

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 937 148**

51 Int. Cl.:

B01J 23/60 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

C07C 29/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2013 PCT/EP2013/053513**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13124393**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013 E 13705476 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022 EP 2817092**

54 Título: **Catalizador metálico pulverulento que comprende una aleación de Fe**

30 Prioridad:

24.02.2012 EP 12156836

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

24.03.2023

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Patent Department Het Overloon 1
6411 The Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**BONRATH, WERNER y
BUSS, AXEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 937 148 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 pulverulento que comprende una aleación de Fe

La presente invención se refiere a un nuevo sistema catalítico de polvo metálico que comprende una aleación de Fe como un soporte y su uso en procedimientos de hidrogenación.

5 Los catalizadores pulverulentos son muy conocidos y usados en reacciones químicas. Tipos importantes de estos catalizadores son, por ejemplo, los catalizadores de Lindlar.

Un catalizador de Lindlar es un catalizador heterogéneo que consiste en paladio depositado sobre soporte de carbonato cálcico que también está tratado con diversas formas de plomo.

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

El documento WO 2012/001166 A1 divulga un catalizador de hidrogenación que comprende fibras metálicas sinterizadas como soporte.

15 El objetivo de la presente invención era encontrar un catalizador pulverulento con propiedades mejoradas.

El sistema catalítico pulverulento según la presente invención tiene una aleación metálica como material de soporte, en lugar de un soporte de carbonato cálcico.

20 Esta aleación metálica está revestida con una capa de óxido metálico sobre la que se deposita paladio (Pd).

Por otra parte, el nuevo sistema catalítico pulverulento según la presente invención está libre de plomo (Pb).

25 Este nuevo sistema catalítico pulverulento tiene numerosas ventajas:

- El catalizador es fácil de reciclar (y de retirar) después de la reacción. Esto se puede hacer, por ejemplo, mediante filtración.

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

30 ◦ El catalizador como tal es un sistema muy estable. Por ejemplo, es estable con respecto a ácidos así como agua.

- El catalizador es fácil de producir.

- El catalizador es fácil de manejar.

- La hidrogenación se puede llevar a cabo sin disolventes.

- El catalizador está libre de plomo.

35 ◦ El catalizador muestra alta selectividad en reacciones de hidrogenación.

El sistema catalítico está en forma de polvo.

La aleación metálica usada como soporte es preferiblemente acero inoxidable.

40 Se conocen tres tipos principales de aceros inoxidables. Se clasifican por su estructura cristalina: austenítica, ferrítica y martensítica.

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

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

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

5 El acero inoxidable puede comprender metales adicionales, tales como, por ejemplo, Cu, Mn, Si, Mo, Ti, Al y Nb.

Por otra parte, el acero inoxidable puede comprender también carbono.

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico pulverulento en el que la aleación metálica es acero inoxidable que comprende

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

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

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

(iv) 1% en peso - 8% en peso, basado en el peso total del soporte de acero inoxidable, de Cu, y

15 donde el acero inoxidable está revestido con una capa de óxido metálico impregnada con Pd según se define en la reivindicación 1.

El acero inoxidable está disponible comercialmente de muchos productores y vendedores. Se puede adquirir, por ejemplo, de compañías tales como Sverdrup Hanssen, Nichelcrom Acciai Inox S.p.A o EOS GmbH.

20 Productos adecuados son, por ejemplo, EOS StainlessSteel GP1® de EOS GmbH (Alemania) La capa de óxido metálico, que reviste la aleación metálica, no es ácida (preferiblemente es básica o anfótera). La capa de óxido comprende ZnO y Al.

25 La aleación metálica está revestida preferiblemente con una capa delgada de ZnO (0,5 – 3,5 µm de grosor) y óxido de Al.

También se prefiere un sistema catalítico pulverulento, donde la capa de óxido metálico no ácida está esencialmente libre de Pb.

30 El revestimiento de la aleación metálica se realiza mediante procedimientos comúnmente conocidos, tales como, por ejemplo, revestimiento por inmersión.

35 Habitualmente, el sistema catalítico pulverulento de la presente invención comprende entre 0,1% en peso y 50% en peso, basado en el peso total del catalizador, de ZnO, preferiblemente entre 0,1% en peso y 30% en peso, más preferiblemente entre 1,5% en peso y 10% en peso y lo más preferiblemente entre 2% en peso y 8% en peso.

40 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico pulverulento donde el sistema catalítico pulverulento comprende entre 0,1% en peso y 50% en peso, basado en el peso total del sistema catalítico pulverulento, de ZnO (preferiblemente entre 0,1% en peso y 30% en peso, más preferiblemente entre 1,5% en peso y 10% en peso y lo más preferiblemente entre 2% en peso y 8% en peso).

La presente invención se refiere a un sistema catalítico pulverulento en el que el óxido metálico es una mezcla de ZnO y Al₂O₃ y en el que la relación de ZnO : Al₂O₃ es de 2:1 a 1:2 (preferiblemente 1:1).

45 Las aleaciones metálicas revestidas se impregnan a continuación mediante nanopartículas de Pd. Las nanopartículas se sintetizan mediante métodos comúnmente, por ejemplo, al usar PdCl₂ como precursor, que a continuación se reduce mediante hidrógeno.

50 Habitualmente, las nanopartículas de Pd, que están sobre la capa de óxido metálico no ácida, tienen un tamaño de partícula medio de entre 0,5 y 20 nm, preferiblemente de entre 2 y 15 nm, más preferiblemente de entre 5 y 12 nm y lo más preferiblemente de entre 7 y 10 nm. (El tamaño se mide mediante métodos de dispersión de luz).

55 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico pulverulento, en el que las nanopartículas de Pd tienen un tamaño de partícula medio de entre 0,5 y 20 nm (preferiblemente de entre 2 y 15 nm, más preferiblemente de entre 5 y 12 nm y lo más preferiblemente de entre 7 y 10 nm).

El sistema catalítico pulverulento según la presente invención comprende entre 0,001% en peso y 5% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd, preferiblemente entre 0,01% en peso y 2% en peso más preferiblemente entre 0,05% en peso y 1% en peso.

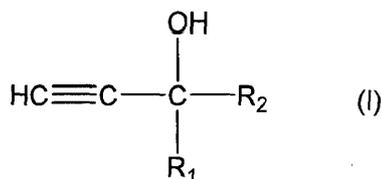
5 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico pulverulento, donde el sistema catalítico pulverulento comprende entre 0,001% en peso y 5% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd (preferiblemente entre 0,01% en peso y 2% en peso más preferiblemente entre 0,05% en peso y 1% en peso).

10 El sistema catalítico pulverulento se activa habitualmente antes del uso. La activación se realiza usando procedimientos muy conocidos, tales como termoactivación en H₂.

15 El sistema catalítico pulverulento de la presente invención se usa en la hidrogenación catalítica selectiva de materia prima orgánica, especialmente de materia prima orgánica que comprende un triple enlace carbono-carbono, más especialmente de compuestos de alquínol.

20 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de un sistema catalítico pulverulento en la hidrogenación catalítica selectiva de materia prima orgánica, especialmente de materia prima orgánica que comprende un triple enlace carbono-carbono, más especialmente de compuestos de alquínol.

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



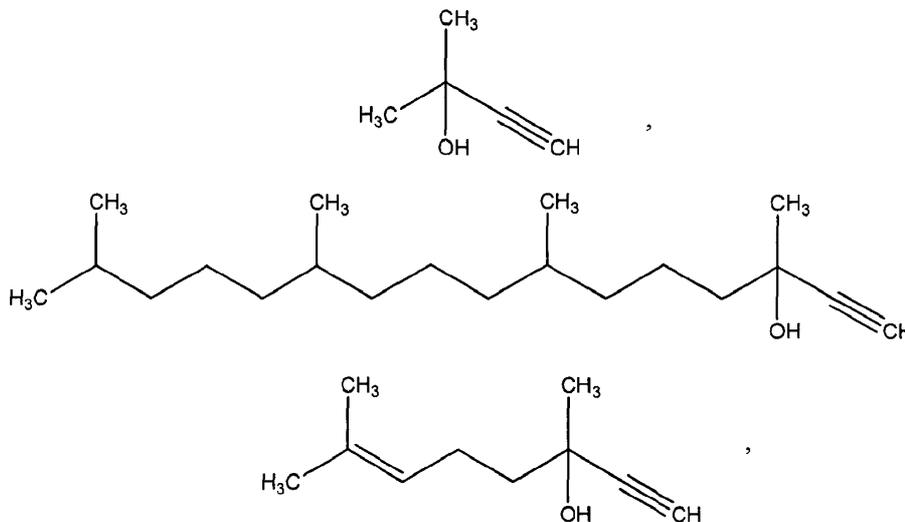
en la que

R₁ es un resto alquilo C₅-C₃₅ lineal o ramificado o alquénilo C₅-C₃₅ lineal o ramificado, donde la cadena de C puede estar sustituida, y

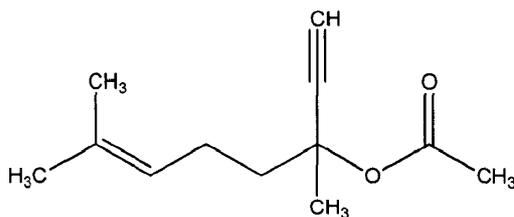
R₂ es alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, donde la cadena de C puede estar sustituida, con hidrógeno en presencia del sistema catalítico pulverulento de la invención.

30 El hidrógeno se usa habitualmente en forma de H₂ gaseoso.

Compuestos preferidos de fórmula (I) son los siguientes:



y



Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. Todos los porcentajes son relativos al peso y las temperaturas se dan en grados Celsius, si no se indica lo contrario.

Ejemplos

5 **Ejemplo 1:** *Síntesis del sistema catalítico pulverulento (acero inoxidable revestido con Al_2O_3/ZnO y deposición de Pd)*

Etapa 1: Pretratamiento térmico

El polvo de acero inoxidable (EOS StainlessSteel GP1® disponible comercialmente de EOS GmbH, Alemania) se sometió a un pretratamiento térmico a 450°C durante 3 h.

Etapa 2 Deposición de $ZnO + Al_2O_3$ (revestimiento del soporte de aleación metálica)

10 A un matraz de 100 ml se añadieron 20,0 g (53,3 mmol) de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y 70 ml de agua. La mezcla se agitó hasta que el $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ estuviera completamente disuelto. La solución se calentó hasta 95°C. A continuación, se añadieron lentamente 4,34 g (53,3 mmol) de polvo de ZnO a la solución de reacción. El calentamiento y la agitación se mantuvieron hasta que el ZnO estuviera completamente disuelto. A continuación, la solución se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de membrana.

15 La deposición de ZnO/Al_2O_3 se realizó al añadir el polvo de acero inoxidable oxidado (23,4 g) procedente de la etapa 1 a la solución precursora y agitar la mezcla a temperatura ambiente durante 15 min.

20 A continuación, el polvo se separó por filtración a través de un filtro de membrana y se secó al aire a 40°C y 125 mbar durante 2 h seguido por una etapa de calcinación a 450°C durante 1 h. El ciclo de agitación-secado-calcinación se repitió 3 veces. Finalmente, el soporte en polvo se calcinó al aire a 550°C durante 1 h.

Se obtuvieron 22,75 g de polvo de acero inoxidable revestido.

Etapa 3: Preparación y deposición de las nanopartículas de Pd

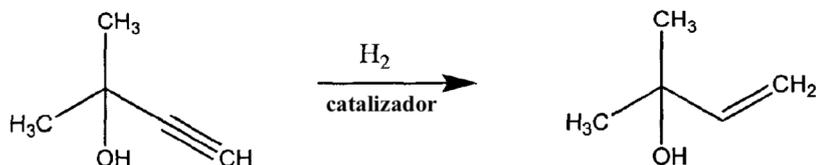
25 Se añadieron 318 mg (1,31 mmol) de dihidrato de molibdato sódico y 212 mg (1,20 mmol) de cloruro de paladio(II) anhidro a 60 ml de agua desionizada bajo calentamiento (alrededor de 95°C). La mezcla se agitó. El calentamiento y la agitación se continuaron hasta la evaporación completa del agua (se formaba residuo sólido). Posteriormente, se añadieron 60 ml de agua desionizada al residuo bajo agitación. El ciclo de evaporación-disolución se repitió dos veces a fin de disolver completamente el $PdCl_2$. Finalmente, se añadieron 100 ml de agua caliente al residuo sólido. La solución marrón oscura se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un papel de filtro. El filtro se lavó con agua hasta que el volumen final de la solución precursora fuera 120 ml.

30 Posteriormente, se formó la suspensión de Pd^0 al burbujear hidrógeno a través de la solución precursora durante 1 h en un cilindro de vidrio a temperatura ambiente.

35 La suspensión de Pd^0 así obtenida y 22,75 g del polvo de acero inoxidable revestido (procedente de la etapa 2) se añadieron a un matraz de 200 ml. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 min. El polvo se separó por filtración a través de papel de filtro y se secó al aire a 40°C y 125 mbar durante 2 h. Este procedimiento se repitió dos veces.

40 **Etapa 4: Termoactivación del catalizador en H_2**

El sistema catalítico pulverulento obtenido a partir de la etapa 3 se sometió a un tratamiento térmico a 300°C durante 4 h bajo flujo de H_2 -Ar. A continuación, se enfrió hasta temperatura ambiente bajo el mismo flujo de H_2 -Ar. Se obtuvieron 20,3 g del catalizador pulverulento según la presente invención.

Ejemplo 2a: Hidrogenación selectiva de MBY en MBE

5 A 285 g (3,38 mol) de MBY se añadieron bajo agitación 1,5 g del sistema catalítico pulverulento del Ejemplo 1. La reacción se llevó a cabo a 45°C y 4 bar de presión.

La reacción se repitió cuatro veces bajo la misma condición.

10 Al final de la reacción (después de aproximadamente 23 horas) la selectividad de la reacción estaba entre 91,6 y 95,6% y la conversión estaba entre 99,4 y 99,9%.

Se puede observar que el nuevo sistema catalítico pulverulento tiene excelentes propiedades como catalizador para hidrogenaciones selectivas.

Ejemplo 2b: Hidrogenación selectiva repetida de MBY en MBE

15 Se han usado las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 2a. Al final de la reacción (después de aproximadamente 13 - 19 horas), la mezcla de reacción se enfrió bajo atmósfera interna y la solución de reacción se intercambió por nuevo MBY (de nuevo 285 g) y la hidrogenación se inició de nuevo.

20 Se han ejecutado 7 ciclos. La siguiente tabla muestra los resultados de los ciclos.

Ciclos	Selectividad [%]	Conversión [%]	Rendimiento [%]
1	96,17	99,78	96,0
2	96,03	99,99	96,0
3	95,72	99,98	95,7
4	95,65	99,99	95,6
5	96,01	99,99	96,0
6	96,07	99,98	96,1
7	95,99	99,99	96,0

Se puede observar que el nuevo sistema catalítico pulverulento mantiene las excelentes propiedades catalíticas incluso después de 7 ciclos (sin tratar el catalizador después de cada ciclo).

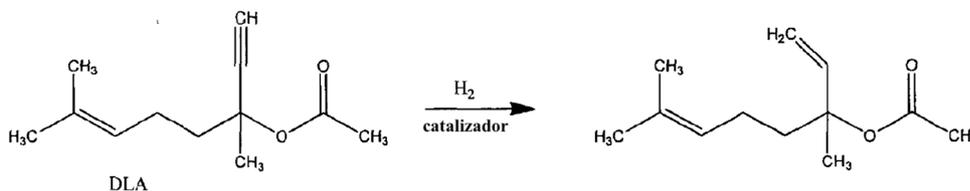
Ejemplo 3: Hidrogenación selectiva de deshidrolinalol (DLL).

25 A 285 g (1,87 mol) de DLL se añadieron bajo agitación 1,5 g del catalizador del Ejemplo 1. La reacción se llevó a cabo a 55°C y 4 bar de presión durante aproximadamente 9 horas.

30 Al final de la reacción la selectividad de la reacción era 94,1% y la conversión era 98,09%.

Se puede observar que el nuevo catalizador pulverulento tiene excelentes propiedades como catalizador para hidrogenaciones selectivas.

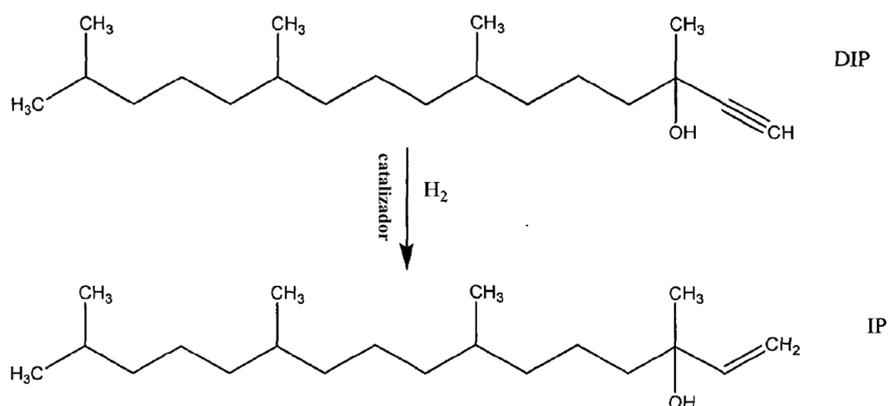
Ejemplo 4: Hidrogenación selectiva de acetato de deshidrolinalilo (DLA)



5 A 285 g (1,5 mol) de DLA se añadieron bajo agitación 1,5 g del sistema catalítico pulverulento del Ejemplo 1. La reacción se llevó a cabo a 40°C y 4 bar de presión durante aproximadamente 34 horas.

Al final de la reacción la selectividad de la reacción era 89,53% y la conversión era 98,67%.

Ejemplo 5: Hidrogenación selectiva de deshidroisofitol (DIP)



10 A 285 g (0,97 mol) de DIP se añadieron bajo agitación 1,5 g del sistema catalítico pulverulento del Ejemplo 1. La reacción se llevó a cabo a 85°C y 4 bar de presión durante aproximadamente 5,5 horas.

15 Al final de la reacción la selectividad de la reacción era 87,90% y la conversión era 94,33%.

Puede observarse que el nuevo sistema catalítico pulverulento tiene excelentes propiedades como catalizador para hidrogenaciones selectivas.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalítico pulverulento que comprende

un soporte de aleación metálica que comprende

(i) 60% en peso - 80% en peso, basado en el peso total de la aleación metálica, de Fe, y

5 (ii) 12% en peso - 25% en peso, basado en el peso total de la aleación metálica, de Cr, y

(iii) 1% en peso - 8% en peso, basado en el peso total de la aleación metálica, de Ni, y

(iv) 1% en peso - 8% en peso, basado en el peso total del acero inoxidable, de Cu, y

donde dicha aleación metálica es acero inoxidable y está revestida con una capa de óxido metálico, donde el óxido metálico es una mezcla de ZnO y Al₂O₃ en una relación de 2:1 a 1:2, y está impregnada con Pd.

10 2. Sistema catalítico pulverulento según la reivindicación 1, donde la aleación metálica comprende metales adicionales.

3. Sistema catalítico pulverulento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende entre 0,1% en peso y 50% en peso, basado en el peso total del catalizador, de la capa de óxido metálico no ácida.

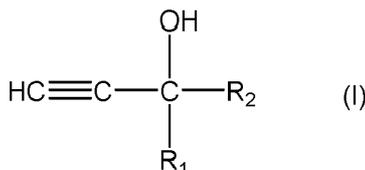
15 4. Sistema catalítico pulverulento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el óxido metálico es una mezcla de ZnO y Al₂O₃ en una relación preferiblemente de 1:1.

20 5. Sistema catalítico pulverulento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde las nanopartículas de Pd tienen un tamaño de partícula medio de entre 0,5 y 20 nm (medido mediante un método de dispersión de luz).

6. Sistema catalítico pulverulento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el catalizador comprende entre 0,001% en peso y 5% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd.

25 7. Uso de un sistema catalítico pulverulento según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, en la hidrogenación catalítica selectiva de materia prima orgánica.

8. Uso según la reivindicación 7, donde la materia prima orgánica es un compuesto de fórmula (I)



30 donde

R₁ es un resto alquilo C₅-C₃₅ lineal o ramificado o alquenilo C₅-C₃₅ lineal o ramificado, donde la cadena de C puede estar sustituida, y

R₂ es alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, donde la cadena de C puede estar sustituida.