

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 292**

51 Int. Cl.:

B01J 23/44	(2006.01)	B01J 23/83	(2006.01)
B01J 23/63	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		
B01J 37/02	(2006.01)		
C07C 5/00	(2006.01)		
B01J 37/08	(2006.01)		
B01J 37/00	(2006.01)		
B01J 37/34	(2006.01)		
B01J 37/16	(2006.01)		
B01J 37/18	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2018** **PCT/EP2018/061068**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2018** **WO18202639**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2018** **E 18725412 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2023** **EP 3618956**

54 Título: **Catalizador metálico en polvo para procesos de hidrogenación**

30 Prioridad:

01.05.2017 EP 17168887

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2024

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

BONRATH, WERNER;
GOY, ROMAN y
MEDLOCK, JONATHAN, ALAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 962 292 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

Catalizador metálico en polvo para procesos de hidrogenación

5 La presente invención se refiere a un nuevo sistema catalítico (catalizador) metálico en polvo, su producción y su uso en procesos de hidrogenación.

Los catalizadores en polvo son bien conocidos y usados en reacciones químicas. Tipos importantes de dichos catalizadores son, es decir, los catalizadores Lindlar.

10 El catalizador Lindlar es un catalizador heterogéneo que consiste en paladio depositado sobre un soporte de carbonato de calcio que también se trata con diversas formas de plomo.

15 El documento US2014/106962 divulga un método para producir un catalizador estructurado al preparar una suspensión que comprende polvos metálicos, recubrir un sustrato metálico o una malla de fibra metálica o un ensamblaje de fibra metálica tejida, con la suspensión, someter el sustrato metálico a calor. Este catalizador es el catalizador usado en un proceso para producir gas de síntesis a partir de gas natural u otra fuente de hidrocarburo, hidrodesoxigenación de bioaceite de pirólisis, hidrogenación de hidrocarburos insaturados y síntesis de Fisher-Tropsch.

20 El documento WO2016/092957 divulga un catalizador, que comprende una capa de catalizador formada sobre la superficie de material de base formado usando cerámica o metal, y capa de catalizador formada sobre la capa de catalizador. La capa de catalizador contiene metal noble, material con capacidad de almacenamiento de oxígeno y alúmina. Este catalizador se usa principalmente para la purificación de gas de escape descargado de un motor de combustión interna de vehículos de tipo silla de montar, por ejemplo, vehículos de 4 ruedas y vehículos de 2 ruedas.

Dichos catalizadores son de tal importancia que siempre hay una necesidad de mejorarlos.

30 El objetivo de la presente invención fue encontrar un catalizador en polvo con propiedades mejoradas.

Los catalizadores en polvo de acuerdo con la presente invención tienen un metal (o aleación de metal) como material de soporte, en lugar de un soporte de carbonato de calcio.

35 Esta aleación de metal se recubre mediante una capa de óxido metálico sobre el que se deposita el paladio (Pd).

Además, el nuevo catalizador de acuerdo con la presente invención está libre de plomo (Pb). Esto se aplica a todos los sistemas catalíticos en polvo, que forman parte de esta solicitud de patente.

40 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (I), que comprende

un soporte de aleación de metal, que comprende

(i) un 45 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

45 (ii) un 0,5 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 0 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

50 (iv) un 0 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo, y

(v) un 0 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y

en donde dicha aleación de metal se recubre mediante una capa de óxido metálico y se impregna con nanopartículas de Pd,

55 caracterizado por que la capa de óxido metálico comprende CeO_2 y ZnO en una relación de 2:1 a 1:2.

Es obvio que todos los porcentajes siempre suman hasta 100.

60 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (I') que consiste en

un soporte de aleación de metal que consiste en

65 (i) un 45 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 0,5 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 0 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 0 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo, y

(v) un 0 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y

en donde dicha aleación de metal se recubre mediante una capa de óxido metálico y se impregna con nanopartículas de Pd,

caracterizado por que la capa de óxido metálico comprende GeO_2 y ZnO en una relación de 2:1 a 1:2.

El sistema catalítico está en forma de un polvo.

Este nuevo catalizador tiene numerosas ventajas:

- El catalizador es fácil de reciclar (y de retirar) después de la reacción. Esto puede hacerse, es decir, por filtración, magnetización.

- El catalizador puede usarse más de una vez (reutilizable).

- El catalizador es fácil de producir.

- El catalizador es fácil de manipular.

- La hidrogenación puede realizarse con o sin algún disolvente.

- El catalizador está libre de plomo.

- El catalizador muestra alta selectividad en reacciones de hidrogenación.

Las aleaciones de metal usadas son tipos de acero.

El sistema catalítico está en forma de un polvo.

Las aleaciones de metal adecuadas usadas en la presente invención son aleaciones de hierro/níquel/cobalto/molibdeno. Dichas aleaciones son conocidas como aceros martensíticos y puede comprarse en el mercado de empresas tales como Matthey SA (Suiza) y EOS GmbH (Alemania). Dichos aceros están disponibles con los nombres comerciales Durnco o EOS Maraging Steel MS1.

Las aleaciones adecuadas de hierro/níquel/cobalto/molibdeno comprenden

(i) un 45 % en peso - 75 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 15 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 5 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 3 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.

Además, las aleaciones adecuadas de hierro/níquel/cobalto/molibdeno consisten en

(i) un 45 % en peso - 75 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 15 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 5 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 3 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (II) que es el sistema catalítico en polvo (I), en donde el soporte de aleación de metal comprende

(i) un 45 % en peso - 75 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 15 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 5 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 3 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (II') que es el sistema catalítico en polvo (I), en donde el soporte de aleación de metal consiste en

(i) un 45 % en peso - 75 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 15 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 5 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 3 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.

Las aleaciones preferidas de hierro/níquel/cobalto/molibdeno comprenden

(i) un 60 % en peso - 70 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 15 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 5 % en peso - 15 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 3,5 % en peso - 7 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.

Además, las aleaciones preferidas de hierro/níquel/cobalto/molibdeno consisten en

(i) un 60 % en peso - 70 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 15 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 5 % en peso - 15 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 3,5 % en peso - 7 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (III) que es el sistema catalítico en polvo (I) o (II), en donde el soporte de aleación de metal comprende

(i) un 60 % en peso - 70 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 15 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 5 % en peso - 15 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 3,5 % en peso - 7 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (III') que es el sistema catalítico en polvo (I), en donde el soporte de aleación de metal consiste en

(i) un 60 % en peso - 70 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 15 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y

(iii) un 5 % en peso - 15 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y

(iv) un 3,5 % en peso - 7 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (IV) que es el sistema catalítico en polvo (I), (I'), (II), (II'), (III) o (III'), en donde el soporte de aleación de metal es acero martensítico.

Otras aleaciones de metal preferidas son aleaciones de hierro/cromo/níquel.

Las aleaciones adecuadas de hierro/cromo/níquel comprenden

(i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 1 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y

(iii) un 0,5 % en peso - 10 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni.

Aleaciones adecuadas adicionales de hierro/cromo/níquel consisten en

(i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 1 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y

(iii) un 0,5 % en peso - 10 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (V) que es el sistema catalítico en polvo (I), en donde el soporte de aleación de metal comprende

(i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 1 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y

(iii) un 0,5 % en peso - 10 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (V') que es el sistema catalítico en polvo (I), en donde el soporte de aleación de metal consiste en

(i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y

(ii) un 1 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y

(iii) un 0,5 % en peso - 10 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni.

Un tipo de aleación adecuado y preferido de hierro/cromo/níquel es acero inoxidable.

Se conocen tres tipos principales de aceros inoxidables. Estos se clasifican por su estructura cristalina:

austenítica, ferrítica y martensítica.

El tipo más importante (más de un 70 % del volumen de producción de acero inoxidable) es el acero austenítico. Los aceros austeníticos tienen austenita como su fase principal. Estos son aleaciones que contienen habitualmente entre un 18 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación, de cromo y un 8 % en peso - 10 % en peso, en función del peso total de la aleación, de níquel.

Los aceros ferríticos tienen ferrita como su fase principal. Estos aceros contienen hierro y aproximadamente un 17 % en peso, en función del peso total de la aleación, de cromo.

El acero martensítico tiene una microestructura ortorrómbica característica de martensita. Los aceros martensíticos son aceros bajos en carbono.

Un acero inoxidable preferido comprende

(i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Fe, y

(ii) un 12 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Cr, y

(iii) un 1 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total del acero inoxidable, de Ni, y

(iv) un 1 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Cu.

Otro acero inoxidable preferido consiste en

(i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Fe, y

(ii) un 12 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Cr, y

(iii) un 1 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total del acero inoxidable, de Ni, y

(iv) un 1 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Cu.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (VI) que es el sistema catalítico en polvo (I) o (V), en donde el soporte de aleación de metal es acero inoxidable, que comprende

(i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Fe, y

(ii) un 12 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Cr, y

(iii) un 1 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total del acero inoxidable, de Ni, y

(iv) un 1 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Cu.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo (VI') que es el sistema catalítico en polvo (I) o (V), en donde el soporte de aleación de metal es acero inoxidable, que consiste en

(i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Fe, y

(ii) un 12 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Cr, y

(iii) un 1 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total del acero inoxidable, de Ni, y

(iv) un 1 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total del soporte de acero inoxidable, de Cu.

El acero inoxidable está disponible en el mercado de muchos productores y comerciantes. Puede comprarse, es decir, de empresas tales como Sverdrup Hanssen, Nichelcrom Acciai Inox S.p.A o EOS GmbH.

Los productos adecuados son, es decir, EOS StainlessSteel GP1® de EOS GmbH (Alemania).

Las aleaciones de metal pueden comprender otros metales, tales como, es decir, Cu, Mn, Si, Ti, Al y/o Nb.

Además, la aleación de metal puede comprender carbono también.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo (VII), que es el sistema catalítico (I), (II), (III), (IV), (V) o (VI), en donde la aleación de metal comprende al menos un metal adicional elegido del grupo que consiste en Cu, Mn, Si, Ti, Al y Nb.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo (VIII), que es el sistema catalítico (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) o (VII), en donde la aleación de metal comprende carbono.

La capa de óxido metálico de la realización de la presente invención (que comprende CeO_2), que recubre la aleación de metal, no es ácida (preferiblemente básica o anfótera).

La aleación de metal se recubre preferiblemente con una capa delgada de capa de óxido metálico (CeO_2) (0,5 - 3,5 μm de grosor).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo (IX'), que es el sistema catalítico en polvo (VIII), en donde la capa de óxido metálico (CeO_2) tiene un grosor de 0,5 - 3,5 μm .

El recubrimiento de la aleación de metal se hace por procesos comúnmente conocidos, tales como, es decir, recubrimiento por inmersión.

El sistema catalítico (catalizador) de la presente invención comprende entre un 0,1 % en peso y un 50 % en peso, en función del peso total del catalizador, de CeO_2 , preferiblemente entre un 0,1 % en peso y un 30 % en peso, más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 5 % en peso y mucho más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 2 % en peso.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo (X), que es el sistema catalítico en polvo (I), (I'), (II), (II'), (III), (III'), (IV), (V), (V'), (VI), (VI'), (VII), (VIII) o (IX'), en donde el catalizador comprende entre un 0,1 % en peso y un 50 % en peso, en función del peso total del sistema catalítico, de CeO_2 (preferiblemente entre un 0,1 % en peso y un 30 % en peso, más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 10 % en peso y mucho más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 2 % en peso).

Cuando se usa una mezcla de óxidos metálicos, el contenido total del óxido metálico no excederá el 50 % en peso, en función del peso total del sistema catalítico.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo (XI"), que es el sistema catalítico en polvo (I), en donde el catalizador comprende entre un 0,1 % en peso y un 50 % en peso, en función del peso total del sistema catalítico, de óxidos metálicos (preferiblemente entre un 0,1 % en peso y un 30 % en peso, más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 10 % en peso y mucho más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 2 % en peso).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo (XII"), que es el sistema catalítico en polvo (I), en donde el catalizador comprende entre un 0,1 % en peso y un 50 % en peso, en función del peso total del sistema catalítico, de óxidos metálicos (preferiblemente entre un 0,1 % en peso y un 30 % en peso, más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 10 % en peso y mucho más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 2 % en peso).

Las aleaciones de metal recubiertas entonces se impregnan mediante nanopartículas de Pd. Las nanopartículas se sintetizan mediante métodos comúnmente conocidos, es decir, usando PdCl_2 como precursor, que después se reduce mediante hidrógeno.

También es posible usar un proceso, en donde las aleaciones de metal se impregnan mediante las nanopartículas de Pd por un proceso que comprende una etapa de sonicación. La sonicación es el acto de aplicar energía sónica para agitar partículas en una muestra. Habitualmente se usan frecuencias ultrasónicas (>20 kHz), dando lugar al proceso que también se conoce como ultrasonificación.

Habitualmente se aplica usando un baño ultrasónico o una sonda ultrasónica.

Dicho proceso comprende habitualmente (y preferiblemente) las siguientes etapas:

- (a) preparar una solución acuosa de sal de Pd opcionalmente añadiendo un polietilenglicol
- (b) calentar la solución de la etapa (a) y someter la solución a sonicación
- (c) añadir un agente reductor, preferiblemente una solución de formiato, a la solución de Pd
- (d) añadir el polvo de óxido metálico
- (e) la suspensión que se obtiene en la etapa (d) se filtra y se seca

En lo siguiente se analizan en más detalle las etapas del proceso en donde está implicada una etapa de sonicación, a continuación:

Etapas (a)

La sal de Pd se disuelve en agua (o disolvente acuoso, lo que significa que se mezcla agua al menos con otro disolvente).

Puede usarse cualquier sal de Pd comúnmente conocida y usada. Sales adecuadas son PdCl_2 o Na_2PdCl_4 . Puede ser una sal de Pd, así como una mezcla de dos o más sales de Pd. Además, es ventajoso añadir al menos un tensioactivo a la solución. Son adecuados, es decir, polietilenglicol (PEG), polivinilpirrolidonas (PVP) o glucosamidas.

Etapas (b)

La solución de la etapa habitualmente se calienta hasta temperatura elevada. Habitualmente no a mayor temperatura que el punto de ebullición del disolvente (o mezcla de disolventes usada). Habitualmente se calienta hasta una temperatura entre 30 - 80 °C.

La sonicación se realiza habitualmente a una frecuencia de 30 - 50 kHz.

La duración de la etapa de sonicación es habitualmente de al menos 10 minutos, preferiblemente más de 20 (el intervalo adecuado y preferido es de 30 - 120 minutos). La longitud máxima de la duración de la etapa de sonicación no es crucial.

La etapa de sonicación puede realizarse usando un baño ultrasónico o una sonda de inmersión. O incluso es posible una combinación de ambos métodos.

Etapla (c)

A la solución de la etapa (b) se le añade un agente reductor. Habitualmente es una solución de formiato de sodio. Pero también, podrían usarse otras sales de formiato (o mezclas de sales de formiato). Opcionalmente (en lugar de o adicionalmente), también es posible añadir gas H₂, ácido L-ascórbico y/o ácido fórmico.

Etapla (d)

A la solución de la etapa (c) se le añade el polvo de óxido metálico (o una mezcla de polvos de óxido metálico). Habitualmente se agita la mezcla de reacción.

Etapla (e)

Finalmente, la suspensión de la etapa (d) se filtra y el polvo obtenido de óxido metálico dopado habitualmente se lava y se seca.

Habitualmente, las nanopartículas de Pd, que están en la capa no ácida de óxido metálico, tienen un tamaño promedio de partícula entre 0,5 y 20 nm, preferiblemente entre 2 y 15 nm, más preferiblemente entre 5 y 12 nm. (El tamaño promedio de partícula puede medirse por métodos de microscopia electrónica).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo (XIII), que es el sistema catalítico en polvo (I), (I'), (II), (II'), (III), (III'), (IV), (V), (V'), (VI), (VI'), (VII), (VIII), (IX'), (X), (XI'), (XII) o (XII'), en donde las nanopartículas de Pd tienen un tamaño promedio de partícula entre 0,5 y 20 nm (preferiblemente entre 2 y 15 nm, más preferiblemente entre 5 y 12 nm).

El catalizador de acuerdo con la presente invención comprende entre un 0,001 % en peso y un 5 % en peso, en función del peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd, preferiblemente entre un 0,01 % en peso y un 2 % en peso, más preferiblemente entre un 0,05 % en peso y un 1 % en peso.

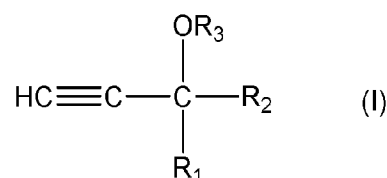
Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo (XIV), que es el sistema catalítico en polvo (I), (I'), (II), (II'), (III), (III'), (IV), (V), (V'), (VI), (VI'), (VII), (VIII), (IX'), (X) o (XIII), en donde el catalizador comprende entre un 0,001 % en peso y un 5 % en peso, en función del peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd (preferiblemente entre un 0,01 % en peso y un 2 % en peso, más preferiblemente entre un 0,05 % en peso y un 1 % en peso).

El catalizador habitualmente se activa antes de su uso. La activación se hace usando procesos bien conocidos, tales como activación térmica en H₂.

El catalizador de la presente invención se usa en hidrogenación catalítica selectiva de material de partida orgánico, especialmente de material de partida orgánico que comprende un triple enlace carbono-carbono, más especialmente de compuestos de alquínol.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de un sistema catalítico en polvo (catalizador) (I), (I'), (II), (II'), (III), (III'), (IV), (V), (V'), (VI), (VI'), (VII), (VIII), (IX'), (X), (XI'), (XII'), (XIII) o (XIV), en hidrogenación catalítica selectiva de material de partida orgánico, especialmente de material de partida orgánico que comprende un triple enlace carbono-carbono, más especialmente de compuestos de alquínol.

Preferiblemente, la presente invención se refiere a un proceso de hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I)



en donde

R₁

es alquilo C₁-C₃₅ lineal o ramificado o resto alquénilo C₅-C₃₅ lineal o ramificado, en donde la cadena de C puede estar sustituida, y

R₂

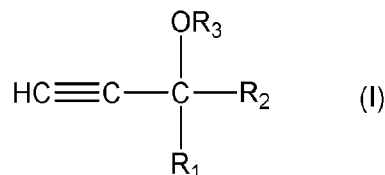
es alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, en donde la cadena de C puede estar sustituida,

R₃

es H o -C(CO)alquilo C₁-C₄,

5 con hidrógeno en presencia de un catalizador (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VIII), (X), (XI"), (XII"), (XIII) o (XIV).

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso (P) de hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I)



10

en donde

R₁

15 es alquilo C₁-C₃₅ lineal o ramificado o resto alquenilo C₅-C₃₅ lineal o ramificado, en donde la cadena de C puede estar sustituida, y

R₂

20 es alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, en donde la cadena de C puede estar sustituida,

R₃

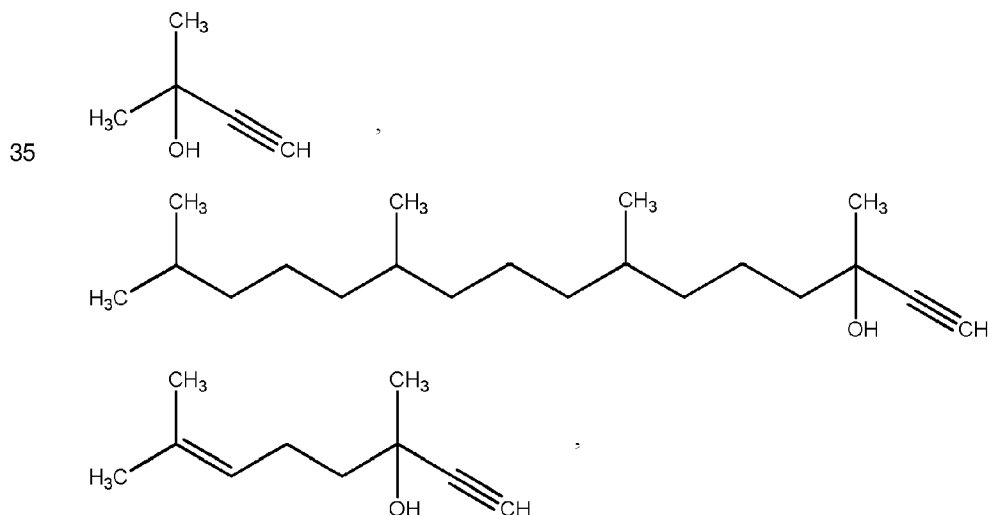
25 es H o -C(CO)alquilo C₁-C₄,

con hidrógeno en presencia de un catalizador (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VIII), (X), (XI"), (XII"), (XIII) o (XIV).

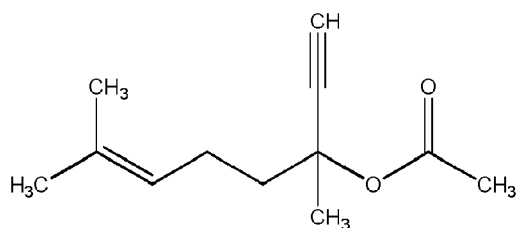
Habitualmente se usa hidrógeno en forma de gas H₂.

30 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso (P1), que es el proceso (P), en donde habitualmente se usa hidrógeno en forma de gas H₂.

Compuestos preferidos de fórmula (I) son los siguientes:

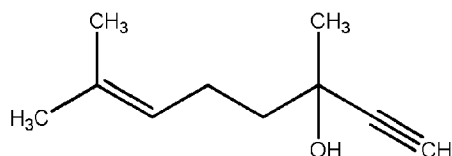
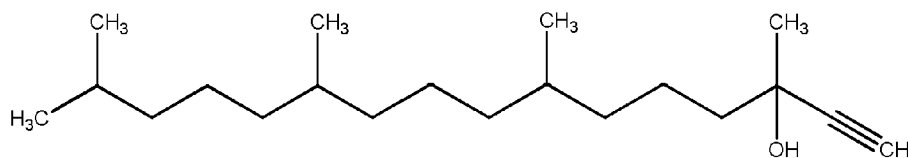
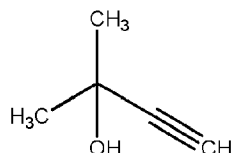


y



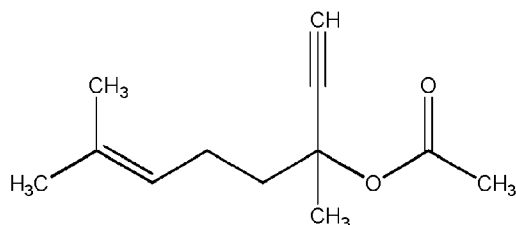
Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso (P2), que es el proceso (P) o (P1), en donde, los siguientes compuestos

5



10

y



15

se hidrogenan selectivamente.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. Todos los porcentajes se refieren a peso y las temperaturas se dan en grados Celsius, si no se indica de otro modo.

20

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de catalizador metálico en polvo

25

El *EOS MaragingSteel MS1* se calentó a 450 °C durante 3 h en aire. Para la preparación de la solución de imprimación, se añadió $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (508 mmol) y 700 ml de agua a un vaso de precipitados. La mezcla se agitó hasta que la sal se disolvió completamente. La solución se calentó hasta 90 °C y se añadió lentamente ZnO (508 mmol) a la solución. La agitación se mantuvo a 90 °C y se añadió gota a gota ácido nítrico al 65 % hasta que se disolvió completamente todo el ZnO (C_{HNO_3} final = 1 M). Después de ello, la solución se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de membrana de 0,45 μm . El depósito de ZnO/CeO_2 se realizó añadiendo polvo MS1 termotratado (10,0 g) a 25 ml de la solución precursora. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 min. Después de ello, la suspensión se filtró mediante un filtro de membrana de 0,45 μm y se secó al vacío a 40 °C durante 2 h seguido de calcinación a 450 °C durante 1 h. Este proceso se repitió hasta que se hubo depositado el número deseado de capas de imprimación.

35

Se disolvió tetracloropaladato de sodio (II) (0,48 mmol) en 133 ml de agua Millipore y se añadió PEG-MS40 (3,2 mmol). La solución se calentó hasta 60 °C y se inició la sonicación a esta temperatura. Se añadió una solución recién preparada de formiato de sodio (16 mM, 67 ml). La solución se sonicó durante otros 60 minutos a esta temperatura y

después se enfrió hasta temperatura ambiente seguido de la adición del MS1 recubierto (10,0 g). La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 60 minutos seguido de filtración mediante un filtro de membrana de 0,45 µm. El residuo se lavó con agua y se secó al vacío a 40 °C durante 2 h. El catalizador se sometió a un tratamiento de temperatura entre 150 °C-350 °C durante 4 h (rampa de temperatura - 10°/min) en flujo de H₂-Ar (1:9; caudal total - 450 ml/min).

Ejemplos de hidrogenación

Semihidrogenación selectiva de un alquino en un alqueno

Se añadieron 40,0 g de 2-metil-3-butino-2-ol (MBY) y la cantidad deseada de catalizador metálico en polvo a un reactor de autoclave de 125 ml. Se mantuvieron condiciones isotérmicas durante la reacción de hidrogenación (338 K) mediante una camisa de calentamiento/enfriamiento. El reactor estaba equipado con un agitador de arrastre de gas. Después de purgar con nitrógeno, el reactor se purgó con hidrógeno y se calentó hasta la temperatura deseada. La presión en el reactor (3,0 bar) se mantuvo durante los experimentos suministrando hidrógeno desde un depósito externo. La mezcla de reacción se agitó a 1000 rpm. Se extrajeron periódicamente muestras líquidas (200 µl) del reactor partiendo a una conversión mínima de un 95 % de MBY y se analizaron por cromatografía de gases (serie HP 6890, sistema de GC). La selectividad se presenta como la cantidad del producto de semihidrogenación deseado (2-metil-3-buten-2-ol (MBE)) en comparación con todos los productos de reacción.

Tablas 1a y 1b: Resultados de ensayo de diferentes capas de óxido, fuente de Pd, cantidad de Pd y reducción de Pd

Los catalizadores se prepararon de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo anterior y se termoactivaron como se menciona en el procedimiento de preparación. Condiciones de reacción: 500 mg de catalizador, 40,0 MBY, 1000 rpm, 3,0 bar de H₂, 65 °C. Exp. 1 es un ejemplo de comparación usando una capa de óxido conocida de la técnica anterior.

Tabla 1a

Exp	Capa de óxido y n.º de capa	Fuente de Pd (% en peso de carga)	Procedimiento de reducción de Pd
1	Al ₂ O ₃ /ZnO (3)	PdCl ₂ (0,50)	Burbujeo de H ₂ (25 °C)
2	CeO ₂ /ZnO (3)	Na ₂ PdCl ₄ (0,50)	Burbujeo de H ₂ (25 °C)
3	CeO ₂ /ZnO (5)	Na ₂ PdCl ₄ (0,35)	HCOONa, PEG, sonicación (60 °C)

Tabla 1b:

Exp	Conv. (%)	Tiempo (min)	Select. (%)	Actividad (mmol/sg _{Pd})
1	99,9	195	95,1	247,1
2	99,7	125	96,0	315,8
3	99,7	107	97,0	535,5

Puede observarse que los nuevos polvos de óxido metálico muestran una selectividad mejorada y una actividad mejorada.

Tabla 2: Resultados de ensayo a un grosor de capa de óxido metálico de CeO₂/ZnO y cantidad de Pd (Na₂PdCl₄ reducido con HCOONa/sonicación/PEG a 60 °C) variables.

Los catalizadores se prepararon de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo anterior y se termoactivaron como se menciona en el procedimiento de preparación. Condiciones de reacción: 500 mg de catalizador, 40,0 MBY, 1000 rpm, 3,0 bar de H₂, 65 °C.

Exp	N.º de capas de óxido metálico	Carga de Pd (% en peso)	Conv. (%)	Tiempo (min)	Select. (%)	Actividad (mmol/sg _{Pd})
4	3	0,20	99,7	119	96,64	733,6
5	3	0,35	99,6	92	96,66	582,5
6	3	0,50	99,7	134	96,33	353,0
7	5	0,20	99,6	120	96,70	630,6
8	5	0,35	99,7	112	96,84	508,8
9	5	0,50	99,6	105	96,28	366,4
10	8	0,20	99,7	151	96,73	553,1
11	8	0,35	99,7	171	96,44	474,1
12	8	0,50	99,7	157	96,22	355,8

Tabla 3: Resultados de ensayo a temperaturas de termoactivación variables; 5 capas de CeO₂/ZnO y un 0,35 % en peso de Pd (Na₂PdCl₄ reducido con HCOONa/sonicación/PEG a 60 °C).

Los catalizadores se prepararon de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo anterior. Condiciones de reacción: 500 mg de catalizador, 40,0 MBY, 1000 rpm, 3,0 bar de H₂, 65 °C.

Exp.	Temp. de activación (°C)	Conv. (%)	Tiempo (min)	Select. (%)	Actividad (mmol/sg _{Pd})
13	200	99,7	103	96,9	538,1
14	250	99,7	107	97,0	535,5
15	300	99,9	112	96,6	508,8
16	350	99,8	127	96,2	464,0

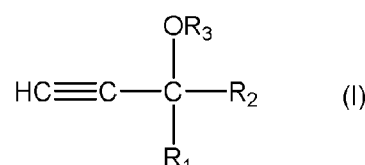
REIVINDICACIONES

1. Uso de un sistema catalítico en polvo, que comprende un soporte de aleación de metal, en donde la aleación de metal comprende

- (i) un 45 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y
- (ii) un 0,5 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y
- (iii) un 0 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y
- (iv) un 0 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo, y
- (v) un 0 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y

en donde la aleación de metal se recubre mediante una capa de óxido metálico y se impregna con Pd, **caracterizado por que** la capa de óxido metálico comprende CeO_2 y ZnO en una relación de 2:1 a 1:2, en hidrogenación catalítica selectiva con hidrógeno de material de partida orgánico que comprende un triple enlace carbono-carbono (preferiblemente compuestos de alquino).

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de partida orgánico que comprende un triple enlace carbono-carbono es un compuesto de fórmula (I)



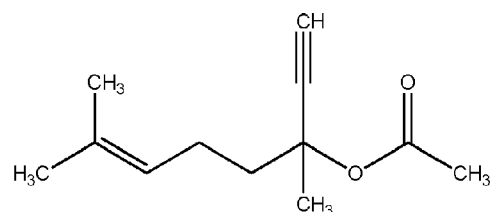
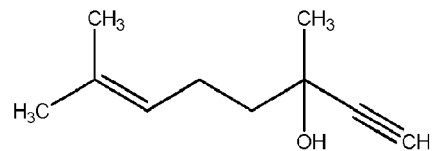
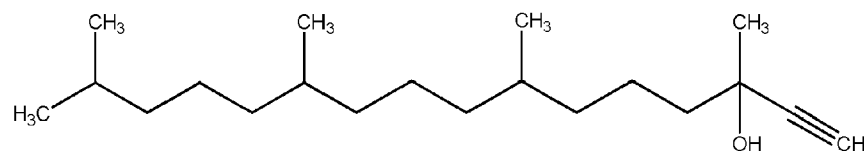
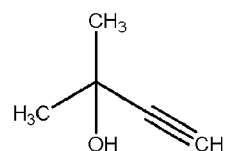
en donde

R_1 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{35}$ lineal o ramificado o resto alquenilo $\text{C}_5\text{-C}_{35}$ lineal o ramificado, en donde la cadena de C puede estar sustituida, y

R_2 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, en donde la cadena de C puede estar sustituida, y

R_3 es H o $-\text{C}(\text{CO})$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde el material de partida orgánico que comprende un triple enlace carbono-carbono es cualquier compuesto de las siguientes fórmulas



4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se usa hidrógeno en forma de gas H_2 .

5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el soporte de aleación de metal comprende
- 5 (i) un 45 % en peso - 75 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y
(ii) un 15 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y
(iii) un 5 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y
(iv) un 3 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.
- 10 6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el soporte de aleación de metal comprende
- 10 (i) un 60 % en peso - 70 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y
(ii) un 15 % en peso - 25 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y
(iii) un 5 % en peso - 15 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y
(iv) un 3,5 % en peso - 7 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo.
- 15 7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1- 4, en donde el soporte de aleación de metal comprende
- 20 (i) un 60 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y
(ii) un 1 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y
(iii) un 0,5 % en peso - 10 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni.
8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la aleación de metal comprende al menos un metal adicional elegido del grupo que consiste en Cu, Mn, Si, Ti, Al y Nb.
- 25 9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la aleación de metal comprende carbono.
10. Sistema catalítico en polvo, que comprende un soporte de aleación de metal, en donde la aleación de metal comprende
- 30 (i) un 45 % en peso - 80 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Fe, y
(ii) un 0,5 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Ni, y
(iii) un 0 % en peso - 20 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Co, y
(iv) un 0 % en peso - 8 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Mo, y
(v) un 0 % en peso - 30 % en peso, en función del peso total de la aleación de metal, de Cr, y
- 35 en donde la aleación de metal se recubre mediante una capa de óxido metálico y se impregna con Pd, **caracterizado por que** la capa de óxido metálico comprende CeO₂ y ZnO en una relación de 2:1 a 1:2.