de Pd fue de 14 mg de Pd en 400 µl de cubierta de ZrO₂ (ó 14*43/400 = 14/9,3 = 1,5 mg de Pd en el recipiente de reactor para todos los elementos del conjunto). Los precursores de Pd fueron Pd(NH₃)₂(NO₂) en las columnas 1 y 4, Pd(NH₃)₄(OH)₂ en las columnas 2 y 5, Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ en las columnas 3 y 6. La relación de Au/Pd = 0,3 en la fila 2 y la fila 5, Au/Pd = 0,6 en la fila 3, Au/Pd = 0,9 en la fila 4, fila 6 y la fila 7. La carga de KOAc fue de 114 µmol en las filas 2, 3, 5 y 147 µmol en las filas 4, 6, 7. El catalizador de referencia de sílice se introdujo en la Fila 1. El conjunto se evaluó usando el protocolo de análisis con rampa de T a un valor de SV fijo. La Tabla 3 muestra los resultados.

Tabla 3

	Selectividad por CO ₂	Temp a	STY
Precusores de Cl sobre SiO ₂	7,37	156,6	729
Pd(NH ₄) ₂ (OH) ₂ sobre ZrO ₂	5,79	152,4	787
Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ sobre ZrO ₂	5,90	152,3	783
Pd(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ sobre ZrO ₂	5,57	150,7	795
* Los datos mostrados se toman a partir de la media de dos proporciones atómicas Au/Pd (concretamente 0,3 y 0,6) y dos soportes de ZrO ₂ distintos.			

45 Ejemplo 13: se impregnaron 400 µl de soportes de ZrO₂ XZ16075 (55 m²/g según suministro) y XZ 16052 (precalcinado a 650 °C/2 h hasta rebajar el valor de área superficial hasta 42 m²/g) con Pd(NH₃)₄(OH)₂ (solución de reserva de Pd 1,117 M), hasta humedad incipiente, se calcinaron a 350 °C durante 4 h al aire, se impregnaron con

5 KAuO₂ (solución de reserva de Au de 0,97 M) hasta humedad incipiente, se secaron a 110 °C durante 5 h, se sometieron a reducción a 350 °C durante 4 h en gas de formación de H₂/N₂ 5 %, se pos-impregnaron con KOAc y se secaron a 110 °C durante 5h. A continuación, se diluyeron 1/12 las muestras de Pd/Au/ZrO₂ (cubiertas) con un dispositivo de dilución KA 160 (pre-cargado con KOAc 40 g/l), es decir se introdujeron 33,3 µl de catalizador de Pd/Au/ZrO₂ y 366,7 µl de agente de dilución (400 µl de volumen de lecho fijo total) en los recipientes de reacción. El diseño del conjunto y las composiciones de los elementos del conjunto fueron las siguientes: ZrO₂ XZ16075 en columnas 1-3 (mitad izquierda del conjunto) y ZrO₂ XZ16052 (650 °C) en las columnas 4-6 (mitad derecha del conjunto). La carga de Pd fue de 18 mg de Pd en 400 µl de cubierta de ZrO₂ (ó 18*33/400 = 18112 mg de Pd en el recipiente de reactor) en la célula G2, columna 3 (células B3-G3), célula G5, columna 6 (células B6-G6); 10 mg de Pd en 400 µl de cubierta de ZrO₂ (ó 10*33/400 = 10/12 mg de Pd en el recipiente de reacción) en la columna 1 (células A1-G1) y en la columna 4 (células A4-G4); 14 mg de Pd en 400 µl de cubierta de ZrO₂ (o 14*33/400 = 14/12 mg de Pd en el recipiente de reacción) en la columna 2 (células B2-F2) y en la columna 5 (células B5-F5). Au/Pd = 0,3 en la fila 2 y la fila 5, Au/Pd = 0,5 en la fila 3 y la fila 6, Au/Pd = 0,7 en la fila 4 y la fila 7 (excepto las células A1, A4, G2, G5 en las que Au/Pd fue de 0,3). La carga de KOAc fue de 114 µmol (excepto para las células D3, G3, D6, G6 en las que la carga de KOAc fue de 147 µmol). El catalizador de referencia de sílice se introdujo en la Fila 1. Se evaluó el conjunto usando el protocolo de análisis con rampa de T a SV fijo. La Tabla 4 muestra los resultados.

Tabla 4

Proporción atómica Au/Pd	Selectividad por CO ₂			Temp a 45 % conversión			STY		
	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7
Precusores de Cl sobre SiO ₂	6,98	-	-	154,8	-	-	742,8	-	-
ZrO ₂ : XZ16052	6,06	5,31	5,38	153,7	152,3	154,9	776,8	806,0	803,0
ZrO ₂ : XZ16052	6,18	5,62	5,71	147,5	151,0	154,4	773,8	791,6	790,3

20 Ejemplo 14: Se impregnó un soporte de ZrO₂ (suministrado por NorPro, XZ16075, fracción de tamizado 180-425 µm, densidad de 1,15 g/ml, volumen de poros de 475 µl/g, área superficial BET 55 m²/g) con una solución de precursor de Pd(NO₃)₂, hasta humedad incipiente, se secó a 110 °C, se calcinó a 250 °C (columnas 1-2), 350 °C (columnas 3-4), 450 °C (columnas 5-6) en aire, se impregnó con solución de KAuO₂ (preparada mediante solución de Au(OH)₃ en KOH), se secó a 110 °C, se sometió a reducción con gas de formación de H₂/N₂ 5 % a 350 °C durante 4h y se pos-impregnó con una solución de KOAc. El conjunto tenía un gradiente de KOAc de 25 a 50 g/l en la fila 2 a 7. La carga de Pd fue de 1,5 mg de Pd sobre 0,4 ml de soporte. Se escogieron dos cargas diferentes de Au (Au/Pd = 0,5 en las columnas 1, 3, 5 y Au/Pd = 0,7 en las columnas 2, 4, 6). El catalizador de referencia de sílice se introdujo en la fila 1. Se evaluó el conjunto usando el protocolo de análisis con rampa de T en un reactor de MCFB48 a SV fijo. La Tabla 5 muestra los resultados.

Tabla 5

	Selectividad por CO ₂	Temp a 45 % conversión	STY
Precusores de Cl sobre SiO ₂	7,21	154,7	734
Pd(NO ₃) ₂ sobre ZrO ₂	6,10	145,3	775
* Los datos se toman a partir de un valor medio de dos proporciones atómicas de Au/Pd (concretamente 0,5 y 0,7) a 40 g/l de KOAc, calcinación a 450 °C y reducción a 350 °C.			

30 Ejemplo 15: Se impregnó un soporte de ZrO₂ (suministrado por NorPro, XZ16075, fracción de tamizado 180-425 µm, densidad de 1,15 g/ml, volumen de poros de 575 µl/g, área superficial BET 55 m²/g) con una solución de precursor de Pd(NO₃)₂, hasta humedad incipiente, se secó a 110 °C, se calcinó a 450 °C al aire, se impregnó con solución de KAuO₂ (preparada mediante solución de Au(OH)₃ en KOH), se secó a 110 °C, se sometió a reducción con gas de formación de H₂/N₂ 5 % a 200 °C (columnas 1-2), 300 °C (columnas 3-4) o 400 °C (columnas 5-6) y se pos-impregnó con una solución de KOAc. El conjunto presenta un gradiente de KOAc de 15 a 40 g/l en la fila 2 a la fila 7. La carga de Pd fue de 1,5 mg de Pd sobre 0,4 ml de soporte. Se escogieron dos cargas diferentes de Au (Au/Pd = 0,5 en las

columnas 1, 3, 5 y Au/Pd = 0,7 en las columnas 2, 4, 6). El catalizador de referencia de sílice se introdujo en la fila 1. Se evaluó el conjunto usando el protocolo de análisis con rampa de T en un reactor de MCFB48 a SV fijo. La Tabla 6 muestra los resultados de evaluación.

Tabla 6

	Selectividad por CO ₂	Temp a 45 % conversión	STY
Precusores de Cl sobre SiO ₂	7,11	154,2	738
Pd(NO ₃) ₂ sobre ZrO ₂	5,51	145,4	797
* Los datos se toman a partir de un valor medio de dos proporciones atómicas de Au/Pd (concretamente 0,5 y 0,7) a 40 g/l de KOAc, calcinación a 450 °C y reducción a 400 °C.			

5

Se apreciará además que se pueden combinar las funciones o estructuras de una pluralidad de componentes o etapas en un único componente o etapa, o se pueden dividir las funciones o estructuras de una etapa o componente en varias etapas o componentes. La presente invención contempla todas estas combinaciones. A menos que se especifique lo contrario, no se pretende que las dimensiones y geometrías de las diferentes estructuras descritas en la presente memoria sean restrictivas de la invención, y son posibles otras dimensiones o geometrías. Se pueden proporcionar componentes estructurales plurales o etapas por medio de una única estructura integrada o etapa. De manera alternativa, se puede dividir una única estructura integrada o etapa en componentes plurales separados o etapas. Además, aunque una característica de la presente invención puede haber sido descrita en el contexto de únicamente una de las realizaciones que se ilustran, dicha característica se puede combinar con una o más de otras características de otras realizaciones, para cualquier aplicación dada. También se apreciará a partir de lo anterior que la fabricación de estructuras únicas en el presente documento y su operación también constituyen procedimientos de acuerdo con la presente invención.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un catalizador o pre-catalizador apropiado para asistir en la producción de alcanosatos de alqueniilo, que comprende:
 - 5 poner en contacto precursores de paladio, oro y rodio con un material de soporte; calcinar el material de soporte sometido de contacto en atmósfera no reductora; reducir los precursores de paladio, oro y rodio poniendo en contacto un entorno reductor con el material de soporte; y poner en contacto un acetato de metal alcalino con el material de soporte reducido para formar un catalizador o pre-catalizador para alcanosatos de alqueniilo.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de puesta en contacto comprende co-impregnar precursores de paladio y rodio, seguido de impregnación con el precursor de oro.
3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la etapa de puesta en contacto comprende co-impregnar los precursores de paladio, rodio y oro.
- 15 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la etapa de calcinación ocurre antes de la impregnación de los precursores de oro.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que además comprende al menos una etapa de fijación o fijar al menos uno de los precursores con un agente de fijación.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 y 5, en el que el orden del procedimiento comprende:
 - 20 impregnar el material de soporte con una solución acuosa de precursor de paladio soluble en agua; impregnar el material de soporte con una solución acuosa de precursor de rodio soluble en agua; fijar los precursores de paladio y rodio con un agente de fijación; calcinar los precursores de paladio y rodio fijados; impregnar el material de soporte con una solución acuosa de precursor de oro soluble en agua; y reducir los precursores de paladio, oro y rodio.
- 25 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5, en el que el orden del procedimiento comprende:
 - 30 co-impregnar el material de soporte con una solución acuosa de precursores de paladio y rodio solubles en agua; fijar los precursores de paladio y rodio con un agente de fijación; calcinar los precursores de paladio y rodio fijados; impregnar el material de soporte con una solución acuosa de precursor de oro soluble en agua; y reducir los precursores de paladio, oro y rodio.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5, en el que el orden del procedimiento comprende:
 - 35 co-impregnar el material de soporte con una solución acuosa de precursores de paladio y rodio solubles en agua; fijar los precursores de paladio y rodio con un agente de fijación; calcinar los precursores de paladio y rodio fijados; reducir los precursores de paladio y de rodio;
 - 40 impregnar el material de soporte con una solución acuosa de precursor de oro soluble en agua.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que además comprende fijar el precursor de oro con un agente de fijación.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el precursor de oro soluble en agua es una solución básica de manera que la etapa de impregnación da lugar a oro fijado.
- 45 11. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la etapa de fijación comprende fijar simultáneamente paladio, rodio y oro.
12. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la etapa de fijación comprende fijar paladio y rodio por separado de la fijación de oro.
- 50 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la etapa de calcinación comprende calentar el material de soporte sometido a contacto a una temperatura de entre 200 °C y 700 °C.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que la etapa de impregnación comprende

impregnar el material de soporte con al menos un precursor de paladio, rodio u oro soluble en agua que sustancialmente no contiene cloruro.

15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el material de soporte comprende sílice.

5 16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que el material de soporte comprende sílice y alúmina.

17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en el que el material de soporte comprende circonia.

18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en el que el material de soporte comprende un material de soporte en forma de capas.

10 19. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en el que el acetato de metal alcalino es acetato de potasio.

20. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en el que el acetato de metal alcalino se encuentra presente en una cantidad de entre 10 y 70 gramos por litro de catalizador.

15 21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en el que el catalizador para alcanosatos de alqueno es un catalizador o pre-catalizador de cubierta, un catalizador o pre-catalizador de yema de huevo, un catalizador o pre-catalizador de clara de huevo o un catalizador o pre-catalizador de todo uno.

22. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-21, en el que la etapa de puesta en contacto comprende poner en contacto entre 1 y 10 gramos de paladio, y de 0,5 a 10 gramos de oro por litro de catalizador, siendo la cantidad de oro de 10 a 125 % en peso basado en el peso de paladio.

20 23. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que la proporción atómica de oro con respecto a paladio está entre 0,50 y 1,00.

24. Una composición para catalizar la producción de un alcanosato de alqueno que se obtiene por medio del procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.

25. Un procedimiento para producir alcanosatos de alqueno, que comprende

25 Poner en contacto una corriente de alimentación que comprende un alqueno, un ácido alcanico y un oxidante con un catalizador o pre-catalizador, catalizador o pre-catalizador que se prepara por medio del procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.