

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 401**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/68** (2006.01)

**C07C 67/055** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2009 E 09748865 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2364208**

54 Título: **Catalizadores de paladio-oro sobre soporte y preparación de acetato de vinilo con los mismos**

30 Prioridad:

**12.11.2008 US 291628**

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

**26.03.2015**

73 Titular/es:

**LYONDELLBASELL ACETYLS, LLC (100.0%)  
1221 McKinney Street, Suite 700  
Houston, TX 77010 , US**

72 Inventor/es:

**SHAY, DANIEL, TRAVIS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 532 401 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 de paladio-oro sobre soporte y preparación de acetato de vinilo con los mismos.

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un catalizador de paladio-oro sobre soporte. Más particularmente, la invención se refiere a un catalizador de paladio-oro sobre soporte que tiene una actividad catalítica mejorada y selectividad en acetoxilación.

10

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Se conocen los catalizadores de paladio-oro. Se usan en acetoxilación. Por ejemplo, la oxidación de etileno en presencia de un catalizador de paladio-oro y ácido acético produce acetato de vinilo, que es un monómero útil para la industria de polímeros. La acetoxilación se lleva cabo comúnmente por medio de reacción en fase de vapor usando catalizadores de paladio-oro sobre soporte. Los métodos para colocar los catalizadores de paladio-oro sobre soporte se conocen. En general, el método implica depositar una mezcla de compuestos de paladio y oro sobre un soporte y posteriormente reducir el paladio y el oro a metales.

15

20 El paladio y el oro son ambos metales preciosos. Por tanto, se han llevado a cabo muchos esfuerzos para aumentar la actividad catalítica y reducir la cantidad necesaria de catalizador. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N<sup>o</sup>. 6.022.823 muestra la calcinación del soporte impregnado con compuestos de paladio y oro antes de la reducción de los metales. El catalizador muestra actividad mejorada.

20

25 El documento EP0967009 divulga un catalizador para su uso en la producción de acetato de vinilo que comprende (1) un soporte de catalizador, (2) paladio, (3) un ácido, (4) al menos un promotor de catalizador de ácido acético y (5) al menos un promotor de acetato de vinilo y/o un co-promotor.

25

30 En el documento US2007179310 se divulga un método para preparar catalizadores de paladio-oro sobre soporte. El método comprende sulfatar un soporte de dióxido de titanio, calcinar el soporte sulfatado, impregnar el soporte calcinado con una sal de paladio, una sal de oro, y un compuesto de amonio o metal alcalino, calcinar el soporte impregnado y reducir el soporte calcinado.

30

35 El documento US4552860 divulga un catalizador para su uso en un proceso de fase de vapor para la preparación de aldehídos no saturados, ácidos carboxílicos y sus mezclas, que comprende un metal noble, actuando un ácido sólido como promotor que consiste en óxidos metálicos mixtos.

35

40 Un reto al que todavía se enfrenta la industria es que el catalizador de paladio-oro sobre soporte presenta una baja selectividad en acetoxilación. Debido a la baja selectividad, se oxida una gran cantidad de etileno hasta dióxido de carbono. De este modo, es importante para la industria aumentar la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores de paladio-oro sobre soporte.

40

**SUMARIO DE LA INVENCION**

45 La invención es un catalizador. El catalizador comprende paladio y oro. El catalizador se encuentra sobre un soporte que comprende dióxido de titanio y trióxido de tungsteno. El soporte comprende de un 75 % en peso a un 99 % en peso de dióxido de titanio y de un 1 % en peso a un 25 % en peso de trióxido de tungsteno. La invención incluye un método para preparar el catalizador. El método comprende impregnar el soporte con un compuesto de paladio y un compuesto de oro. El soporte impregnado se calcina y posteriormente se reduce para convertir los compuestos de paladio y oro en metales. La invención también incluye un método para preparar acetato de vinilo con el catalizador de la invención. El método comprende oxidar etileno en presencia de ácido acético y el catalizador. El catalizador de la invención mejora significativamente la actividad catalítica y la selectividad de oxígeno hasta la formación de acetato de vinilo.

50

55 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La invención es un catalizador. El catalizador comprende paladio y oro y está sobre un soporte que comprende dióxido de titanio y trióxido de tungsteno. El soporte comprende de un 75 % en peso a un 99 % en peso de dióxido de titanio y de un 1 % en peso a un 25 % en peso de trióxido de tungsteno. Más preferentemente, el soporte comprende de un 80 % en peso a un 99 % en peso de dióxido de titanio y de un 1 % en peso a un 20 % en peso de trióxido de tungsteno. Del modo más preferido, el soporte comprende de un 80 % en peso a un 95 % en peso de dióxido de titanio y de un 5 % en peso a un 20 % en peso de trióxido de tungsteno. Soportes particularmente apropiados son los que se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo titania DT-52<sup>TM</sup> de Millennium Inorganic Chemicals, Inc. El catalizador de la invención comprende de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso de paladio y de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso de oro y tiene una proporción en peso de paladio con respecto a oro dentro del intervalo de 5:1 a 1:3. Preferentemente, el catalizador comprende de un 0,5 % en peso a un 1,5 % en

60

65

peso de paladio y de un 0,25 % en peso a un 0,75 % en peso de oro y tiene una proporción en peso de paladio con respecto a oro dentro del intervalo de 2,5:11 a 1:1,5.

5 El soporte está impregnado con un compuesto de paladio, un compuesto de oro, y un metal alcalino opcional o compuesto de amonio. Se puede usar cualquier método de impregnación apropiado. El soporte se puede impregnar de forma simultánea o sucesiva con un compuesto de paladio, un compuesto de oro, y un compuesto de amonio o metal alcalino opcional. Preferentemente, la impregnación se lleva a cabo en disoluciones. Compuestos de paladio apropiados incluyen cloruro de paladio, cloropaladito de sodio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, similares, y sus mezclas. Compuestos de oro apropiados incluyen, cloruro aúrico, ácido tetracloroaúrico, tetracloroaurato de sodio, similares y sus mezclas. Tetracloroaurato de sodio y cloruro de paladio o cloropaladito de sodio son los más comúnmente usados. Compuestos de amonio o metal alcalino apropiados incluyen hidróxidos de amonio o metal alcalino, carbonatos de amonio o metal alcalino, bicarbonatos de amonio o metal alcalino, metasilicatos de amonio o metal alcalino, similares y sus mezclas.

15 Un método para impregnar el soporte implica un primer tratamiento del soporte con una disolución de un compuesto de amonio o metal alcalino. Posteriormente, se impregna el soporte con una disolución que contiene compuestos de paladio y oro. En otro método, la impregnación con las disoluciones de paladio y oro se lleva a cabo antes del tratamiento con la disolución del compuesto de amonio o metal alcalino. En el presente procedimiento los poros del soporte se llenan, básicamente, de forma completa con la disolución de los compuestos de paladio y oro. Normalmente, esto se logra dejando caer la disolución sobre el soporte hasta que se consigue humedad incipiente. A continuación, se pone en contacto el soporte impregnado con los compuestos de paladio y oro con el compuesto de amonio o metal alcalino. Un tercer método implica mezclar el compuesto de amonio o metal alcalino y los compuestos de paladio y oro antes de la puesta en contacto con el soporte. El contacto con el soporte se puede llevar a cabo dejando caer o pulverizando la mezcla sobre el soporte hasta obtener humedad incipiente o preparando una suspensión del soporte en la disolución.

30 Preferentemente, se lava el soporte impregnado con agua para retirar los compuestos de metal alcalino tales como cloruros formados durante la impregnación y se seca antes de la calcinación. Se calcina el soporte impregnado, es decir, se calienta a una temperatura elevada en una atmósfera no reductora. Preferentemente, se lleva a cabo la calcinación en una condición tal que una parte de los compuestos de paladio y oro se descompone. Más preferentemente, al menos un 10 % de los compuestos de paladio y oro se descompone durante la calcinación. Preferentemente, la calcinación del soporte impregnado se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 600 °C. Más preferentemente, la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 100 a 300 °C. Del modo más preferido, la temperatura está dentro del intervalo de 150 a 250 °C. Gases no reductores apropiados usados para la calcinación incluyen gases inertes u oxidantes tales como helio, nitrógeno, argón, neón, óxidos de nitrógeno, oxígeno, aire, dióxido de carbono, similares y sus mezclas. Preferentemente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno, oxígeno, o aire, o sus mezclas.

40 Tras la calcinación, se reduce el soporte impregnado para convertir los compuestos de paladio y oro hasta los correspondientes metales. La reducción se lleva a cabo por medio de calentamiento en presencia de un agente reductor. Los agentes reductores apropiados incluyen amoníaco, monóxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos, olefinas, aldehídos, alcoholes, hidrazina, aminas primarias, ácidos carboxílicos, sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, similares y sus mezclas. Hidrógeno, etileno, propileno, hidrazina alcalina y formaldehído alcalino son agentes reductores preferidos y etileno e hidrógeno son particularmente preferidos. Las temperaturas empleadas para la reducción pueden variar desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 600 °C. Preferentemente, la temperatura de reducción se encuentra dentro del intervalo de 300 °C a 600 °C. Más preferentemente, la temperatura de reducción se encuentra dentro del intervalo de 450 °C a 550 °C. La reducción tiene como resultado el catalizador sobre soporte de la invención.

50 El catalizador de la invención tiene muchos usos. Se puede usar, por ejemplo, en la oxidación parcial, hidrogenación, carbonilación, síntesis de amoníaco, hidrogenación selectiva, acetoxilación, combustión catalítica u oxidación completa, catálisis de tres vías, retirada de NO<sub>x</sub>, síntesis de metanol, síntesis de agua oxigenada, hidroformilación, alquilación y transferencia de alquilo, carbonilación oxidativa, acoplamiento de olefinas con sustancias aromáticas y preparación de metil isobutil cetona a partir de acetona. Se sabe que el catalizador de la invención es particularmente útil para la producción de acetato de vinilo. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Nos. 3.743.607 y 3.775.342 muestran el modo de preparación de acetato de vinilo usando catalizadores de paladio-oro.

60 Para el uso en las producciones de acetato de vinilo y acetato de alilo, preferentemente el catalizador se trata con un compuesto de potasio tal como acetato de potasio. El tratamiento de potasio se pueden llevar a cabo mezclando el catalizador con una disolución de acetato de potasio, filtrando y secando el catalizador tratado. En general, se puede preparar acetato de vinilo por medio de oxidación de etileno en presencia de ácido acético y el catalizador. Se puede preparar acetato de alilo de una manera similar pero usando propileno en lugar de etileno. Sorprendentemente, se ha descubierto que el catalizador de la invención aporta no solo elevada actividad catalítica sino también elevada selectividad en la acetoxilación.

Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos de la invención. Los expertos en la técnica reconocerán muchas variaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones.

#### EJEMPLO 1

5

##### Catalizador de paladio-oro sobre soporte de dióxido de titanio-óxido de tungsteno

Se calcina un soporte (30 gramos, DT-52TM, producto de Millennium Inorganic Chemicals, Inc., que contiene un 10 % en peso de trióxido de tungsteno y un 90 % en peso de dióxido de titanio) a 700 °C durante seis horas. Se coloca el soporte calcinado en una placa de vidrio rotatoria con un deflector que contribuye al giro del soporte portador durante la impregnación de metal. Se coloca una disolución que contiene 10,4 ml de agua, 294 mg de NaAuCl<sub>4</sub> (alfa) y 799 mg de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Alfa) en un vaso de precipitados de 250 ml con una barra agitadora magnética y se agita durante 2 minutos para garantizar que se disuelven todos los compuestos metálicos. Se añaden 813 mg de bicarbonato de sodio (un producto de Fischer) a la disolución en 3 partes y se continúa la agitación durante 3 minutos hasta que no se observa ninguna traza de desprendimiento de gas. A continuación, se añade la disolución gota a gota, haciendo uso de una pipeta, sobre el soporte al tiempo que se hace rotar en la placa de vidrio a 35 rpm. Tras la adición completa de la disolución, se añaden 2 ml de agua desionizada (DI) al vaso de precipitados para enjuagar los lados del mismo y posteriormente se añade al soporte rotatorio gota a gota. Se permite la rotación de la placa de vidrio durante 15 minutos al tiempo que se calienta de forma moderada por medio de una pistola de aire caliente antes de la colocación en un horno a 80 °C durante 24 horas para facilitar la coordinación de Pd y Au con el soporte. Posteriormente, se retira el material del horno y se coloca en un filtro y se lava con 200 ml de agua DI de 90 °C para retirar el cloruro sódico. Se somete a ensayo el filtrado con nitrato de plata y se continúa el lavado hasta que no observa traza alguna de precipitado. Tras el lavado, se coloca el soporte impregnado en un horno a 80 °C y se seca durante la noche. Tras el secado, se coloca el catalizador en un tubo de cuarzo y se introduce el tubo de cuarzo en un horno eléctrico de tres zonas y se calienta a 230 °C con un flujo de aire seco de 120 ml/min durante 3 horas. Trascorridas 3 horas, se purga el tubo de cuarzo con nitrógeno durante 30 minutos y se aumenta la temperatura hasta 500 °C y se mantiene durante 3 horas bajo un flujo de 120 ml/min de hidrógeno de 5 % en helio. Trascorridas las tres horas, se introduce nitrógeno y se disminuye la temperatura hasta 25 °C. Tras el enfriamiento, se sumerge el catalizador sobre soporte en un vaso de precipitados lleno con 200 ml de disolución de acetato de potasio/hidróxido de potasio de un 5 % en peso/0,5 % en peso durante 20 minutos. Trascorridos 20 minutos, se decanta la disolución y se coloca el vaso de precipitados en un horno a 80 °C durante 24 horas para el secado. Tras el secado, se coloca el catalizador sobre soporte en una botella de plástico para el almacenamiento.

Se somete a ensayo el catalizador sobre soporte preparado en una unidad continua de acetato de vinilo a escala de laboratorio. Se hacen reaccionar etileno, vapor de ácido acético y oxígeno sobre el catalizador sobre soporte para producir acetato de vinilo. Se opera la reacción en un intervalo de presión de 35 a 110 psig (de 231,42 a 758,42 KPa) y en un intervalo de temperatura de 110 a 180 °C. Se alimentan los reaccionantes en sentido descendente a través del lecho de catalizador. Se controlan todos los gases alimentados por medio de controladores de flujo másico. Se alimenta ácido acético por medio de una bomba de regulación. Se premezclan etileno, oxígeno, nitrógeno y helio a través de un tubo marcado con calor y se alimentan en el reactor. Se suministra oxígeno a partir de un cilindro mezclado que consiste en un 20 % de oxígeno, 10 % de nitrógeno y 70 % de helio. Se alimenta ácido acético por separado a través de una tubería caliente, para garantizar la vaporización completa, y se combina con el gas alimentado en la parte superior del reactor. Se reduce la presión del efluente y se envía el efluente a un sistema de análisis (Cromatografía de Gases) por medio de tuberías marcadas con calor. Una vez que se ha analizado la corriente de gas, se envía a un tambor de anulación y se recoge en forma de residuo orgánico. Las sustancias no condensables se envían directamente a una chimenea de purga de la campana de humos. Se sumerge el reactor en un baño de arena fluidizado con aire y se calienta. La presión se detecta por medio de un transmisor electrónico en la entrada del reactor. Se obtienen los datos de conversión, selectividad y recuperación a partir de las cantidades conocidas de alimentaciones dosificadas y el análisis GC del efluente del reactor. El nitrógeno procedente de la mezcla de oxígeno/nitrógeno/helio sirve como patrón interno. Las Tablas 1 y 2 recogen los resultados. La selectividad de oxígeno es la proporción de oxígeno convertida en acetato de vinilo/oxígeno total consumido.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 2

##### Catalizador convencional de paladio-oro sobre soporte de dióxido de titanio

Se sigue el procedimiento general del Ejemplo 1 pero se usa dióxido de titanio (DT-51<sup>TM</sup>, producto de Millennium Inorganic Chemicals, Inc.). Se usa el catalizador sobre soporte para preparar acetato de vinilo siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1. Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados.

La Tabla 1 compara la actividad catalítica del catalizador de paladio-oro sobre soporte de la invención con el catalizador convencional sobre soporte de dióxido de titanio a esencialmente la misma selectividad de oxígeno. Los resultados indican que cuando se mantiene la temperatura del baño de arena (123 °C), la temperatura interna del reactor para el catalizador sobre soporte de la invención es de aproximadamente 13 °C más elevada que la del catalizador convencional. Este aumento de temperatura sugiere que el catalizador sobre soporte de la invención es un orden de magnitud más reactivo que el catalizador convencional.

TABLA 1

COMPARACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CATALIZADOR SOBRE SOPORTE DE LA INVENCIÓN Y EL CATALIZADOR CONVENCIONAL*					
Catalizador	Temperatura del baño de arena (°C)	Temperatura Interna (°C)	Conversión de Oxígeno (%)	Selectividad de Oxígeno (%)	Productividad (Libras VAH/h/100 libras cat.)
Invención (Ej. 1)	123	137,8	55,5 %	79,0 %	37,4
Convencional (C.2)	123	124,3	38,4 %	80,7 %	26,5

\* Los datos de la presente Tabla son una media de diez horas tras una intervención de catalizador de treinta horas. En este momento, la temperatura interna del reactor permanece esencialmente constante.

5 La Tabla 2 compara la selectividad de oxígeno del catalizador sobre soporte de la invención con el catalizador convencional a esencialmente la misma actividad catalítica. Se logra la misma actividad catalítica elevando la temperatura del baño de arena para el catalizador convencional hasta un valor en el que el catalizador convencional muestre la misma actividad catalítica que el catalizador de la invención. Los resultados indican que el catalizador de soporte de la invención tiene una selectividad de oxígeno significativamente mejorada.

TABLA 2

COMPARACIÓN DE SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR SOBRE SOPORTE DE LA INVENCIÓN Y EL CATALIZADOR CONVENCIONAL		
Tiempo de reacción (h)	Selectividad de Oxígeno del Catalizador de la Invención (Ej. 1)	Selectividad de Oxígeno del Catalizador Convencional (C.2)
1	77 %	66 %
2	78 %	64 %
3	79 %	64 %
4	79 %	65 %
5	79 %	66 %
6	79 %	66 %
7	80 %	66 %
8	79 %	66 %
9	80 %	67 %
10	79 %	67 %
11	80 %	67 %
12	79 %	68 %
13	79 %	68 %
14	79 %	68 %
15	80 %	68 %
16	80 %	67 %
17	80 %	68 %
18	79 %	68 %
19	79 %	68 %
20	80 %	68 %
21	80 %	69 %
22	80 %	69 %
23	80 %	69 %
24	78 %	69 %

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un catalizador que comprende de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso de paladio, de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso de oro, y un soporte que comprende de un 75 % en peso a un 99 % en peso de dióxido de titanio y de un 1 % en peso a un 25 % en peso de trióxido de tungsteno, en el que la proporción en peso de paladio con respecto a oro es de 5:1 a 1:3.
- 10 2. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el soporte comprende de un 80 % en peso a un 99 % en peso de dióxido de titanio y de un 1 % en peso a un 20 % en peso de trióxido de tungsteno.
3. El catalizador de la reivindicación 2, en el que el soporte comprende de un 80 % en peso a un 95 % en peso de dióxido de titanio y de un 5 % en peso a un 20 % en peso de trióxido de tungsteno.
- 15 4. Un método para preparar un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- 20 (a) impregnar un soporte que comprende dióxido de titanio y trióxido de tungsteno con un compuesto de paladio, un compuesto de oro y un compuesto de amonio o metal alcalino opcional;  
(b) calcinar el soporte impregnado; y  
(c) reducir los compuestos de paladio y oro a metales.
- 25 5. El método de la reivindicación 4, en el que el compuesto de paladio está seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de paladio, cloropaladito de sodio, nitrato de paladio, sulfato de paladio y sus mezclas, y el compuesto de oro está seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro aúrico, ácido tetracloroaúrico, tetracloroaurato de sodio y sus mezclas.
6. El método de la reivindicación 4, en el que el soporte comprende de un 85 % en peso a un 95 % en peso de dióxido de titanio y de un 5 % en peso a un 15 % en peso de trióxido de tungsteno.
- 30 7. El método de la reivindicación 4, en el que la calcinación se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 100 °C a 600 °C.
8. El método de la reivindicación 4, en el que la reducción se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 300 °C a 600 °C en presencia de hidrógeno.
- 35 9. Un método para preparar acetato de vinilo que comprende oxidar etileno en presencia de ácido acético y un catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3.