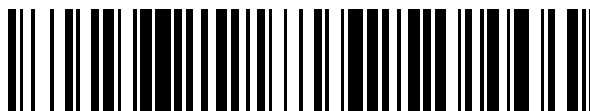


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 374**

51 Int. Cl.:

**B01J 37/00** (2006.01)

**C09C 1/36** (2006.01)

**C01G 23/047** (2006.01)

**C09C 3/04** (2006.01)

**B01J 21/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2004 PCT/EP2004/014026**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2005 WO05063395**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2004 E 04803683 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 1697046**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una preparación de catalizador y uso de la preparación de catalizador**

30 Prioridad:

**19.12.2003 DE 10359839**

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

**30.01.2020**

73 Titular/es:

**VENATOR GERMANY GMBH (100.0%)  
Dr. Rudolf-Sachtleben-Strasse 4  
47198 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**PROFT, BERND;  
HIRSCHBERG, ELKE;  
OPTEHOSTERT, REGINA;  
WINKLER, JOCHEN;  
PIPLIES, KLAUS y  
WEDLER, MICHAEL DR.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 739 374 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**

Procedimiento para la producción de una preparación de catalizador y uso de la preparación de catalizador

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de una preparación de catalizador y su uso.

En la producción de poliésteres se usan con frecuencia catalizadores sólidos. Tales catalizadores pueden ser p. ej.  $TiO_2$  o compuestos derivados del  $TiO_2$ . P. ej. en el documento EP 0736560 se describen catalizadores de titanato de álcali o alcalinotérreo.

10 Durante la catálisis heterogénea, el catalizador no se disuelve en el medio de reacción, sino que está presente como fase sólida, separada. En una variante de esta catálisis, el catalizador permanece como fase sólida, separada en el sistema. En algunos casos, como p. ej. en la catálisis de procesos de esterificación, el catalizador se agrega como polvo, pero que se disuelve en el curso de la reacción. A este respecto tiene lugar una transición continua de catálisis heterogénea a homogénea.

La distribución del catalizador en el medio de reacción tiene una gran influencia en el desarrollo de la reacción.

20 En principio es posible suministrarle un catalizador heterogéneo en forma de polvo al medio de reacción. No obstante, especialmente en procesos continuos, este procedimiento tiene junto a la desventaja de una mala capacidad de dosificación la falta de polvo con vistas a la distribución rápida del catalizador en el medio de reacción. Por lo tanto se corresponde con el estado de la técnica el usar suspensiones del catalizador en líquidos.

25 Dado que las partículas de catalizador sedimentan fácilmente durante el almacenamiento de las suspensiones de catalizador, tales suspensiones se deben agitar antes del uso, ya que en caso contrario la dosificación del catalizador de nuevo no sería suficientemente exacta.

30 Según la ley de Stokes la velocidad de sedimentación  $v$  es proporcional al cuadrado del diámetro  $d$  de las pequeñas esferas de catalizador y la diferencia de densidad  $\Delta\rho$  entre el sólido y líquido, así como inversamente proporcional a la viscosidad  $\eta$  del líquido de suspensión:

$$v = \frac{d^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{18\eta}$$

(Ley de Stokes)

35 A partir de la ecuación es evidente que todas las partículas de catalizador se deben sedimentar en el curso del tiempo, supuesto que su velocidad de sedimentación es mayor que su movimiento térmico (browniano).

40 Aparte de la fuerza de la gravedad, sobre las partículas también actúa la fuerza de atracción de van der Waals, también denominada «fuerza dispersiva». La fuerza dispersiva provoca una floculación de las partículas entre sí, cuando por el contrario no actúan fuerzas estabilizadoras, p. ej. por carga electrostática, del mismo nombre o polímeros adsorbidos. Si las partículas forman flóculos, entonces se originan aglomerados mayores que sedimentan tanto más rápido según la ecuación de Stokes. Por ello los sistemas floculados, sedimentados tienen la ventaja de una buena capacidad de agitación.

45 Lo contrario es el caso en las suspensiones, en las que la sedimentación se produce debido al tamaño de las partículas de catalizador sin una distribución estable de floculación previa. Tales sistemas tienen, aparte de la desventaja de la deposición formando un sedimento muy densamente empaquetado, apenas agitable, la desventaja adicional de que la mayoría de las veces contienen sustancias auxiliares no deseadas (lo agentes auxiliares de humectación y dispersión poliméricos).

El documento WO98/05421 describe dispersiones estables de agentes para la pasivación de metales y procedimientos para su producción.

55 El objetivo de la invención es crear un procedimiento para la producción de una preparación de catalizador, en el que se eviten las desventajas del estado de la técnica, a saber en particular

- una distribución dispersa demasiado burda del catalizador
- una mala capacidad de dosificación del polvo de catalizador
- una mala capacidad de dosificación del catalizador al usar suspensiones sedimentadas

- una sedimentación del catalizador formando un sedimento sólido, no agitable

y en el que el catalizador obtenido sea suficientemente estable durante su almacenamiento, por un lado, y pueda desplegar un máximo de actividad catalítica, por otro lado.

5

La solución del objetivo se consigue mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

La medición del tamaño de partícula se efectúa preferiblemente mediante difracción láser.

10 Sorprendentemente el catalizador se puede producir de esta manera sin recurrir a agentes auxiliares de humectación o dispersión u otro agente auxiliar que establezca la suspensión como pasta, que está solidificada en el estado en reposo. A partir de una tensión de cizallamiento mínima, el límite de fluencia  $\tau_0$ , la pasta comienza a fluir.

15 El límite de fluencia de la pasta del catalizador aumenta con concentración de catalizador creciente, o con tamaño de partículas decreciente. Gracias a la variación de la concentración del catalizador y del tamaño de partículas se puede ajustar el límite de fluencia de la pasta del catalizador. La pasta del catalizador tiene un límite de fluencia  $\tau_0$  de 1 a 30 Pa y de forma muy especialmente preferible de 5 a 30 Pa, a 23 °C. El límite de fluencia se determina según la norma DIN 53019 en el sistema de cilindros Z2 DIN (descrito en la ficha técnica «Daten für Standard-Messsystem nach DIN 53019 (Datos para la medición estándar según la norma DIN 53019)» para Viscolab/Rheolab MC 10 de la empresa Physika Meßtechnik GmbH, Stuttgart) y evaluación según Bingham. Para ello la muestra (pasta del catalizador) se introduce en el sistema de medición estándar Z2 y allí se agita en primer lugar a temperatura ambiente durante un período de tiempo de 24 horas. La medición se realiza con 100 puntos de medición con una duración de la medición de 5 s por punto de medición en el rango de velocidad de cizallamiento de 0 a 100 1/s (rampa lineal).

25 Con el procedimiento descrito se garantiza que la pasta del catalizador estable se pueda llevar a una forma adecuadamente dosificable y efectivamente miscible en la solución de reacción mediante agitación, en la que la actividad del catalizador se usa de forma óptima. A este respecto, el catalizador está presente en forma coloidal y es insólitamente estable durante el almacenamiento. En el caso de un tiempo de almacenamiento de un año la suspensión no se sedimenta el catalizador y conserva toda su actividad. Además, es ventajoso que es superfluo el uso de sustancias auxiliares para la generación de un límite de fluencia (p. ej. espesante de poliuretano, espesante de poliacrilato, éter de celulosa, ácido silícico muy dispersado).

30 El compuesto inorgánico, sólido en condiciones normales (catalizador o componente de catalizador) está seleccionado entre las sustancias siguientes:

35

dióxido de titanio, sustancias que contienen dióxido de titanio, titanatos, zeolitas, óxido de aluminio, óxidos de boro, dióxido de germanio, óxido de antimonio (III), óxidos de cerio, sulfato de bario, sulfuro de zinc, dióxido de silicio o mezclas de estas sustancias.

40 A este respecto, son especialmente preferidos el dióxido de titanio y los catalizadores que contienen titanio, descritos en el documento EP 0736560: dióxido de titanio hidratado de la composición  $y\text{TiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (con  $y = 1$ ,  $z = 0,01$  a  $2$ ), o un titanato de la composición  $(\text{Me}_n\text{O})_x \cdot (\text{TiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$  (con  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $n = 1$  para  $\text{Me} = \text{alcalinotérreo}$  y  $n = 2$  para  $\text{Me} = \text{álcali}$ ;  $x = 0,0001$  a  $6$ ;  $y = 1$ ;  $z = 0,01$  a  $2$ ).

45 Como dispositivo de dispersión se pueden usar p. ej. molinos agitadores de bolas, homogeneizadores por ultrasonidos o desintegradores por ultrasonidos, homogeneizadores a alta presión, equipos de dispersión en base a tecnología de pulsos de alta potencia, equipos de dispersión en base al procedimiento de chorro de impacto (p. ej. molinos a contrachorro) o molinos de corriente de impacto (p. ej. dispersores de microchorro). Se prefieren especialmente los molinos agitadores de bolas.

50

El catalizador se puede dispersar previamente antes de la trituración en el líquido o se separa por gravedad en suspensión. Para ello se pueden usar disolventes, agitadores (p. ej. agitadores de barras, jaula o discos dentados), turbinas de Hoesch o molinos de Ystral. A continuación el catalizador se lleva al tamaño de grano deseado en el líquido mediante uno de los dispositivos de dispersión arriba descritos.

55

El catalizador también se puede triturar en seco y a continuación se separa por gravedad en suspensión con un disolvente, agitador (p. ej. agitador de barras, jaula o discos dentados), turbina o molino de Ystral.

60 En general en la elección del tamaño de partícula y de la concentración del catalizador es válida la ecuación siguiente: Cuanto menor es el tamaño de partículas, tanto más pequeña se debe seleccionar la concentración del catalizador dentro de los límites indicados, y a la inversa.

65 Como líquido se usan preferiblemente las sustancias siguientes individualmente o en mezcla: agua, alcoholes con 1 a 20 átomos de C (p. ej. metanol, etanol, propanol (todos los isómeros), butanol (todos los isómeros)), dioles, como alcanodiolos o cicloalcanodiolos con 2 a 12 átomos de C (p. ej. etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol), ácidos carboxílicos (p. ej. ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido

valérico) o ácidos grasos.

El procedimiento según la invención se puede realizar a modo de ejemplo como sigue (sin que con ello estén ligadas limitaciones cualesquiera):

5 El material del catalizador se pulveriza de manera conocida, siempre y cuando no esté presente ya en forma de polvo, se agrega agitando en el líquido y se dispersa previamente (p. ej. con un disolvente de discos dentados). La suspensión obtenida se trata a continuación mediante un dispositivo de dispersión (p. ej. molino de perlas), hasta que el tamaño de grano medio  $d_{50,3}$  alcanza un valor máximo de 2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de como máximo 1  $\mu\text{m}$ .

10 Las preparaciones de catalizador producidas según la invención se usan entre otros en reacciones de condensación y de policondensación (p. ej. la amidificación de ácidos carboxílicos, esterificación de ácidos carboxílicos y su hidrólisis), en transesterificaciones de ésteres, en transamidaciones de amidas, en reordenaciones (p. ej. alfapinenos en Kamphen, reacción aldólica) y en la polimerización de olefinas.

15 La preparación de catalizador producida según la invención se puede usar además en la fotocatalisis. Así p. ej. una preparación de catalizador que contiene  $\text{TiO}_2$  se puede introducir en un medio cargado de sustancias nocivas bacterianas o químicas, en el que las sustancias nocivas se oxidan en presencia de la luz. El campo de aplicación de los fotocatalizadores de este tipo son tintas, lacas, pinturas, papel, papeles pintados, superficies autolimpiables o superficies antibacterianas.

20 Otra posibilidad de uso de la preparación del catalizador es la amplificación del efecto de sistemas de enzimas catalizadoras. Para ello se pueden agregar enzimas p. ej. durante la producción de la preparación de catalizador al compuesto inorgánico, distribuido en el líquido. Las enzimas se depositan sobre la superficie sólida. Allí las enzimas están presentes de manera ventajosa en forma distribuida y están simultáneamente inmóviles.

La invención se explica más en detalle mediante el siguiente ejemplo de realización:

**Ejemplo 1:** Producción de una preparación de catalizador estable que contiene titanio

30 280 g de un catalizador pulverulento que contiene Ti con un contenido de Ti de 48,1 % en peso, una superficie BET de 71,5  $\text{m}^2/\text{g}$  y un tamaño de grano medio  $d_{50,3}$  de 2,7  $\mu\text{m}$ , producidos según el procedimiento descrito en el documento EP 0736560, se han introducido agitando en 520 g de monoetilenglicol mediante un disolvente de discos dentados (diámetro 4 cm, r.p.m. 1300  $\text{min}^{-1}$ ) y se ha dispersado 45 minutos. La suspensión formada a este respecto se ha molido con un molino agitador de bolas (Dispermat SL, cámara de molienda de 125 ml, 100 ml de perlas de vidrio, diámetro 1 mm) 20 minutos a 3000 r.p.m. y 50 minutos a 4000 r.p.m. en el procedimiento de circulación. La suspensión se ha separado de las perlas y la fracción burda a través de un tamiz (anchura de malla 56  $\mu\text{m}$ ). La determinación del tamaño de partículas (difracción láser, Helos) mostró un diámetro de partículas medio  $d_{50,3} = 0,92 \mu\text{m}$  con una amplitud de distribución de  $B_{90/10} = 1,5 \mu\text{m}$ . El contenido de sólido estuvo en el 35 % en peso. La suspensión no mostró una formación de sedimentos tras un almacenamiento de tres días a 80 °C. La suspensión dispersada se ha introducido en un sistema de medición Z2 DIN y dejado 48 horas a temperatura ambiente. La medición se realizó con 100 puntos de medición con una duración de la medición de 5 s por punto de medición en el rango de velocidad de cizallamiento de 0 a 100 1/s (rampa lineal). La tensión de cizallamiento (al comienzo de la sollicitación a cizallamiento) de la suspensión se ha determinado con  $\tau_0 = 22,6 \text{ Pa}$  (medición según DIN 53019, Z2 DIN, evaluación según Bingham).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una preparación de catalizador, **caracterizado porque** el catalizador, que contiene al menos un compuesto orgánico, sólido en condiciones normales, que se selecciona de entre dióxido de titanio, sustancias que contienen dióxido de titanio, titanatos, zeolitas, óxido de aluminio, óxidos de boro, dióxido de germanio, óxido de antimonio (III), óxidos de cerio, sulfato de bario, sulfuro de zinc, dióxido de silicio o mezclas de ello, se tritura mediante un dispositivo de dispersión en partículas con un tamaño de grano medio  $d_{50,3}$  de como máximo 2  $\mu\text{m}$ , representado según las normas DIN 66141 y 66144, y se distribuye en una concentración del 1 al 50 % en peso, con respecto a la preparación de catalizador terminada, en un líquido sin recurrir a agentes auxiliares de humectación o de dispersión u otro agente auxiliar que estabiliza la suspensión, en el que se obtiene una pasta, que está solidificada en el estado de reposo y comienza a fluir a partir de una tensión de cizallamiento mínima con un límite de fluencia  $\tau_0$  de 1 a 30 Pa a 23 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador se distribuye en un líquido en una concentración del 20 al 40 % en peso, con respecto a la preparación de catalizador terminada.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto inorgánico sólido se selecciona entre las sustancias siguientes:
- dióxido de titanio hidratado de la composición  $y\text{TiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (con  $y = 1$ ,  $z = 0,01$  a 2),  
o un titanato de la composición  $(\text{Me}_n\text{O})_x \cdot (\text{TiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$  (con  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  
 $n = 1$  para  $\text{Me} = \text{alcalinotérreo}$  y  $n = 2$  para  $\text{Me} = \text{álcali}$ ;  $x = 0,0001$  a 6;  $y = 1$ ;  $z = 0,01$  a 2).
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las partículas presentan un tamaño de grano medio  $d_{50,3}$  de como máximo 1  $\mu\text{m}$ .
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como dispositivo de trituración de partículas se usan: molinos agitadores de bolas, homogeneizadores por ultrasonidos o desintegradores por ultrasonidos, homogeneizadores a alta presión, equipos de dispersión en base a tecnología de pulsos de alta potencia, equipos de dispersión en base al procedimiento de chorro de impacto o molinos de corriente de impacto.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como líquido se usan las siguientes sustancias individualmente o en mezcla: agua, alcoholes con 1 a 20 átomos de C, dioles, ácidos carboxílicos o ácidos grasos.
7. Uso de la preparación de catalizador producida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 en reacciones de condensación y policondensación, en transesterificaciones de ésteres, en transamidaciones de amidas, en reordenaciones y en la polimerización de olefinas.
8. Uso de la preparación de catalizador producida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fotocatalisis.
9. Uso de la preparación de catalizador producida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la amplificación del efecto de sistemas de enzimas catalizadoras.