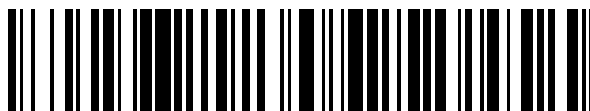


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 874**

51 Int. Cl.:

B01J 23/38 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07C 45/73 (2006.01)

C07C 49/04 (2006.01)

B01J 31/08 (2006.01)

B01J 31/10 (2006.01)

B01J 37/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11170641 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2402080**

54 Título: **Método para fabricar catalizadores heterogéneos**

30 Prioridad:

30.06.2010 US 360287 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.07.2014

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US**

72 Inventor/es:

**TATE, JAMES F. y
TREJO-O' REILLY, JOSE ANTONIO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 478 874 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

Método para fabricar catalizadores heterogéneos

Esta invención se refiere a métodos para fabricar catalizadores heterogéneos. Más en particular, esta invención se refiere a métodos para fabricar catalizadores de resina de intercambio iónico dopados con metal.

5 Se conocen métodos para fabricar catalizadores heterogéneos. Se describe un método para fabricar catalizadores heterogéneos en la patente de EE.UU. nº 6.977.314, donde se cargan resinas de intercambio catiónico con ion metálico poniendo en contacto una disolución acuosa que contiene dicho metal con la resina de intercambio iónico seguido de un lavado. El catalizador se activa antes de su uso en la aplicación. El procedimiento de activación se hace reduciendo la resina de intercambio catiónico impregnada con metal con agentes de reducción tales como hidrógeno e hidrazina, que es muy tóxica. En el documento DE-A1-1952481, se usan agentes de reducción adicionales.

En métodos conocidos, la resina que se usa está en un estado húmedo, en el que requiere tiempos de contacto prolongados para que el metal se difunda del líquido a las perlas de resina de intercambio iónico. En el documento EP-A1-1344747, la resina se suspende en metanol.

15 Halaciuga et al., *J. Colloid and Interface Science*, vol. 354, no. 2, 15 Feb 2011, páginas 620-623, describen "la precipitación de partículas de plata dispersas usando acetona como agente de reducción", llevado a cabo en ausencia de resina de intercambio iónico

La invención busca mejorar la técnica actual proporcionando un método para fabricar un catalizador heterogéneo con un metal con estado de valencia cero disperso homogéneamente en una resina, donde la reacción produce menos líquido en exceso y no requiere la etapa de activación con los agentes de reducción conocidos en la técnica, incluyendo hidrógeno o hidrazina.

La invención proporciona un método para fabricar un catalizador heterogéneo que comprende:

25 mezclar al menos uno de una resina de intercambio iónico seca y una resina de intercambio iónico parcialmente seca de la cual se ha separado al menos 50% de líquido con una disolución de una cetona y un ion metálico;

hinchar la resina de intercambio iónico con la disolución;

distribuir el ion metálico en la resina; y

transformar sin agentes de reducción el ion metálico a metal de valencia cero a una temperatura inferior a 120°C, mediante secado para proporcionar un catalizador seco,

30 en donde el catalizador comprende de 0,1 a 15 por ciento de metal, basado en el peso seco del catalizador, distribuido en la misma,

en donde la resina de intercambio iónico seca o parcialmente seca es una resina de intercambio iónico de catión polisulfonado en la forma de hidrógeno, el ion metálico se selecciona de uno o más de paladio, platino, iridio, rodio y rutenio en forma de una sal de acetato.

35 Un catalizador heterogéneo fabricado por el método de la invención se puede usar para una reacción seleccionada de condensación aldólica, deshidratación, dimerización, reducción, oxidación, alquilación, eterificación, esterificación, alquilación e hidrogenación de alquinos, alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes, nitrilos, aminas y/o grupos nitro.

40 La invención se dirige a un método para fabricar un catalizador heterogéneo. Un catalizador heterogéneo es un material que está presente en una fase sólida en una reacción que puede tener otras fases, tales como líquida, vapor o gaseosa, que reacciona en la superficie del sitio activo del catalizador dando productos. El catalizador heterogéneo no es soluble en la fase gaseosa, líquida o de vapor durante el procedimiento.

En el método, el catalizador se prepara mezclando una resina de intercambio iónico secada que está seca o parcialmente seca (se separa al menos 50% del líquido) con una disolución de una cetona y un metal. En una realización, se seca una resina de intercambio iónico húmeda. En una realización preferida, la resina de intercambio iónico secada comprende una resina de intercambio catiónico polisulfonada, donde el intervalo de aromático/sulfónico es de 10:1 a 1:2. El 1:2 es el límite de sulfonación.

Las resinas de intercambio iónico útiles en el método pueden estar en forma de un gel o perlas macroporosas. Preferiblemente, los catalizadores de resinas de intercambio iónico están en forma de perlas esféricas macroporosas que tienen diámetros medios de partículas de 100 µm a 2 mm, más preferiblemente, de 150 µm a 1,5 mm, y lo más preferiblemente de 250 µm a 1 mm. Cuando la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio catiónico polisulfonada, el contenido de los grupos ácido sulfónico comprende, preferiblemente de aproximadamente 5,0 a 7,0,

más preferiblemente, de aproximadamente 5,1 a 6,5, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 5,2 a 6,0 meq/g (miliequivalentes/gramo), basado en el peso seco de la resina de intercambio catiónico polisulfonada, y está cargada con, preferiblemente, de aproximadamente 0,1 a 10%, más preferiblemente, de aproximadamente 0,5 a 5%, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 0,7 a 2%, de metal o ion metálico, basado en el peso seco de la resina de intercambio catiónico polisulfonada.

Preferiblemente, la resina de intercambio iónico tiene una superficie específica de aproximadamente 10 a 1000, más preferiblemente, de aproximadamente 15 a 500, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 0,1 a 50 metros cuadrados/gramo (m^2/g), y preferiblemente tiene una porosidad de aproximadamente 0,1 a 0,9, más preferiblemente, de aproximadamente 0,2 a 0,7, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 0,25 a 0,5 centímetros cúbicos de poros por gramo de polímero (cm^3/g), con un diámetro de poro medio, preferiblemente, de aproximadamente 50 a 2.500 Angstroms y más preferiblemente, de aproximadamente 150 a 1000 Angstroms.

Las resinas de intercambio iónico se pueden preparar a partir de copolímeros macroporosos reticulados, que son polímeros o copolímeros polimerizados a partir de un monómero o mezcla de monómeros que contienen al menos 1 por ciento en peso, basado en el peso total de monómero, de monómero insaturado polivinílico. La porosidad se introduce en las perlas de copolímero por polimerización en suspensión en presencia de un porógeno (conocido también como un "diluyente de fase" o "precipitador"), es decir, un disolvente para el monómero pero un no disolvente para el polímero.

La preparación de un copolímero macroporoso reticulado, por ejemplo, puede incluir la preparación de una disolución de fase acuosa continua que contiene ayudantes de suspensión (tales como dispersantes, coloides protectores y tampones) seguido de mezcla con una mezcla de monómero que contiene de 1 a 85% de monómero polivinilaromático, inhibidor de radicales libres, y preferiblemente, de aproximadamente 0,2 a 5, más preferiblemente, de aproximadamente 0,3 a 3, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 0,4 a 1, partes de porógeno (tal como tolueno xileno, alcanoles ($C_4 - C_{10}$), hidrocarburos saturados ($C_6 - C_{12}$) o polialquilenglicoles) por una parte de monómero. La mezcla de monómeros y porógeno después se polimeriza a una temperatura elevada y el porógeno posteriormente se separa de las perlas de polímero resultantes por diferentes medios, por ejemplo, el tolueno, xileno y alcoholes ($C_4 - C_{10}$) se pueden separar por destilación o lavado con disolvente y los polialquilenglicoles se pueden separar por lavado con agua. El copolímero macroporoso resultante después se aísla por medios convencionales, tales como deshidratación seguido de secado.

Los monómeros polivinilaromáticos adecuados que se pueden usar en la precipitación de los copolímeros reticulados incluyen, por ejemplo, uno o más monómeros seleccionados de divinilbenceno, trivinilbenceno, diviniltolueno, divinilnaftaleno y divinilxileno, y mezclas de los mismos; se entiende que es adecuado cualquiera de los diferentes isómeros de posición de cada uno de los agentes de reticulación mencionados. En una realización preferida, el monómero polivinilaromático es divinilbenceno. Preferiblemente, el copolímero reticulado comprende de aproximadamente 1 a 85%, más preferiblemente, de aproximadamente 5 a 55%, y los más preferiblemente, de aproximadamente 10 a 25%, unidades de monómero polivinilaromático.

Opcionalmente, se pueden usar monómeros de reticulación no aromáticos, tales como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, éter divinílico de dietilenglicol y trivinilciclohexano, además del agente de reticulación polivinilaromático. Cuando se usan, los monómeros de reticulación no aromáticos comprenden como unidades polimerizadas, de aproximadamente 0 a 10%, más preferiblemente, de aproximadamente 0 a 5%, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 0 a 2% del polímero macroporoso, basado en el peso de monómero total usado para formar el copolímero macroporoso.

Los monómeros vinilaromáticos monoinsaturados adecuados que se pueden usar en la preparación de copolímeros reticulados incluyen, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, estirenos sustituidos con alquilo ($C_1 - C_4$), estirenos sustituidos con halógeno (tal como dibromoestireno y tribromoestireno), vinilnaftaleno y vinilantraceno. Preferiblemente, el monómero vinilaromático monoinsaturado se selecciona de estireno, estireno sustituido con alquilo ($C_1 - C_4$) y mezclas de los mismos. Entre los estirenos sustituidos con alquilo ($C_1 - C_4$) adecuados están incluidos, por ejemplo, etilvinilbencenos, viniltoluenos, dietilestirenos, etilmetilestirenos, y dimetilestirenos. Se entiende que es adecuado cualquiera de los diferentes isómeros de posición de cada uno de los monómeros vinilaromáticos mencionados. Preferiblemente, el copolímero comprende aproximadamente de 15 a 99%, y más preferiblemente, aproximadamente de 75 a 90%, de unidades de monómero vinilaromático monoinsaturado.

Opcionalmente, se pueden usar monómeros vinílicos monoinsaturados no aromáticos, tales como monómeros insaturados alifáticos, por ejemplo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, ácidos (met)acrílicos, y (met)acrilatos de alquilo, además del monómero vinilaromático. Cuando se usan, los monómeros vinílicos monoinsaturados no aromáticos pueden comprender como unidades polimerizadas, preferiblemente, de aproximadamente 0 a 10%, más preferiblemente, de aproximadamente 0 a 5%, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 0 a 2% del copolímero macroporoso, basado en el peso total de monómero usado para formar el copolímero macroporoso.

Los porógenos útiles para preparar copolímeros macroporosos incluyen porógenos hidrófobos, tales como hidrocarburos aromáticos ($C_7 - C_{10}$) e hidrocarburos saturados ($C_6 - C_{12}$), y porógenos hidrófilos, tales como alcanoles ($C_4 - C_{10}$) y polialquilenglicoles. Los hidrocarburos aromáticos ($C_7 - C_{10}$) adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más

de tolueno, etilbenceno, orto-xileno, meta-xileno y para-xileno; se entiende que es adecuado cualquiera de los diferentes isómeros de posición de cada uno de los hidrocarburos mencionados. Preferiblemente, el hidrocarburo aromático es tolueno o xileno, o una mezcla de xilenos o una mezcla de tolueno y xileno. Los hidrocarburos saturados (C₆-C₁₂) adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más de hexano, heptano e isooctano; preferiblemente, el hidrocarburo saturado es isooctano. Los alcanos (C₄-C₁₀) adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más de alcohol isobutílico, alcohol terc-amílico, alcohol n-amílico, alcohol isoamílico, metil-isobutil-carbinol (4-metil-2-pentanol), hexanoles y octanoles; preferiblemente, el alcohol se selecciona de uno o más de alcanos (C₅-C₈), tales como, metil-isobutil-carbinol y octanol.

Los inhibidores de la polimerización útiles para preparar copolímeros incluyen iniciadores solubles en monómero, tales como peróxidos, hidroperóxidos e iniciadores relacionados, por ejemplo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de cumeno, peróxido de tetralina, peróxido de acetilo, peróxido de caproilo, peroctoato de terc-butilo (también conocido como peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo), peroctoato de terc-amilo, perbenzoato de terc-butilo, diperftalato de terc-butilo, peroxidicarbonato de dicitohexilo, peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo), y peróxido de metiletilcetona. También son útiles los iniciadores azo, tales como azodiisobutironitrilo, azodiisobutiramida, 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo), azo-bis(α-metilbutironitrilo) y dimetil-, dietil- o dibutil-azo-bis(metilvalerato). Los iniciadores peróxido preferidos son peróxidos de diacilo, tales como peróxido de benzoilo y peroxiésteres, tales como peroctoato de terc-butilo y perbenzoato de terc-butilo; más preferiblemente, el iniciador es peróxido de benzoilo. Los niveles de uso del iniciador peróxido son, preferiblemente, de aproximadamente 0,3% a 5%, más preferiblemente, de aproximadamente 0,5 a 3%, y lo más preferiblemente, de aproximadamente 0,7 a 2%, basado en el peso total de monómeros vinílicos.

Preferiblemente, los copolímeros reticulados se seleccionan de copolímero de divinilbenceno, copolímero de estireno-divinilbenceno, copolímero de divinilbenceno-etilvinilbenceno y copolímero de estireno-etilvinilbenceno-divinilbenceno para usar como sustratos para los catalizadores. Estos copolímeros reticulados se pueden funcionalizar con grupos funcionales ácido fuerte de acuerdo con procedimientos convencionales para la polisulfonación conocidos para los expertos en la técnica, como por ejemplo, la sulfonación con trióxido de azufre (SO₃), ácido sulfúrico fumante u óleum (ácido sulfúrico concentrado que contiene trióxido de azufre) y ácido clorosulfónico. Alternativamente, los polímeros de resinas de intercambio catiónico monosulfonadas también se pueden someter a condiciones de polisulfonación convencionales para proporcionar los catalizadores de resinas de intercambio catiónico polisulfonadas.

La resina de intercambio iónico secada se mezcla con una disolución de una cetona y un metal. Las cetonas de ejemplo incluyen acetona, butanona, pentanona, ciclohexanona, hexanona, y mezclas de las mismas. Los metales de ejemplo incluyen paladio (Pd), platino (Pt), iridio (Ir), rodio (Rh), rutenio (Ru), cobre (Cu), oro (Au), plata (Ag), y mezclas de los mismos. El catalizador se hace con un metal con estado de valencia cero homogéneamente disperso en la resina.

La resina de intercambio iónico se hincha y el metal se distribuye en la resina. Las resinas de intercambio iónico se pueden cargar con el ion metálico deseado poniendo en contacto una disolución acuosa del ion metálico con la forma de hidrógeno de la resina de intercambio iónico en un reactor discontinuo o continuo. El ion metálico se proporciona en forma de una sal de acetato. La resina de intercambio iónico cargada se puede lavar hasta estar exenta de sales o ácido residuales. La cetona se puede separar también de la resina de intercambio iónico durante el procedimiento de fabricación del catalizador. La cantidad de sal de metal usada se selecciona de modo que el metal o ion metálico finalmente esté presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 2% de carga, preferiblemente, de aproximadamente 0,5 a 1,5% de carga, y más preferiblemente, de aproximadamente 0,8 a 1,2% de carga de la resina de intercambio iónico. En una realización preferida, los catalizadores de resina de intercambio iónico contienen de 0,1 a 15% de metal basado en el peso seco del catalizador.

En una realización preferida, el metal se transforma sin agentes de reducción a estado de valencia cero a una temperatura inferior a 120°C. El catalizador que se hace comprende un rendimiento de aproximadamente 5-60% con una selectividad de aproximadamente 70-99%. En una realización, el catalizador comprende un rendimiento de 20-35% con una selectividad de 94-99%. El rendimiento se basa en la cantidad de cetona producida, y la selectividad se basa en la cantidad de cetona producida con respecto al producto total. En el método de la invención, el líquido en exceso y el líquido residual después del método es mínimo o incluso está ausente y la reducción del metal se logra sin agentes de reducción a temperaturas inferiores a 120°C. Como resultado, el catalizador secado producido por el método se puede usar directamente en condiciones de reducción sin tratamiento previo. Las posibles reacciones con el catalizador incluyen, pero no se limitan a reacciones seleccionadas de condensación aldólica, deshidratación, dimerización, reducción, oxidación, alquilación, eterificación, esterificación, alquilación e hidrogenación de al menos uno de los grupos alquinos, alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes, nitrilos, aminas y/o nitro.

En un ejemplo del método, se vierte 1 litro de resina de intercambio iónico en forma de hidrógeno (H) en una disolución de 10-50 gramos de acetato de paladio en 0,5-2 litros de agua destilada, el paladio se deja que sea absorbido sobre la resina de intercambio iónico durante aproximadamente 1 a 4 h, y después la disolución se decanta de la resina. Alternativamente, la resina de intercambio iónico se puede cargar con metal pasando una disolución acuosa de la sal de metal a través de una columna de la resina de intercambio iónico hasta que la resina

haya retenido un nivel deseado de ion metálico. A esto le puede seguir un lavado completo con agua para separar las sales y el ácido residuales generados durante el procedimiento de carga.

En una realización de uso del catalizador, el catalizador de resina de intercambio iónico dopado con metal está en la forma física de perlas contenidas en un recipiente, formando las perlas un lecho de catalizador. Una corriente de alimentación de reaccionante cetona, o disolvente, tal como acetona, se pone en contacto con el lecho de catalizador en presencia de hidrógeno (como una corriente de alimentación separada) durante un tiempo y temperatura suficientes para que se produzca una reacción de condensación de la cetona. La corriente de líquido condensada, que contiene productos de reacción (aducto de cetona saturada), subproductos (aducto de cetona insaturada) y cualquier reaccionante cetona sin reaccionar que pueda estar presente, se separa del lecho de catalizador, y el aducto de cetona deseada se recupera de la corriente de líquido por medios de separación convencionales (tales como destilación).

Un experto en la técnica podrá seleccionar las condiciones adecuadas, tales como (1) operación discontinua, por ejemplo, en la que el lecho de catalizador se carga con la corriente de líquido en presencia de hidrógeno, o (2) la operación continua más preferida, por ejemplo, donde la corriente de líquido se alimenta de forma continua en un extremo de un reactor de columna (con hidrógeno) a una velocidad que permita suficiente tiempo de permanencia en el lecho de catalizador para que se produzca la reacción deseada, separándose de forma continua la corriente de líquido condensado por el otro extremo del lecho. De forma similar, el equipamiento de reacción, la selección de flujo ascendente o flujo descendente para la dirección del paso de las corrientes de reaccionantes a través del lecho, el tiempo y temperatura de reacción, los reaccionantes particulares, y el método de recuperación del aducto de cetona, se seleccionan fácilmente basándose en la orientación proporcionada en la presente memoria y el conocimiento del que dispone el experto en la técnica.

Las temperaturas y presiones dentro del reactor de columna se pueden seleccionar de modo que el reaccionante cetona está a su punto de ebullición en el lecho de catalizador. La variación de la temperatura/presión del reaccionante cetona se usa para proporcionar la combinación deseada de la temperatura y las condiciones de reacción, de modo que la reacción de condensación tiene lugar en la fase líquida en el lecho de catalizador. Las condiciones se pueden variar para proporcionar condiciones de fase gaseosa con el lecho de catalizador, y las condiciones pueden ser tales que la reacción de condensación se lleva a cabo en la fase líquida. En una realización preferida, se usan condiciones de lecho percolador, donde hay un líquido y un gas que fluyen a través del lecho de catalizador. En una realización, el gas es hidrógeno y el líquido/vapor en equilibrio es acetona. La elección de una presión más alta puede proporcionar más líquido.

Los catalizadores de resina de intercambio iónico dopados con metal de la invención se pueden usar en reacciones de condensación donde se ponen en contacto el reaccionante cetona e hidrógeno en condiciones de reacción discontinuas o en condiciones de reacción continuas. En una realización, el método es un procedimiento continuo basado en un procedimiento de destilación catalítico, siendo la introducción del reaccionante cetona en la parte inferior de un reactor de columna inmediatamente por encima de una plataforma de hervidor; en este caso, la fracción o corriente de producto se extrae de forma continua de la parte del hervidor del aparato de destilación para el posterior procesamiento. Preferiblemente, el reaccionante cetona que va a dar la reacción de condensación se alimenta de forma descendente por el lecho del catalizador y se pasa una corriente de hidrógeno a través de la zona de reacción en la misma dirección. Sin embargo, se pueden usar otras variaciones de introducción de las corrientes de alimentación de los reaccionantes, tal como flujo de hidrógeno paralelo o contracorriente, procedimientos por inundación y procedimientos en fase gaseosa.

Para procedimientos continuos, la cantidad de catalizador que se va a usar, con respecto a la cantidad de reaccionantes, típicamente está relacionada con la tasa de producción de las reacciones, indicada por la LHSV (velocidad espacial de líquido por hora) o caudal de líquido de reaccionantes con respecto al volumen de catalizador por unidad de tiempo. Puede ser conveniente la LHSV alta para maximizar el uso del equipamiento y la generación de producto; sin embargo, el alcanzar este objetivo debe estar equilibrado frente al % de conversión de las materias primas y % de selectividad del producto deseado. Si la LHSV es demasiado baja, la tasa de producción del producto deseado (rendimiento y selectividad) es menor, y el procedimiento puede no ser económico. Si la LHSV es demasiado alta, la actividad del catalizador será insuficiente para proporcionar el nivel de conversión deseado (el procedimiento se vuelve "cinéticamente limitado"). Los valores adecuados de LHSV típicamente estarán en el intervalo, preferiblemente, de 0,5 a 10 h⁻¹, más preferiblemente, de 1 a 8 h⁻¹, y lo más preferiblemente, de 2 a 4 h⁻¹.

El reaccionante cetona se puede poner en contacto con hidrógeno en presencia del catalizador a una temperatura de 65 a 200°C y a una presión de 1 a 100 bar (de 0,1 a 10 MPa) de hidrógeno. Típicamente, la reacción de condensación se lleva a cabo con una relación molar de hidrógeno/reaccionante cetona de al menos 1:1.

En otra realización, el procedimiento puede ser una reacción discontinua con la introducción del reaccionante cetona en una columna del reactor en la plataforma de la sección del hervidor de un aparato de destilación catalítico (similar al descrito antes). El procedimiento se puede terminar entonces cuando se alcanza una composición del producto de aducto de cetona deseado en la sección del evaporador. Alternativamente, la condensación se puede llevar a cabo en un reactor de autoclave discontinuo durante un periodo de tiempo especificado, seguido de enfriamiento y recuperación de la cantidad deseada del aducto de cetona por destilación u otros medios convencionales.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención. En los ejemplos, se han usado las siguientes abreviaturas.

GC es cromatografía de gases.

keV es kiloelectronvoltios.

5 kPa es kilopascales.

kV es kilovoltios.

LHSV es velocidad espacial del líquido por hora.

mÅ es miliAngstrom; μ Å es microAngstrom.

MIBK es metilisobutilcetona.

10 MPa es megaPascales.

psi es libras por pulgada cuadrada.

RPM es rotaciones por minuto.

W es vatios.

15 C es Celsius; ml es mililitros; μ l es microlitros; min es minutos; h es horas; sec y s es segundos; g es gramos; m es metros; cm es centímetros; nm es nanómetros; mm es milímetros; μ m es micrómetros o micras; cc es centímetros cúbicos; y nml/min es mililitros por minutos en condiciones normales de gases a presión = 1 atm, temperatura = 25 °C, y volumen= 22,4 litros.

Métodos de ensayo

20 Microscopía electrónica de barrido (SEM): Para proporcionar un recubrimiento conductor para la generación de imágenes por SEM, las muestras se recubrieron por pulverización catódica con una aleación de oro/paladio o, alternativamente se depositó por evaporación un recubrimiento de carbono sobre las muestras. Las muestras recubiertas por pulverización catódica se usaron principalmente para la generación de imágenes y las muestras recubiertas por carbono se usaron principalmente para el análisis elemental. Las imágenes de caliza recubierta de hierro en un estado seco se tomaron tanto con un aparato JEOL 840 SEM como un JEOL 6700 FESEM ("microscopio electrónico de barrido de emisión de campo"), ambos disponibles en JEOL USA, Peabody, Massachusetts, con un voltaje de aceleración entre 10 y 20 keV. Las imágenes del aparato JEOL 840 se tomaron usando el software PGT Imix-PC, disponible en Princeton Gamma-Tech Instruments, Inc., Princeton, NJ, y las imágenes del aparato JEOL 6700 se tomaron con el software JEOL's PC-SEM. Los espectros de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X ("EDS" o "EDX") y los mapas de elementos se hicieron con un detector PGT, 25 usando el software PGT Imix-PC. Se usaron aumentos entre 100x y 300x para las imágenes destinadas a la medición del grosor del recubrimiento. Las calibraciones espaciales y mediciones del grosor del recubrimiento se generaron con el software de análisis de imágenes Image-Pro Plus™ de Media Cybernetics, Silver Spring, Maryland. Se cortaron partículas de caliza y carbón seleccionadas por la mitad con un escalpelo y las superficies cortadas resultantes se orientaron tan próximas como fuera posible a la perpendicular del haz de electrones con el fin de 30 examinar la penetración del hierro por EDS.

35

Condiciones experimentales:

| | |
|-----------------------------------|---------------------------|
| Microscopía óptica | |
| Microscopio | estereoscopio Olympus SZX |
| Cámara | QImaging Retiga 2000R |
| Aumentos | 7x |
| SEM | |
| Instrumento | JEOL 6700 FESEM |
| Voltaje de aceleración | 2 keV |
| Ajuste de la corriente de emisión | 20 μ A |
| Ajuste de la corriente de sonda | 8 |

| | |
|----------------------|------------------------------|
| Detector | LEI |
| Distancia de trabajo | 8 mm |
| Recubrimiento | Au/Pd 40 s w/ Denton Desk II |
| Aumentos | 100x, 2.000x, 20.000x |

- Fluorescencia de rayos X (XRF): Las muestras se analizaron usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitudes de onda Philips/PANalytical PW2404 de PANalytical, Almelo, Países Bajos. Las muestras se secaron durante la noche a 110°C. Se pesaron aproximadamente 1 - 1,5 g de cada muestra en una copa de muestra de XRF con película de polipropileno y se analizaron bajo atmósfera de helio. Los resultados se calcularon usando un paquete de software Uniquant, que es un paquete de cuantificación sin patrones, de Omega Data Systems bv, Neptunus 2 NL-5505 NH Veldhoven, Países Bajos. Los resultados se calcularon suponiendo que los elementos estaban presentes en su forma de óxido, excepto para el Ca, que se suponía que era CaCO₃. También se suponía que las muestras eran todas inorgánicas. En la XRF, se enfocó un haz de rayos X sobre la muestra, que desplazaba electrones de la cubierta interior; los electrones de la cubierta exterior sustituían a los electrones de la cubierta interior y emitían luz durante este proceso (o fluorescencia) que es igual a la diferencia de energía entre ellos. La longitud de onda de la luz emitida es única para cada elemento y la intensidad de la luz emitida es proporcional a la concentración del elemento. Los espectrómetros de XRF de dispersión de longitudes de onda usan cristales de difracción para separar las diferentes longitudes de onda de luz emitida.
- 5 Difracción de rayos X (XRD): Rigaku D/MAX 2500 a 50 kV/200 mA de radiación K α de cobre filtrada por níquel. Las muestras se barrieron de 5 a 85 grados de 2 θ en pasos de 0,03 grados a 0,25 grados/minuto. Se usó la geometría de reflexión y las muestras se rotaron a 20 RPM. Las muestras de tipo perla se montaron sobre una capa de grasa de llave de paso en un portamuestras de volumen estándar. Las perlas estaban en la capa superior de la grasa y se nivelaron con cuidado para presentar la muestra en el círculo de enfoque del difractor.
- 10 XPS: Los datos de XPS se recogieron en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X K-alfa de Thermo. Se usaron rayos X monocromáticos Al Kalfa (72 W, 12 kV, 6 mA) como una fuente de excitación. El área de análisis era 100 μ m. Se usaron energías de paso de 20 eV para recoger datos de alta resolución, mientras que se usan energías de paso de 200 eV para recoger espectros de reconocimiento. Se usó un ángulo de radiación de 90 grados. Se usó el software CasaXPS para el tratamiento de datos. Las muestras se prepararon espolvoreando las resinas sobre cinta de cobre de cobre de doble cara. Se analizaron un mínimo de 5 perlas para cada muestra.
- 15 Rendimiento, conversión y selectividad: El producto de la reacción se inyecta en un cromatógrafo de GC. Los diferentes productos de reacción se analizaron y cuantificaron. La conversión de acetona es la acetona que reacciona para formar productos, el rendimiento del producto es la cantidad obtenida de producto deseado, y la selectividad es la relación del producto objetivo respecto a todos los productos, determinados por GC.
- 20 Descripción del método de columna doble de GC-FID:
- Gas portador: N₂ procedente del suministro interno de nitrógeno de alta presión
- Inyector: volumen de 0,2 μ l
- Entrada: Frontal, Modo: división, Temperatura: 250°C, Presión: 37 kPa (5,4 psi)
- Relación de división: de 50,0 a 1, Flujo de división 73,0 ml/min; Flujo total 76,6 ml/min
- 25 Sistema de ahorro de gas: 20,0 ml/min tras 2,00 min
- Columnas:
- Columna 1: Macherei Nagel 726600. Optima Wax. 30m x 250 μ m x 0,25 μ m
- Presión constante, entrada: Frontal, Salida: Frontal
- Flujo de nitrógeno: Presión 37 kPa (5,4 psi), Flujo 0,7 ml/min, Velocidad media 20 cm/s
- 30 Columna 2: Varian CP9151 VF1701MS Capillary 30,0 m x 250 μ m x 0,25 μ m
- Presión constante, entrada: Frontal, Salida: Posterior
- Flujo de nitrógeno: Presión 37 kPa (5,4 psi), Flujo 0,7 ml/min, Velocidad media 20 cm/s Horno:
- Valor de referencia: 40°C

Tiempo de Retención: 5 min

Rampa de temperatura 1: 5,0°C/min hasta 115°C

Rampa de temperatura 2: 15,0°C/min hasta 240°C

Tiempo final: 6,67 min a 240°C

5 Tiempo total de experimento: 35 min

Detectores:

FID frontal: Calentador: 250°C

Flujos: H₂: 30 ml/min, Aire: 350 ml/min, Aporte de N₂: 30 ml/min

Señal 1: Velocidad de adquisición de datos 20 Hz, anchura de pico 0,01 min, Inicio 0, Final 35 min

10 FID posterior: Calentador: 250°C

Flujos: H₂: 30 ml/min, Aire: 350 ml/min, Aporte de N₂: 30 ml/min

Señal 2: Velocidad de adquisición de datos 20 Hz, anchura de pico 0,01 min, Inicio 0, Final 35 min

Tabla 1: Referencias para el ensayo de rendimiento, conversión y selectividad

| Nombre del compuesto | nº CAS |
|----------------------------------|------------|
| Acetona | |
| Benceno, 1,2,4 trimetil- | 95-63-6 |
| alcohol de diacetona | 123-42-2 |
| Diisobutilcetona (DMH1) | 108-83-8 |
| 2-Heptanona, 4,6-dimetil- (DMH2) | 19549-80-5 |
| Alcohol isopropílico | 67-63-0 |
| 4-Metil-2-pentanol (MIBC) | 108-11-2 |
| Metilisobutilcetona (MIBK) | 108-10-1 |
| 3-Penten-2-ona, 4-metil- (MSO) | 141-79-7 |
| Pentano, 2-metil- | 107-83-5 |

15 Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación del catalizador

Se usaron resina de intercambio iónico secada comercial (es decir, resina Amberlyst™ 36 DRY) y disolución de sal de Pd en un disolvente que tiene un punto de ebullición relativamente bajo (es decir, acetona). Procedimiento del método de humedad incipiente: Se calcularon la cantidad de metal para cargar en la resina y el líquido necesario para hinchar la resina. Se hizo la disolución de la sal de metal. La resina secada se mezcló con la disolución que contenía metal. Se logró el hinchamiento de la resina y no se observó exceso de líquido. Después, el material se secó a una temperatura que evaporaría el disolvente (que se podría recuperar). La observación era que el color de la resina cambiaba a negro oscuro. Las mediciones por XPS confirmaron que el metal se redujo a valencia cero y una parte permanecía como Pd(II). El catalizador estaba seco y listo para usar en la aplicación como catalizador para cualesquiera condiciones de reducción. La medición por XRD determinó la presencia de cristales de Pd y por XPS se determinó la valencia del metal que correspondía a Pd(0) y Pd(II).

Ejemplo 2. Preparación del catalizador de Pd

Se secó 1 g de resina estirénica catiónica de ácido fuerte a 110°C durante la noche. Se hizo una disolución de acetona y acetato de Pd. Contenía la disolución coloreada transparente. Se calculó que el uso de Pd era 1% en peso basado en el contenido seco de la resina y se calculó que el líquido total usado era 5% menos que la capacidad de hinchamiento total de la resina para el disolvente seleccionado. El líquido se mezcló con la resina y en

30 min a temperatura ambiente, se observó que no había exceso de líquido en la muestra. Después, el material se secó a 110°C durante 2 h y el color de la resina era negro oscuro. El catalizador tenía conglomerados de Pd nanométricos que se determinó por XRD que tenían un tamaño de cristal estimado de 40 nm (por la ecuación de Scherrer) y 1,02% de Pd medido por ICP.

5 Ejemplo 3. Aplicación del catalizador heterogéneo

Se cargaron 8 g de la resina cargada con Pd secada en una columna y se usó acetona para hacer una suspensión del catalizador. El hidrógeno se suministró a 300 cc/min, la acetona se suministró a 0,25 ml/min, y la temperatura era 100°C. La columna funcionaba a 2 MPa. El producto obtenido después de 3 h se recogió y se analizó en un equipo de GC. Se dieron la conversión y la selectividad de la acetona. Se prepararon el catalizador de Amberlyst™ CH28 y el catalizador preparado en el laboratorio JFT13088 siguiendo el ejemplo 2. Condiciones: LHSV de acetona = 2 h⁻¹, temperatura = 120°C, presión = 2 MPa, y caudal de hidrógeno = 350 nml/min.

| RESINA | Conversión de la acetona (%-mol) | Rendimiento de MIBK (%-mol) | Selectividad por GC de MIBK (%) |
|--|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Resina AMBERLYST™ CH28 ^a | 29 | 27 | 94,1 |
| RESINA CATIÓNICA EXPERIMENTAL ^b | 30 | 29 | 94,7 |

a = resina comercial reducida con hidrógeno antes de la fabricación de MIBK.

b = resina experimental reducida por el procedimiento de esta solicitud y experimentada en el procedimiento de fabricación de la MIBK.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un catalizador heterogéneo que comprende:
- 5 mezclar al menos uno de una resina de intercambio iónico seca y una resina de intercambio iónico parcialmente seca de la cual se ha separado al menos 50% de líquido con una disolución de cetona y un ion metálico;
- hinchar la resina de intercambio iónico con la disolución;
- distribuir el ion metálico en la resina; y
- transformar sin agentes de reducción el ion metálico a metal de valencia cero a una temperatura inferior a 120°C, mediante secado para proporcionar un catalizador seco,
- 10 en donde el catalizador comprende de 0,1 a 15 por ciento de metal, basado en el peso seco del catalizador, distribuido en la misma,
- en donde la resina de intercambio iónico seca o parcialmente seca es una resina de intercambio iónico de catión polisulfonado en la forma de hidrógeno, el ion metálico se selecciona de uno o más de paladio, platino, iridio, rodio y rutenio en forma de una sal de acetato.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, que además comprende:
- separar la cetona de la resina de intercambio iónico
3. El método de la reivindicación 1, que además comprende:
- secar una resina de intercambio iónico húmeda.
4. El método de la reivindicación 1, donde la cetona comprende acetona.
- 20 5. El método de la reivindicación 1, donde la resina de intercambio iónico está seca.