

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 016 932**

(51) Int. Cl.:

B01J 37/03 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 33/00 (2006.01)
C07C 29/141 (2006.01)
C07C 29/17 (2006.01)
C07C 33/02 (2006.01)
C07C 33/025 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2016 PCT/EP2016/073678**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017 WO17060243**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2016 E 16775726 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025 EP 3359290**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de catalizadores con soporte de rutenio/hierro/carbono**

(30) Prioridad:

05.10.2015 EP 15188361

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

12.05.2025

(73) Titular/es:

**BASF SE (100.00%)
Carl-Bosch-Str. 38
67056 Ludwigshafen, DE**

(72) Inventor/es:

**SCHAACK, BERND BASTIAN;
WANISCH, HELMUT;
WUCHER, BARBARA y
HUBER, SABINE**

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

ES 3 016 932 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 catalizadores con soporte de rutenio/hierro/carbón

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de catalizadores soportados por rutenio/carbón dopados con hierro así como a un procedimiento para la hidrogenación selectiva en fase líquida de compuestos carbonílicos a los alcoholes correspondientes, en particular para la hidrogenación de citral a geraniol o nerol o de citronelal a citronelol.
- 10 Se conocen del estado actual de la técnica diferentes procedimientos para la fabricación de catalizadores. Los procedimientos se diferencian principalmente por los precursores usados para los componentes activos o por el tipo de separación/tratamiento de los componentes activos en el soporte de carbón.
- 15 El documento EP 0 071 787 divulga catalizadores de hidrogenación de rutenio/hierro/carbón así como su preparación y uso para la hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos insaturados. La producción del catalizador de Ru/Fe/carbón usado se produce impregnando polvo de carbón activado con una solución de cloruro de rutenio, secándolo y mezclándolo después con óxido de hierro. El catalizador se reduce con hidrógeno a 500 °C.
- 20 Sin embargo, el uso de cloruros causa problemas técnicos, ya que el cloruro es altamente corrosivo. Esto significa que hay que usar equipos caros y resistentes a la corrosión para empapar y secar los componentes activos. En el procedimiento de reducción produce HCl, que puede dañar el horno de reducción y el cloruro puede permanecer en el catalizador, lo que puede provocar corrosión en el reactor de producción si el catalizador se usa en el procedimiento de hidrogenación.
- 25 Si se usan las sales de nitrato de rutenio en lugar de los cloruros, esto puede dar lugar a un problema de seguridad, ya que las mezclas de nitrato/carbón pueden ser explosivas. Otra desventaja del procedimiento descrito es el dopaje secundario con Fe₂O₃, que requiere un paso de procedimiento adicional.
- 30 También se conocen en el estado actual de la técnica diversos procedimientos de hidrogenación para compuestos de carbonilo alfa,beta-insaturados. Sin embargo, con los procedimientos descritos y los catalizadores usados, es difícil conseguir altas selectividades de los alcoholes correspondientes. Durante la hidrogenación del citral, por ejemplo, los dobles enlaces olefínicos pueden hidrogenarse además del grupo aldehído, o sólo el doble enlace conjugado con el grupo aldehído, de tal modo que se pueden formar subproductos como el citronelol o el citronelal, además de los alcoholes insaturados geraniol o nerol.
- 35 Del documento EP 1 317 959 se conoce un procedimiento para la producción de catalizadores soportados por rutenio/hierro/carbón, en el que el catalizador se reduce en la corriente de hidrógeno a entre 400 °C y 600 °C. Ya se han obtenido buenos resultados con este procedimiento y los catalizadores así producidos.
- 40 Tanto desde el punto de vista económico como ecológico, es deseable seguir mejorando los catalizadores y sus procedimientos de fabricación para aumentar aún más la compatibilidad medioambiental y la rentabilidad. Se trata de un aspecto especialmente importante para las aplicaciones técnicas a gran escala.
- 45 **Objetivo**
- El objetivo de la presente invención era desarrollar un procedimiento mejorado de manera adicional para la producción de un catalizador soportado por rutenio/hierro/carbón, en particular para la hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos olefínicamente insaturados a los correspondientes alcoholes insaturados, sin las desventajas descritas anteriormente o con resultados incluso mejores.
- 50 El catalizador debe mostrar una actividad catalítica y una estabilidad a largo plazo mejoradas de manera adicional y también dar lugar a conversiones de citral elevadas y simultáneamente selectividades de citronelol bajas, en particular en la hidrogenación de citral a geraniol/nerol.
- 55 El factor decisivo debe ser también la posible obtención de la conversión completa del citral por el catalizador antes que la selectividad con respecto a los productos de hidrogenación a geraniol o nerol.
- Al producir el catalizador se debe evitar el uso de materiales de uso corrosivos tales como sales de cloruro o productos intermedios explosivos tales como carbones impregnados de nitrato.
- 60 En particular, los catalizadores mejorados se deben producir usando procedimientos más económicos. El uso de catalizadores en la reducción de compuestos carbonílicos también debería permitir procedimientos más económicos, sobre todo en términos de consumo de energía.
- 65 En particular, los catalizadores deben presentar una mayor actividad y una mejor estabilidad a largo plazo en la hidrogenación en fase líquida de compuestos carbonílicos.

Solución

- 5 Según la invención, el objetivo se consiguió mediante un procedimiento para producir un catalizador soportado por rutenio/carbono que contiene del 0,1 al 10 % en peso de rutenio sobre un soporte de carbono y del 0,1 al 5 % en peso de hierro, por medio de
- 10 a) la colocación del soporte en agua
 b) la adición simultánea de los componentes catalíticamente activos en forma de soluciones de sus sales metálicas.
 c) la precipitación simultánea de los componentes catalíticamente activos sobre el soporte mediante la adición de una base.
 d) la separación del catalizador de la fase acuosa de la suspensión portadora.
 e) el secado del catalizador
 f) la reducción del catalizador en la corriente de hidrógeno a entre 100 °C y menos de 400 °C, preferentemente entre 120 °C y 300 °C, de manera especialmente preferente entre 150 °C y 250 °C y especialmente entre 180 °C y 220 °C
 g) la retirada del catalizador bajo líquidos difícilmente inflamables o
- 20 pasivando el catalizador haciendo fluir sobre él una corriente de oxígeno diluido
 o
 pasivando el catalizador haciendo fluir sobre él una corriente de oxígeno diluido y retirando el catalizador bajo líquidos ignífugos.
- 25 También se reivindican procedimientos para la hidrogenación selectiva en fase líquida de compuestos carbonílicos.
- Definiciones de términos**
- 30 En el contexto de la presente invención, todos los datos sobre cantidades deben entenderse como datos de peso, a menos que se indique lo contrario.
- En el contexto de la presente invención, el término "temperatura ambiente" significa una temperatura de 20 °C. A menos que se indique lo contrario, los datos de temperatura se expresan en grados Celsius (°C).
- 35 A menos que se indique lo contrario, las reacciones o las etapas de procedimiento enumeradas se llevan a cabo a presión normal/presión atmosférica, es decir, a 1013 mbar.
- 40 En el contexto de la presente invención, la formulación "y/o" incluye cualquiera de los elementos, así como todas las combinaciones de los mismos, mencionados en el listado respectivo.
- "Oxidación" significa aumentar el número de oxidación de un átomo/elemento, preferentemente mediante la donación de electrones.
- 45 **Descripción detallada**
- El objeto de la presente invención es, en primer lugar, un procedimiento para preparar un catalizador soportado por rutenio/carbono que contiene, además del 0,1 % al 10 % en peso de rutenio sobre un soporte de carbono, del 0,1 % al 5 % en peso de hierro, por medio de
- 50 a) la colocación del soporte en agua
 b) la adición simultánea de los componentes catalíticamente activos en forma de soluciones de sus sales metálicas.
 c) la precipitación simultánea de los componentes catalíticamente activos sobre el soporte mediante la adición de una base.
 d) la separación del catalizador de la fase acuosa de la suspensión portadora.
 e) el secado del catalizador
 f) la reducción del catalizador en la corriente de hidrógeno a entre 100 °C y menos de 400 °C, preferentemente entre 120 °C y 300 °C, de manera particularmente preferente entre 150 °C y 250 °C, especialmente entre 180 y 220 °C.
 g) la retirada del catalizador bajo líquidos difícilmente inflamables o
- 55 pasivando el catalizador haciendo fluir sobre él una corriente de oxígeno diluido
 o
 pasivando el catalizador haciendo fluir sobre él una corriente de oxígeno diluido y retirando el catalizador bajo líquidos difícilmente inflamables.

En una variante de la presente invención, la etapa f) se lleva a cabo a entre 190 °C y 210 °C, en particular a 200 °C.

5 Las etapas (b) y (c) pueden llevarse a cabo tanto secuencial como simultáneamente de acuerdo con el procedimiento según la invención.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la hidrogenación selectiva en fase líquida de compuestos carbonílicos de la fórmula general I,



en la que

15 R^1, R^2 pueden ser, cada uno independientemente del otro, idénticos o diferentes y representar hidrógeno o un grupo saturado o mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada opcionalmente sustituido por $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquilo, un radical arilo opcionalmente sustituido o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido para dar los alcoholes correspondientes de la fórmula general II



20 en la que R^1, R^2 tienen el significado dado anteriormente, donde

- (i) se prepara un catalizador mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y 11
- (ii) se hidrogena el compuesto carbonílico en el catalizador.

25 Como compuestos carbonílicos se pueden usar tanto compuestos carbonílicos saturados como compuestos carbonílicos olefínicamente insaturados.

30 Salvo que se indique lo contrario, se entiende por un grupo alquilo- C_{20} saturado o monoinsaturado o poliinsaturado de cadena lineal o ramificada un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, heptenoilo, octilo, nonilo, decilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, isopropenilo, 1-butenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo o un radical decenilo o bien los radicales correspondientes a los compuestos usados a continuación.

35 Por un radical arilo se entiende un radical bencilo, fenilo o naftilo.

35 Por un grupo heterocíclico se entiende, por ejemplo, un anillo de piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, piperazina, imidazol, furano, oxazol, isotiazol, isoxazol, 1,2,3-triazol o 1,2,4-triazol, tiazol, tiofeno o indol.

40 Los sustituyentes pueden ser radicales metilo, etilo, propilo, i-propilo, butilo, t-butilo, flúor, cloro, bromo, yodo, nitró o amina.

Como compuestos carbonílicos saturados se usan 3,7-dimetiloctan-1-al y sus isómeros, tetrahidrogeranilacetona, hexahidrofarnesilacetona, 6-metilheptanona o isovaleraldehído.

45 Como compuestos carbonílicos olefínicamente insaturados se pueden usar, por ejemplo, citronelal, H-geranilacetona, H-nerolidol, metilvinilacetona, óxido de mesitilo, pseudoiones, dihidrofarnesilacetona, lismeral, metilhexenona, particularmente preferente citronelal o compuestos carbonílicos alfa,beta-insaturados, por ejemplo acroleína, metacroleína, crotonaldehído, prenal, farnesal o citral, de manera particularmente preferente citral.

50 Por los líquidos difficilmente inflamables mencionados en la etapa g) del procedimiento según la invención se entiende líquidos con un punto de inflamación superior a 80 °C, preferentemente superior a 100 °C, por ejemplo agua, geraniol, pentanediol, etilenglicol o nerol o mezclas de los mismos, en particular preferentemente geraniol o nerol o mezclas de los mismos.

55 En una variante de la presente invención, se usa agua en el paso g) como líquido difficilmente inflamable.

Sorprendentemente, la precipitación simultánea de las sales metálicas de los componentes activos rutenio y hierro conduce a una mejora de la actividad, selectividad y vida útil del catalizador. Al precipitar los metales en forma de sus hidróxidos, se evitan los problemas de corrosión y el riesgo de explosión mencionados en el estado de la técnica.

Como sales metálicas de los componentes activos rutenio y hierro se pueden usar cloruros, nitratos, nitrosil nitratos, acetatos, óxidos, hidróxidos, acetilacetonatos, preferentemente los cloruros y los nitratos.

- 5 Con el procedimiento según la invención, se puede producir el catalizador tanto como catalizador de lecho fijo como catalizador en suspensión.

Por materiales portadores de carbono se entienden por ejemplo grafitos, negros de humo o carbón activado, pero preferentemente carbón activado, por ejemplo NORIT SX Plus^(R). Dependiendo de si el catalizador va a ser producido como catalizador en suspensión o como catalizador en lecho fijo, el material portador de carbono se usa en forma de polvo o en forma de filamentos, bolas, gravilla, etc. El soporte de carbono puede ser tratado previamente antes del dopaje, por ejemplo mediante oxidación con ácido nítrico, oxígeno, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, etc.

10 La preparación del catalizador según la invención se lleva a cabo en detalle de la siguiente manera:
 15 Para preparar un catalizador en suspensión, se suspende en agua el soporte de carbono (paso a)) y la suspensión de soporte así preparada se usa para el procedimiento posterior, bien sin el tratamiento previo adicional, es decir, sin ajustar un valor de pH específico, bien ajustando un valor de pH inferior a 6 con un ácido, por ejemplo HNO₃, o superior a 8 con una base, por ejemplo NaOH.

20 En el paso b) se lleva a cabo la adición simultánea de los componentes activos rutenio y hierro en forma de soluciones de sus sales metálicas. La adición se efectúa preferentemente a una temperatura elevada de la suspensión, en particular preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 °C y 95 °C, en particular preferentemente a una temperatura comprendida entre 70 °C y 90 °C. A continuación se añade al soporte una base, por ejemplo Na₂CO₃, NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃, para precipitar los componentes catalíticamente activos. Se añaden lentamente NH₃, urea, 25 NaOH, KOH o LiOH, preferentemente NaOH, y se eleva el pH a un valor comprendido entre 6 y 14, preferentemente a entre 8 y 12, de manera particularmente preferente a 9 (paso c)). La base se añade preferentemente a una temperatura elevada, en particular preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 °C y 95 °C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 70 °C y 90 °C. La base también puede añadirse al mismo tiempo que la solución de sales metálicas, por ejemplo para mantener constante el valor de pH de la suspensión, preferiblemente a un valor de pH de 8 a 14, de manera particularmente preferente 9. Dado que el rutenio y el hierro están esencialmente presentes como hidróxidos tras la precipitación, los aniones cloruro y nitrato se eliminan hasta un contenido no problemáticamente bajo durante el posterior lavado y la separación del catalizador de la fase acuosa (paso d)).

30 35 A continuación, se seca la torta de filtración al vacío o con gas inerte (e)) y, a continuación, se reduce el catalizador en una corriente de hidrógeno, posiblemente diluido con un gas inerte tal como nitrógeno, a una temperatura de 100 °C a menos de 400 °C, preferentemente de 120 °C a 300 °C, de manera particularmente preferente de 150 °C a 250 °C, especialmente de 180 °C a 220 °C (f)). El contenido de hidrógeno de la corriente de hidrógeno se sitúa entre el 5 % y el 100 % en volumen, preferentemente entre el 5 % y el 50 % en volumen; en una variante, el contenido puede ser del 40 10 % en volumen.

40 Por último, se retira el catalizador tras enfriarlo a temperaturas inferiores a 40 °C, por ejemplo, bajo agua o un líquido difícilmente inflamable (g)).

45 La pasivación puede llevarse a cabo en lugar o además de esta retirada.

En una variante de la presente invención, la pasivación se consigue haciendo pasar una corriente de oxígeno diluido, (g)).

50 55 En una variante de la presente invención, la pasivación se lleva a cabo a temperatura ambiente pasando primero nitrógeno puro y sustituyéndolo después lentamente por medio de aire, por ejemplo en una hora, hasta que pasa aire puro.

En principio, como corriente de oxígeno diluido se puede usar cualquier corriente de gas que no contenga una cantidad predominante de oxígeno (es decir, menos del 50 % en volumen). Algunos ejemplos son las mezclas de gas inerte/oxígeno con un contenido de oxígeno <50 % en volumen.

60 Como gases inertes hay que mencionar en especial nitrógeno, helio, neón, argón y CO₂, siendo particularmente ventajoso el nitrógeno.

Particularmente ventajosas son las mezclas en las que están presentes proporciones inferiores al 10 % en volumen, preferentemente inferiores al 5 % en volumen, de oxígeno, en particular mezclas del 1 % en volumen de oxígeno en un gas inerte, en las que el gas inerte es nitrógeno en realizaciones preferentes.

65 También es posible usar aire como corriente de oxígeno diluido, dado el caso diluido con nitrógeno adicional.

En una variante de la presente invención, la reducción (f) se lleva a cabo a entre 190 °C y 210 °C, en particular a 200 °C.

- 5 La preparación de catalizadores de lecho fijo se lleva a cabo de la misma manera que el procedimiento descrito para el catalizador en suspensión, por lo que se usan filamentos, bolas, arenilla, etc. en la etapa (a) en lugar del material portador en polvo. Las longitudes características de estos cuerpos moldeados (diámetro, longitud, etc.) suelen ser superiores a 1 mm. Al dispersar los filamentos en el agua, es importante asegurarse de que la tensión mecánica sea mínima para minimizar la abrasión. Ventajosamente, los filamentos se lavan con agua antes de usarlos en la síntesis del catalizador para eliminar las partículas finas de carbono débilmente adheridas.
- 10 Los catalizadores según la invención contienen generalmente del 0,1 % a 10 % en peso de rutenio sobre un soporte de carbono, preferentemente sobre carbono activado.
- 15 El área superficial BET de los catalizadores es de aproximadamente 100 a 1500, preferentemente de aproximadamente 800 a 1200 m²/g, dependiendo de los soportes de carbono usados para la producción. El tamaño de partícula de los cristalitos de rutenio es esencialmente inferior a 10 nm, según se determinó mediante adsorción de CO, y corresponde por tanto a los valores conocidos en la bibliografía para catalizadores de rutenio/carbono.
- 20 En la presente solicitud, la información sobre el porcentaje en peso de rutenio y hierro contenido en el catalizador se refiere siempre a la masa seca del catalizador.
- 25 Las partículas de los catalizadores en suspensión producidos por el procedimiento según la invención tienen una densidad que es (sustancialmente) igual o inferior a la densidad de la mezcla en la que se lleva a cabo la hidrogenación, ya que las partículas permanecen en suspensión para la catálisis y no sedimentan.
- 30 El catalizador preparado según la invención es de particular importancia para la hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos, preferentemente para la hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos insaturados, en particular preferentemente para la hidrogenación de citral a geraniol o nerol o de citronelal a citronelol.
- 35 El catalizador preparado según la invención hidrogena el grupo aldehído del compuesto carbonílico con una selectividad sorprendentemente alta.
- 40 El procedimiento de hidrogenación puede llevarse a cabo tanto de forma continua como discontinua en suspensión o en lecho fijo. El modo de conducción continua es especialmente ventajoso.
- 45 Los conceptos de reactor comunes son adecuados para las variantes de suspensión o de lecho fijo, tal como se describe, por ejemplo, en Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, sexta edición, edición electrónica de 2000.
- 50 Para la variante de lecho fijo, el catalizador se usa en las formas habituales para catalizadores de lecho fijo, por ejemplo en forma de filamento, arenilla, pastilla o esférica. Los diámetros típicos de los filamentos oscilan entre 1 mm y 5 mm, y sus longitudes, entre 1 mm y 20 mm. El reactor puede funcionar en modo de goteo o de sumidero.
- 55 La reacción se lleva a cabo sin presión o bajo una presión de 1 bar a 200 bares, preferentemente de 10 bares a 100 bares, de manera particularmente preferente de 20 bares a 50 bares, tanto en el modo de suspensión como en la variante de lecho fijo. Las temperaturas se sitúan entre 25 y 200 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C. La reacción puede llevarse a cabo con o sin disolvente. Como disolventes se pueden usar alcoholes de baja graduación, tal como el metanol, el etanol o el alcohol isopropílico. Además, si es necesario, se puede añadirse una base orgánica tal como la trimetilamina.
- 60 La hidrogenación del compuesto carbonílico sobre los catalizadores preparados según la invención se lleva a cabo preferentemente en presencia de una amina terciaria.
- 65 En principio, cualquier amina terciaria es adecuada, de tal modo que su naturaleza química no es importante, siempre que no pueda reaccionar con los socios de reacción de otra manera debido a los grupos funcionales.
- 70 Como aminas se pueden considerar, por ejemplo, las mencionadas en el documento EP 0 071 787 .

La cantidad de aminas puede variar en un intervalo muy amplio.

En una variante de la presente invención, la cantidad de aminas es del 1 % al 5 % en peso de la cantidad de compuesto carbonílico usado.

Los catalizadores según la invención/producidos según la invención muestran una estabilidad a largo plazo y una actividad mayores que aquellos según el documento EP 1 317 959.

10 Con los catalizadores según la invención/producidos según la invención se consiguen conversiones más altas y con mayor rapidez que con los catalizadores según el documento EP 1 317 959 y con un uso continuado se logran conversiones más altas que las del documento EP 1 317 959 (véase la Figura 3).

15 Estos resultados fueron sorprendentes, ya que una reducción del compuesto de hierro tiene lugar a la temperatura de reducción de 100 °C a por debajo de 400 °C, preferentemente de 120 °C a 300 °C, de manera particularmente preferente de 150 °C a 250 °C, especialmente de 180 °C a 220 °C. A pesar de que el hierro no puede reducirse a estas temperaturas, especialmente entre 180 °C y 220 °C, la combinación con rutenio conduce a una reducción incluso a estas temperaturas, algo desconocido hasta ahora, por lo que en la técnica anterior se usaban temperaturas más elevadas. El catalizador reducido se detectó mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y reducción programada por temperatura (TPR).

20 Debido a la mayor actividad y estabilidad a largo plazo de los catalizadores según la invención/producidos según la invención, pueden aumentarse las capacidades y los tiempos de funcionamiento de las plantas de producción, lo que representa inmensas ventajas ecológicas y económicas, especialmente para plantas a gran escala.

25 Otra ventaja de la presente invención es que, debido a la menor temperatura de reducción, el catalizador reducido también puede llevarse directamente al agua sin pasivación, lo que ahorra tiempo y costes, es decir, es una ventaja considerable de ingeniería de procedimientos y ecológica/económica. Además, se necesita menos catalizador para obtener la misma cantidad de producto.

30 Las diversas realizaciones de la presente invención, por ejemplo pero no exclusivamente las de las diversas reivindicaciones dependientes, pueden combinarse entre sí de cualquier manera deseada.

Descripción de las figuras

35 Figura 1:
Esta figura muestra el reciclado del catalizador con un catalizador según la invención, reducido a 200 °C (producido según el ejemplo 3).

40 Este catalizador es lo suficientemente activo como para lograr una conversión completa incluso después de 360 minutos en el cuarto ciclo (Figura 1, abajo). En el primer ciclo, la conversión completa se consiguió tras sólo 100 minutos (Figura 1, arriba).

45 Figura 2:
Esta figura muestra el reciclado del catalizador con un catalizador según el documento EP 1 317 959, reducido a 500 °C (producido según el ejemplo comparativo 2).

50 Con el catalizador reducido a 500 °C, no se consigue una conversión completa en el cuarto ciclo después de 360 minutos (Figura 2, abajo). En el primer ciclo, la conversión completa sólo se consiguió al cabo de 120 minutos (Figura 2, arriba).

55 La invención se explicará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1 (ejemplo análogo 1A a 1C del documento EP 1 317 959)

55 A) Se mezclaron 100 g de carbón activado con 500 ml de HNO₃ concentrado y se agitaron en un matraz de 1 litro a 80 °C durante 6 horas. Una vez enfriada, se filtró la torta de filtración y se lavó con 10 litros de agua destilada.

60 El carbón húmedo se introdujo de nuevo en el tanque agitado, se suspendió con 2,5 litros de agua y se calentó a 80 °C en refrigeración por reflujo. A continuación, se añadió una solución de 13,11 g de cloruro de rutenio y 5,15 g de cloruro férrico en 375 ml de agua durante 120 minutos sin dejar de agitar. El pH de la suspensión era de 1,4 tras la adición de la solución de sales metálicas. A continuación, se elevó el pH a 9 añadiendo lentamente una solución de hidróxido de sodio 1-M; para ello se usaron aproximadamente 400 ml de NaOH. La mezcla se agitó durante 1 hora y se dejó enfriar. El catalizador se transfirió a un portaobjetos de vidrio, se lavó con un total de 40 litros de agua y se secó en una estufa de secado al vacío a 80 °C durante 6 horas. A continuación, el polvo seco se redujo en un horno rotatorio en una corriente de un 70 % de H₂ y

5

un 30 % de N₂ a 200 °C durante 3 horas. Al final de la reducción, se enfrió bajo nitrógeno y se pasivó con una mezcla gaseosa del 1 % de oxígeno en nitrógeno. El catalizador acabado tenía un contenido de cloruro inferior al 0,05 % en peso. También se determinan los siguientes contenidos (% en peso): Na: 2,8, Ru: 5,2, Fe: 1,1.

10

B) Se trató como se describe en A, pero se usaron nitrato de nitrosilo de rutenio y nitrato de hierro (III) en lugar de cloruro de rutenio y cloruro de hierro. El catalizador acabado tenía un contenido de rutenio del 5,1 % en peso, un contenido de hierro del 1,1 % en peso, un contenido de nitrato de <0,01 % en peso y un contenido de Na del 2,1 % en peso.

15

C) Se trató como se describe en A, pero se aplicaron contenidos inferiores de rutenio y hierro al carbón activado. El catalizador acabado tenía un contenido de rutenio del 2,8 % en peso, un contenido de hierro del 0,54 % en peso, un contenido de cloruro del 0,02 % en peso y un contenido de Na del 3,8 % en peso.

20

D) Se añadieron 110 g de carbón activado Norit SX Plus^(R) a un matraz agitado con 2 litros de agua sin ningún tratamiento previo adicional, se suspendieron y se calentaron a 80 °C a refluo. A continuación, se elevó el pH a 9 añadiendo NaOH acuoso (1 mol/l). Al cabo de una hora, se añadieron 300 ml de una solución de nitrosil nitrato de rutenio y nitrato de hierro (concentración correspondiente a 5,85 g de Ru y 1,17 g de Fe) a 80 °C. Al mismo tiempo, se mantuvo el pH en aproximadamente 9 mediante la adición simultánea de NaOH acuoso. Se agitó durante una hora a 80 °C y luego se enfrió. La suspensión fría se filtró y se lavó con 40 litros de agua, después se secó en una estufa de secado al vacío durante 16 horas a 80 °C y se redujo y pasivó como se describe en el apartado A. El catalizador tenía un contenido de Ru del 5,0 % en peso, un contenido de Fe del 1,0 % en peso y un contenido de Na del 0,036 % en peso.

25

Ejemplo 2 (ejemplo análogo 2 del documento PE 1 317 959)

30

Se depositaron 62 g de hebras de carbón activado (Supersorbon SX 30 de Lurgi, diámetro 3 mm, área superficial aprox. 1000 m²/g) en un depósito agitado con 400 ml de agua desionizada y se calentaron a 80 °C con agitación suave y enfriamiento a refluo. Se añadió una solución de 8,13 g de cloruro de rutenio y 3,19 g de cloruro férrico a 80 °C en el curso de 60 minutos. A continuación, se elevó el pH a 9 añadiendo una solución de hidróxido sódico 1 M y se agitó durante una hora. Se transfirió el catalizador a un portaobjetos de vidrio, se lavó con 10 litros de agua desionizada y, a continuación, se secó en una estufa de vacío a 80 °C durante 6 horas. A continuación, se redujo en un horno de reducción durante 3 horas a 200 °C en una mezcla gaseosa de hidrógeno y nitrógeno (4150), se enfrió a temperatura ambiente y se pasivó con una mezcla gaseosa de 1 % de oxígeno en nitrógeno.

35

Ejemplo 3 (ejemplo análogo 1D del documento PE 1 317 959)

40

Se mezclaron 50 g de Norit carbon SX plus con 300 ml de agua destilada. Remover el agua y calentar a 80 °C. En el curso de 70 minutos, se añadieron al agua el nitrato de hierro y el nitrosil nitrato de rutenio a un valor de pH de 9,0 (mantenido mediante la adición de NaOH, 1,5 molar). Tras agitar durante 1 hora, se filtró el carbón y se lavó con unos 16 litros de agua. A continuación, el catalizador se secó a 100 °C durante 10 horas en una estufa de secado al vacío. La reducción se llevó a cabo en el horno rotatorio, en el que primero se introdujo el catalizador y después se calentó el horno a 180 °C en la corriente de N₂, se mantuvieron los 180 °C durante 2 horas en la corriente de N₂ (35 NI/h), después se calentó a 200 °C con 30 NI/h de N₂ y 4 NI/h de H₂ y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y se enfrió también con 30/4 NI/h de N₂/H₂. La pasivación se realizó en el mismo aparato a temperatura ambiente. En primer lugar, se transfirió un flujo de N₂ puro (30 NI/h), que se redujo lentamente hasta 0 manteniendo la temperatura. Paralelamente, se fue añadiendo aire lentamente hasta que finalmente se añadieron 10 NI/h de aire durante 60 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se retiró el catalizador del agua agua.

50

Ejemplo 4

55

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 3, excepto que después de la reducción a 200 °C, el producto no se pasivó sino que se introdujo directamente en agua.

El catalizador resultante mostró propiedades igualmente buenas que el catalizador según el ejemplo 3.

60

Ejemplo comparativo 1 (catalizador según el ejemplo 2 del documento EP 1 317 959)

65

Se preparó un catalizador como en el ejemplo 2, pero la reducción se llevó a cabo a 500 °C.

Ejemplo 2 para comparación (catalizador según el ejemplo 1D del documento EP 1 317 959)

65

El procedimiento fue el mismo que en el ejemplo 3, excepto que la reducción se llevó a cabo a 500 °C según el estado de la técnica, es decir. se calentó a 180 °C en la corriente de nitrógeno, se mantuvo durante 2 horas (35 NI/h), después se calentó a 500 °C con 30 NI/h N₂ y 4 NI/h H₂ y se mantuvo durante 2 horas y se enfrió (también con 30/4 NI/h N₂/H₂).

Pruebas

Para comparar los catalizadores, la reacción de citral con un catalizador según el Ejemplo 3 o el Ejemplo comparativo 2 se llevó a cabo según las siguientes instrucciones:
5 Se dispusieron aproximadamente 3 g de catalizador humedecido en agua según la invención (Figura 1 - reducción a 200 °C) o según el estado de la técnica (Figura 2 - reducción a 500 °C) en un autoclave resistente a la presión (300 ml de volumen) (corresponde a aproximadamente 1,5 g de catalizador seco). En cada caso, se añadieron 105 ml de citral-N y una mezcla de 37,4 ml de metanol y 7,5 ml de trimetilamina. El autoclave se cerró, se inertizó y se presurizó
10 con 30 bares de H₂ y se calentó a 80 °C con el agitador girando. Durante la primera hora, se extrajo una muestra sobre una frita cada 15 minutos, y después cada hora. Transcurridas unas 6 horas, el experimento se dio por concluido, se despresurizó, se enfrió y se enjuagó con nitrógeno antes de abrirlo. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases.

15 Resultado

Se redujo el catalizador según la presente invención a 200 °C, que es lo suficientemente activo como para conseguir una conversión completa incluso en el cuarto ciclo después de 360 minutos. En el primer ciclo, la conversión total se logró tras sólo 100 minutos.
20

En comparación, no se pudo lograr una conversión completa en el cuarto ciclo después de 360 minutos con el catalizador del ejemplo de comparación (es decir, según el documento EP 1 317 959). Incluso en el primer ciclo, la plena realización sólo se alcanzó al cabo de 120 minutos.

25 La formación de subproductos es aproximadamente la misma con ambos catalizadores. La selectividad aumentó durante los experimentos: no se forma ni citronelol ni citronelal en el cuarto ciclo.

En resumen, el catalizador según la presente invención mostró mayor estabilidad y actividad que el catalizador según el documento EP 1 317 959 con propiedades por lo demás igualmente buenas.
30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un catalizador soportado por rutenio/hierro/carbono que contiene, además del 0,1 % al 10 % en peso de rutenio sobre un soporte de carbono, del 0,1 % al 5 % en peso de hierro, por medio de
 5 a) la introducción de un soporte en agua
 b) la adición simultánea de los componentes catalíticamente activos rutenio y hierro en forma de soluciones de sus sales metálicas.
 c) la precipitación simultánea de los componentes catalíticamente activos sobre el soporte mediante la adición de una base.
 10 d) la separación del catalizador de la fase acuosa de la suspensión portadora.
 e) el secado del catalizador
 f) la reducción del catalizador en la corriente de hidrógeno a desde 100 °C hasta por debajo de 400 °C,
 g) la retirada del catalizador bajo líquidos difficilmente inflamables o
 15 pasivación del catalizador haciendo fluir sobre él una corriente de oxígeno diluido
 o
 pasivación del catalizador haciendo fluir sobre él una corriente de oxígeno diluido y retirada del catalizador bajo líquidos difficilmente inflamables.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reducción en la etapa f) se lleva a cabo a entre 120 °C y 300 °C, de manera particularmente preferente a entre 150 °C y 250 °C, de manera especialmente preferente a entre 180 °C y 220 °C.
 20
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador producido es un catalizador en suspensión.
 25
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el catalizador producido es un catalizador de lecho fijo.
 30
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** las etapas (b) y (c) se llevan a cabo a una temperatura de 50 °C a 95 °C.
 35
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** las etapas (b) y (c) se pueden realizar tanto simultánea como sucesivamente.
 40
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los componentes catalíticamente activos se usan en forma de sus cloruros, nitratos, nitrosil nitratos, acetatos, óxidos, hidróxidos o acetilacetonatos.
 45
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el soporte de carbono puede tratarse previamente mediante oxidación con HNO₃, oxígeno, peróxido de hidrógeno o ácido clorhídrico.
 50
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** para precipitar los componentes catalíticamente activos sobre el soporte como base se usan Na₂CO₃, NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃, NH₃, urea, NaOH, KOH o LiOH.
 55
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 **caracterizado porque** se usa NaOH para precipitar los componentes catalíticamente activos.
 60
11. Procedimiento para la hidrogenación selectiva en fase líquida de compuestos carbonílicos de fórmula general I



en la que

cada uno de R¹, R² pueden ser idénticos o diferentes independientemente entre sí y representar hidrógeno o un radical C₁-C₂₀-alquilo de cadena recta o de cadena ramificada, saturado o mono o poliinsaturado opcionalmente sustituido, un radical arilo opcionalmente sustituido o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, para dar los alcoholes correspondientes de la fórmula general II



en la que R¹ y R² tienen el significado dado anteriormente, en donde

- (i) se prepara un catalizador mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y
- (ii) se hidrogena el compuesto carbonílico en el catalizador.

- 5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el compuesto carbonílico es un compuesto carbonílico alfa,beta-insaturado.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** el compuesto carbonílico es citral.
- 10 14. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el compuesto carbonílico es citronelal.

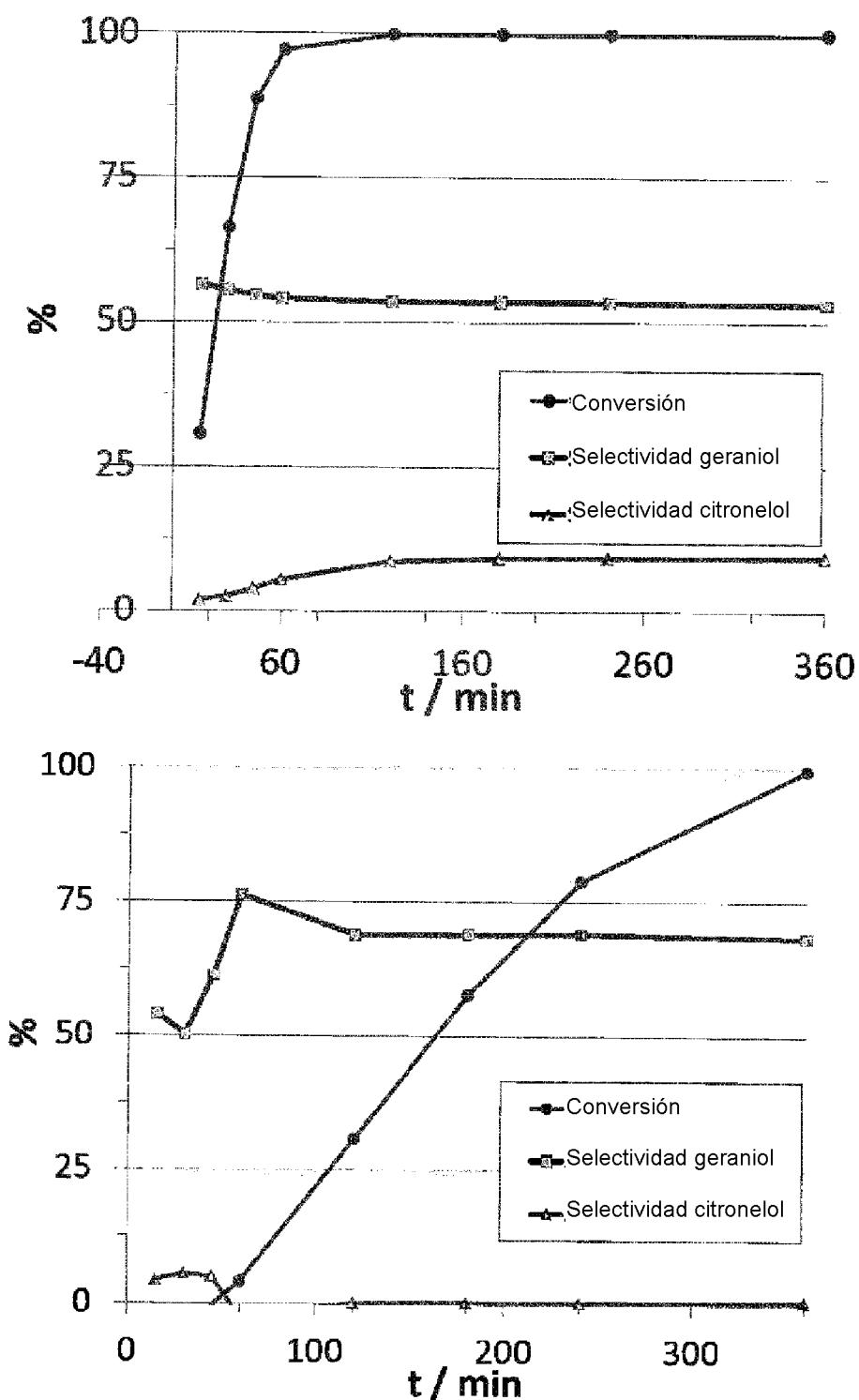


Figura 1

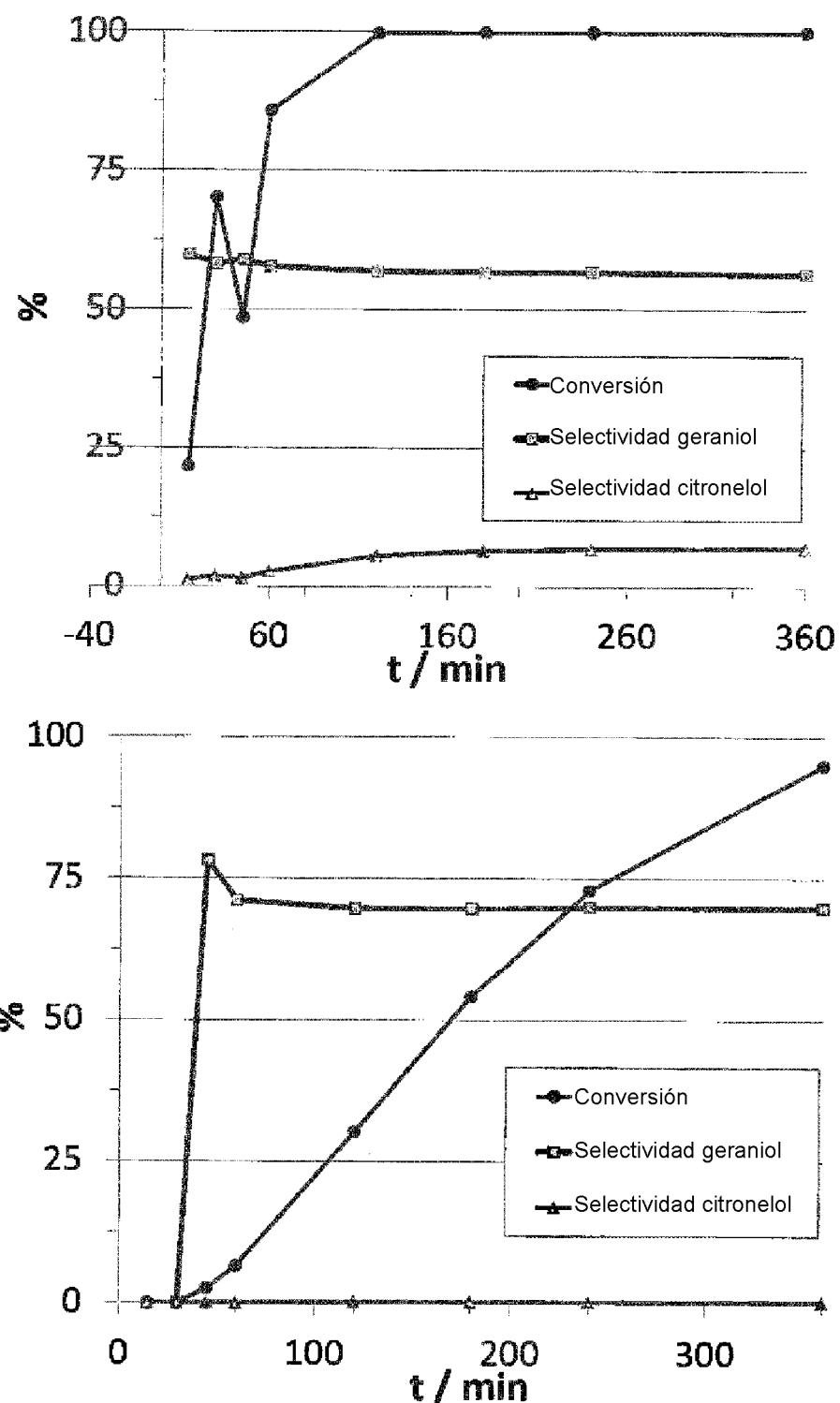


Figura 2