

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 498**

51 Int. Cl.:

B01J 27/18 (2006.01)

B01J 27/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2004 PCT/US2004/036427**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2005 WO05049201**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2004 E 04800584 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 1682267**

54 Título: **Preparación de catalizadores de fosfato de litio**

30 Prioridad:

13.11.2003 US 712284

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

24.09.2019

73 Titular/es:

**LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.
(100.0%)
Two Greenville Crossing
4001 Kennett Pike Suite 238
Greenville, DE 19807, US**

72 Inventor/es:

SHUM, WILFRED, PO-SUM

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 725 498 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

Preparación de catalizadores de fosfato de litio.

Campo técnico

La invención se refiere a un método para preparar catalizadores de fosfato de litio.

5 Antecedentes de la invención

El catalizador de fosfato de litio se ha usado comercialmente para la isomerización de óxido de propileno en alcohol alílico. El catalizador se divulgó primero en la Patente de los Estados Unidos No. 2.426.264. La preparación de catalizadores implica precipitar un fosfato de litio bruto a partir de la mezcla de una solución acuosa que contiene iones de fosfato y una solución acuosa que contiene iones de litio. El precipitado bruto se lava entonces con agua y se seca para formar polvo catalizador.

Los métodos para mejorar los catalizadores de fosfato de litio son conocidos. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 2.986.585 enseña el uso de hidróxidos de metal alcalino adicionales tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio durante la precipitación de fosfato de litio. Aunque la función de los metales alcalinos adicionales en el catalizador de fosfato de litio no está clara, el catalizador resultante tiene actividad y selectividad mejoradas para la isomerización de óxido de alquileno.

El alcohol alílico se ha usado comercialmente como un intermediario para la fabricación de 1,4-butanediol. Ver la Patente de los Estados Unidos No. 6.426.437. También se ha usado cada vez más como monómero funcional de hidroxilo en la industria de polímeros. Por ejemplo, el alcohol alílico se usa para fabricar copolímeros de estireno-alcohol alílico (ver la Patente de los Estados Unidos No. 5.444.141) y resinas acrílicas de hidroxilo (ver la Patente de los Estados Unidos No. 5.475.073).

Es evidente que mejorar el catalizador de fosfato de litio es importante para la industria. Idealmente, el catalizador tendría mayor actividad o productividad pero no incurriría en mayor coste.

Compendio de la invención

La invención es un método para preparar catalizadores de fosfato de litio. El método se define por las reivindicaciones.

Descripción detallada de la invención

El método de la invención comprende mezclar una primera solución acuosa que contiene iones de litio y sodio y una segunda solución acuosa que contiene iones de fosfato y borato. La primera solución se prepara al disolver en agua un compuesto de litio y un compuesto de sodio. Se prefiere el agua destilada. La concentración de iones de litio se encuentra dentro del rango de 1,0 M a 3,5 M. Más preferiblemente, la concentración de iones de litio se encuentra dentro del rango de 1,5 M a 3,0 M. La concentración de iones de sodio se encuentra dentro del rango de 0,5 M a 2,0 M. Más preferiblemente, la concentración de iones de sodio se encuentra dentro del rango de 0,75 M a 1,5 M.

Compuestos de litio adecuados incluyen los que son solubles en agua. Preferiblemente, los compuestos de litio se seleccionan del grupo que consiste en hidróxido de litio, nitrato de litio, acetato de litio y mezclas de los mismos. El hidróxido de litio es particularmente preferido.

A diferencia de los compuestos de litio, todos los compuestos de sodio son solubles en agua y adecuados, por lo tanto, para su uso en la invención. Preferiblemente, los compuestos de sodio se seleccionan del grupo que consiste en hidróxido de sodio, nitrato de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio y mezclas de los mismos. El hidróxido de sodio y sus hidratos son particularmente preferidos.

La segunda solución se prepara al disolver en agua un compuesto de fosfato y un compuesto de borato. Se prefiere el agua destilada.

La concentración de iones de fosfato se encuentra dentro del rango de 0,5 M a 1,5 M. Más preferiblemente, la concentración de iones de fosfato se encuentra dentro del rango de 0,5 M a 1,0 M. Compuestos de fosfato adecuados incluyen los que son solubles en agua. Preferiblemente, los compuestos de fosfato se seleccionan del grupo que consiste en fosfatos de sodio, fosfatos de potasio, fosfatos de amonio y mezclas de los mismos. Los fosfatos de sodio y sus hidratos son particularmente preferidos.

La concentración de iones de borato se encuentra dentro del rango de 0,5 M a 2,5 M. Más preferiblemente, la concentración de iones de borato se encuentra dentro del rango de 1,0 M a 2,0 M.

Compuestos de borato adecuados incluyen los que son solubles en agua. Preferiblemente, los compuestos de borato se seleccionan del grupo que consiste en ácido bórico, boratos de sodio, boratos de potasio, boratos de amonio y mezclas de los mismos. El ácido bórico, boratos de sodio y sus hidratos son particularmente preferidos.

Preferiblemente, la primera y segunda solución se calientan, antes de su mezclado, hasta una temperatura dentro del rango de 45°C a 95°C. Más preferiblemente, las soluciones se calientan hasta una temperatura dentro del rango de 60°C a 80°C. La mezcla se realiza preferiblemente con agitación rápida. Puede realizarse en un reactor o en cualquier recipiente adecuado.

5 La relación entre la primera y la segunda solución no es crítica. Preferiblemente, la relación molar entre ion de litio/ion de fosfato en la mezcla se encuentra dentro del rango de 1/1 a 6/1. Más preferiblemente, la relación se encuentra dentro del rango de 2/1 a 4/1.

10 Luego del mezclado, se precipita un fosfato de litio bruto. El precipitado se aísla entonces y se lava con agua. El lavado es importante. He encontrado que aunque el fosfato de litio bruto tiene poca actividad catalítica en la isomerización de óxidos de alquileno, el catalizador lavado en exceso ha disminuido la actividad. Preferiblemente, el lavado se controla de manera que el fosfato de litio lavado contenga cantidades deseables de sodio y boro.

15 El catalizador tiene mayor actividad y selectividad para la isomerización de óxidos de alquileno. El catalizador muestra una actividad de aproximadamente 20-30% más alta en la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico que el catalizador que no contiene boro. Esto se traduce en un ahorro de costes significativo y un aumento de productividad de los procesos comerciales de isomerización.

El fosfato de litio de la invención contiene de 0,03%p. a 1%p., más preferiblemente de 0,1%p. a 0,8%p. de boro. El catalizador de fosfato de litio contiene de 0,01%p. a 1%p., más preferiblemente de 0,02%p. a 0,8%p. de sodio.

20 Preferiblemente, el catalizador de fosfato de litio tiene una relación molar boro/litio dentro del rango de 0,007 a 0,02. El catalizador de fosfato de litio tiene una relación molar sodio/litio dentro del rango de 0,003 a 0,01.

25 Los procesos de isomerización son conocidos, los cuales incluyen procesos en fase de suspensión y gaseosa (también denominada fase de vapor). Por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Nos. 2.426.264, 2.986.585, 3.044.850, 3.090.815, 3.090.816, 3.092.668, 3.209.037, 3.238.264, 3.274.121 y 4.342.666 enseñan la isomerización en fase de suspensión y las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4.065.510, 4.720.598, 5.262.371, 5.292.974, 5.455.215 y 5.600.033 enseñan la isomerización en fase gaseosa.

30 Se prefiere la isomerización en fase de suspensión. En la isomerización en fase de suspensión de óxido de propileno, el catalizador de fosfato de litio se suspende en un aceite de alta temperatura y el óxido de propileno vaporizado pasa a través de la suspensión catalizadora para formar alcohol alílico. La conversión de óxido de propileno se usa a menudo para evaluar la actividad o eficiencia del catalizador, lo cual se calcula de esta manera

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{Óxido de propileno reaccionado, p.}}{\text{Óxido de propileno alimentado, p.}} \times 100$$

Varias reacciones secundarias compiten con la isomerización deseada, conduciendo a la formación de productos derivados tales como propionaldehído, acetona, n-propanol y acroleína. La selectividad de la formación de alcohol alílico, que mide la pureza de alcohol alílico antes de la separación, se calcula de esta manera

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Alcohol alílico producido, p.}}{\text{Óxido de propileno reaccionado, p.}} \times 100$$

35

Preferiblemente, la isomerización del óxido de propileno se realiza a una temperatura dentro del rango de 200°C a 300°C. Más preferiblemente, la temperatura de isomerización se encuentra dentro del rango de 240°C a 280°C. La alta temperatura de isomerización induce a alta actividad catalizadora. Sin embargo, la alta temperatura también disminuye la selectividad de alcohol alílico.

40 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Los Ejemplos 1 y 2 ilustran la preparación de los catalizadores de fosfato de litio que contienen sodio y boro. Estos catalizadores proporcionan conversión aumentada de la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico. En comparación, los catalizadores en los Ejemplos comparativos 3 y 4, que no contienen boro ni sodio, muestran una conversión de óxido de propileno baja.

45 Los Ejemplos comparativos 5 y 6 muestran además que agregar boro a un catalizador que contiene potasio no aumenta la actividad catalizadora. El Ejemplo 7 muestra que el catalizador de la invención proporciona una mayor selectividad de alcohol alílico a temperatura de isomerización relativamente baja mientras que mantiene una alta conversión de óxido de propileno. La Tabla 1 resume las diferencias de varios catalizadores.

50 Los Ejemplos 8-17 y Ejemplos comparativos 18-19 muestran el efecto de las concentraciones de boro y sodio en los catalizadores de fosfato de litio en la actividad catalizadora y selectividad del alcohol alílico.

Ejemplo 1

Catalizador de fosfato de litio que contiene sodio y boro

Preparación del catalizador

5 En un primer matraz, se disolvieron 43,5 g de dodecahidrato de fosfato de sodio y 13 g de ácido bórico en 150 ml de agua destilada a 70°C. En un segundo matraz, se disolvieron 15,8 g de hidrato de hidróxido de litio (LiOH.H₂O) y 4,6 g de hidróxido de sodio en 125 ml de agua destilada a 70°C. La solución en el primer matraz se agregó entonces al segundo matraz con rápida agitación durante aproximadamente 10 minutos a 70°C. Un precipitado blanco de fosfato de litio bruto se recoge mediante filtración. La torta de filtrado se quiebra manualmente y se agita con 1,6 litros de agua destilada en un matraz de 2 litros a 85-90°C durante 1,5 horas. El polvo blanco se recoge mediante filtración y luego se seca durante la noche en un horno al vacío a 130°C. El catalizador resultante contiene aproximadamente 0,1-0,3%p. de sodio y 0,3-0,5%p. de boro.

Isomerización de óxido de propileno

15 La isomerización se realiza en un reactor de vidrio. El fondo del reactor es un tubo de vidrio que tiene 1,5 pulgadas de diámetro interno y 7 pulgadas de altura. El tubo de vidrio se conecta a un matraz redondo de 250 cc. El matraz se ajusta con un condensador que está conectado a un matraz receptor de 250 cc. El matraz receptor se mantiene a una temperatura de 10°C o menor. El tubo de vidrio inferior tiene una frita porosa para la entrada del óxido de propileno que se introduce desde una bomba ISCO. La suspensión catalizadora de fosfato de litio (7 g de catalizador en 65 g de fluido de transferencia térmica Therminol™-55 (producto de Solutia, Inc.)) se carga en el tubo de vidrio. El óxido de propileno se vaporiza en una zona de precalentamiento antes de su contacto con el catalizador de fosfato de litio. La reacción se realiza a 273°C alimentando de manera continua el óxido de propileno a una tasa de 20 cc por hora. Las muestras se recogen periódicamente y se analizan mediante GC para la conversión de óxido de propileno y la selectividad del producto. La conversión de óxido de propileno se encuentra dentro del rango de 53,5% a 59,2%. La selectividad de alcohol alílico se encuentra dentro del rango de 92,7% a 93,0%.

Ejemplo 2

Catalizador de fosfato de litio que contiene sodio y boro

30 Se repite el procedimiento general del Ejemplo 1, excepto que en el primer matraz se disuelven 43,5 g de dodecahidrato de fosfato de sodio y 20 g de decahidrato de tetraborato de sodio. El catalizador de fosfato de litio resultante contiene 0,1-0,3%p. de sodio y 0,3-0,6%p. de boro. La conversión de óxido de propileno se encuentra dentro del rango de 54,0% a 58,7% y la selectividad de alcohol alílico se encuentra dentro del rango de 92,8% a 93,0%.

Ejemplo comparativo 3

Catalizador de fosfato de litio que contiene sodio pero no contiene boro

35 Se repite el procedimiento general del Ejemplo 1, excepto que en el primer matraz se disuelven 43,5 g de dodecahidrato de fosfato de sodio en 150 ml de agua destilada pero no se usa borato. La conversión de óxido de propileno se encuentra dentro del rango de 41,0% a 43,8%. La selectividad de alcohol alílico se encuentra dentro del rango de 92,6% a 92,9%.

Ejemplo comparativo 4

Catalizador de fosfato de litio que contiene boro pero no contiene sodio

40 Se repite el procedimiento general del Ejemplo 1, excepto que en el primer matraz se disuelven 13,3 g de 85% de ácido fosfórico y 10 g de ácido bórico en 150 ml de agua destilada; en el segundo matraz, 19,4 g de LiOH.H₂O se disuelven en 300 ml de agua destilada. El catalizador de fosfato de litio resultante contiene 0,3%p. de boro. La conversión de óxido de propileno se encuentra dentro del rango de 20,5% a 23,6%. La selectividad de alcohol alílico se encuentra dentro del rango de 90,1% a 90,3%.

Ejemplo comparativo 5

Catalizador de fosfato de litio que contiene potasio pero no contiene sodio ni boro

50 Se repite el procedimiento general del Ejemplo 1, excepto que en el primer matraz se disuelven 21,5 g de KOH y 14,6 g de 85% de ácido fosfórico en 150 ml de agua destilada y, en el segundo matraz, 16,0 g de LiOH.H₂O y 6,7 g de KOH se disuelven en 125 ml de agua destilada. El catalizador de fosfato de litio resultante contiene aproximadamente 0,1-0,2%p. de potasio. La conversión de óxido de propileno se encuentra dentro del rango de 42,2% a 44,5% y la selectividad de alcohol alílico se encuentra dentro del rango de 92,7% a 92,9%.

Ejemplo comparativo 6

Catalizador de fosfato de litio que contiene potasio y boro pero no contiene sodio

- 5 Se repite el procedimiento general del Ejemplo comparativo 4, excepto que en el segundo matraz se disuelven 15,8 g de LiOH.H₂O y 6,4 g de KOH en 125 ml de agua destilada. El catalizador de fosfato de litio resultante contiene 0,1%p. de potasio y 0,3%p. de boro. La conversión de óxido de propileno se encuentra dentro del rango de 42,4% a 45,8% y la selectividad de alcohol alílico se encuentra dentro del rango de 92,4% a 92,7%.

Ejemplo 7

Isomerización a baja temperatura con catalizador de fosfato de litio que contiene sodio y boro

- 10 El procedimiento general del Ejemplo 1 se repite pero la isomerización se realiza a 253°C. La conversión de óxido de propileno se encuentra dentro del rango de 39,9% a 42,5% y la selectividad de alcohol alílico se encuentra dentro del rango de 93,6% a 94%.

Ejemplos 8-17 y ejemplos comparativos 18 y 19

El efecto de concentraciones de boro y sodio sobre la actividad catalizadora y la selectividad del alcohol alílico

- 15 El procedimiento general del Ejemplo 1 se repite variando las cantidades de fosfato de sodio, ácido bórico, hidróxido de litio e hidróxido de sodio o variando el procedimiento de lavado para obtener catalizadores de fosfato de litio que tienen diferentes cantidades de boro y sodio. Estos ejemplos muestran los efectos de las concentraciones de boro y sodio y las relaciones de boro/litio y sodio/litio sobre la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico. Las concentraciones de litio, boro y sodio se miden mediante análisis de elementos.
20 Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

Comparación de varios catalizadores de fosfato de litio en la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico						
Ej. No.	Catalizador	Contiene boro	Contiene sodio	Contiene potasio	Conversión de óxido de propileno	Selectividad de alcohol alílico
1	Fosfato de litio	Sí	Sí	No	53,5%-59,2%	92,7%-93,0%
2	Fosfato de litio	Sí	Sí	No	54,0%-58,7%	92,8%-93,0%
C3	Fosfato de litio	No	Sí	No	41,0%-43,8%	92,6%-92,9%
C4	Fosfato de litio	Sí	No	No	20,5%-23,6%	90,1%-90,3%
C5	Fosfato de litio	No	No	Sí	42,2%-44,5%	92,7%-92,9%
C6	Fosfato de litio	Sí	No	Sí	42,4%-45,8%	92,4%-92,7%

Tabla 2

Efecto de las concentraciones de boro y sodio en la isomerización de óxido de propileno						
Ej. No.	Sodio %p.	Relación molar sodio/litio	Boro %p.	Relación molar boro/litio	Conversión de óxido de propileno*	Selectividad de alcohol alílico*
8	0,22	0,00374	0,42	0,0152	59,2%	93,0%
9	0,16	0,00271	0,34	0,0123	57,2%	92,7%
10	0,31	0,00528	0,54	0,0196	55,8%	93,0%
11	0,06	0,00102	0,59	0,0212	55,0%	92,4%
12	0,05	0,00085	0,43	0,0155	54,9%	92,5%
13	0,08	0,00136	0,29	0,0105	48,0%	92,4%
14	0,03	0,00051	0,20	0,0072	49,8%	92,1%
15	0,02	0,00034	0,32	0,0115	48,1%	92,0%
16	0,65	0,0111	0,65	0,0236	48,7%	92,6%
17	0,66	0,0113	0,85	0,0310	45,3%	92,4%
C18	1,7	0,0296	1,2	0,0444	20,8%	90,5%
C19	1,7	0,0297	1,4	0,0520	12,5%	91,1%
*Valor promedio						

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método que comprende precipitar un fosfato de litio de una mezcla que comprende una primera solución acuosa que contiene iones de litio en una concentración de 1,0 M a 3,5 M e iones de sodio en una concentración de 0,5 M a 2 M y una segunda solución acuosa que contiene iones de fosfato en una concentración de 0,5 M a 1,5 M e iones de borato en una concentración de 0,5 M a 2,5 M, aislando el precipitado, y lavando y secando el precipitado para formar un catalizador de fosfato de litio que contiene de 0,03%p. a 1%p. de boro y de 0,01%p. a 1%p. de sodio; y en donde en el catalizador de fosfato de litio la relación molar boro/litio se encuentra dentro del rango de 0,007 a 0,02 y la relación molar de sodio/litio en el catalizador de fosfato de litio se encuentra dentro del rango de 0,003 a 0,01.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en donde la primera solución se prepara al disolver en agua un compuesto de litio seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de litio, nitrato de litio, acetato de litio y mezclas de los mismos y un compuesto de sodio seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de sodio, nitrato de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio y mezclas de los mismos.
- 15 3. El método de la reivindicación 2, en donde el compuesto de litio es hidróxido de litio.
4. El método de la reivindicación 2, en donde el compuesto de sodio es hidróxido de sodio.
5. El método de la reivindicación 2, en donde el compuesto de litio es hidróxido de litio y el compuesto de sodio es hidróxido de sodio.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, en donde la segunda solución se prepara al disolver en agua un compuesto de fosfato seleccionado del grupo que consiste en fosfatos de sodio, fosfatos de potasio, fosfatos de amonio y mezclas de los mismos y un compuesto de borato seleccionado del grupo que consiste en ácido bórico, boratos de sodio, boratos de potasio, boratos de amonio y mezclas de los mismos.
7. El método de la reivindicación 6, en donde el compuesto de fosfato es un fosfato de sodio.
8. El método de la reivindicación 6, en donde el compuesto de borato es ácido bórico o un borato de sodio.
- 25 9. El método de la reivindicación 6 en donde el compuesto de fosfato es un fosfato de sodio y el compuesto de borato es un borato de sodio.
10. El método de la reivindicación 1, en donde la primera y segunda solución se calientan, antes de su mezclado, a una temperatura dentro del rango de 45°C a 95°C.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la temperatura se encuentra dentro del rango de 60°C a 80°C.