

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 929 305**

(51) Int. Cl.:

B01J 37/02 (2006.01)
B01J 23/60 (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/EP2013/053511**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13124391**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013 E 13706241 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2022 EP 2817095**

(54) Título: **Uso de un catalizador metálico en polvo que comprende una aleación de CoCrMo**

(30) Prioridad:

24.02.2012 EP 12156805

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2022

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**BONRATH, WERNER y
BUSS, AXEL**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 929 305 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

Uso de un catalizador metálico en polvo que comprende una aleación de CoCrMo

5 La presente invención se refiere a un nuevo sistema catalítico metálico en polvo que comprende una aleación de cobalto/cromo como soporte y a su uso en procesos de hidrogenación.

10 Los catalizadores en polvo son bien conocidos y se utilizan en reacciones químicas. Algunos tipos importantes dichos tales catalizadores son, por ejemplo, los catalizadores de Lindlar.

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

20 Dichos catalizadores tienen tanta importancia que siempre existe la necesidad de mejorarlos.

25 El documento WO 2012/001166 A1 divulga un catalizador de hidrogenación que comprende fibras de metal sinterizado como soporte.

30 El objetivo de la presente invención era descubrir un catalizador en polvo con propiedades mejoradas.

35 El sistema catalítico en polvo según la presente invención presenta un metal (o aleación metálica) como material de soporte, en lugar de un soporte de carbonato de calcio.

40 Esta aleación metálica está recubierta por una capa de óxido metálico sobre la que se deposita paladio (Pd).

45 Además, el nuevo sistema catalítico en polvo según la presente invención está exento de plomo (Pb).

50 Los componentes principales de la aleación metálica en polvo son el cobalto (Co), el cromo (Cr) y el molibdeno (Mo).

55 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo que comprende un soporte de aleación metálica que comprende

60 (i) del 55% en peso al 80% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Co, y

65 (ii) del 20% en peso al 40% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Cr, y

70 (iii) del 2% en peso al 10% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Mo, y

75 en el que dicha aleación metálica está recubierta por una capa de óxido metálico e impregnada con Pd según la reivindicación 1.

80 Es obvio que todos los porcentajes suman siempre 100.

85 El sistema catalítico se encuentra en forma de polvo.

90 Este nuevo sistema catalítico en polvo presenta numerosas ventajas:

95 ° El catalizador es fácil de reciclar (y de eliminar) después de la reacción. Esto se puede realizar, por ejemplo, por filtración.

100 ° El catalizador se puede utilizar más de una vez (reutilizable).

105 ° El catalizador como tal es un sistema muy estable. Por ejemplo, es estable con respecto a los ácidos y al agua.

110 ° El catalizador es fácil de producir.

120 ° El catalizador es fácil de manipular.

125 ° La hidrogenación se puede llevar a cabo sin disolventes.

130 ° El catalizador está exento de plomo.

135 ° El catalizador muestra una alta selectividad en reacciones de hidrogenación.

140 Las aleaciones metálicas utilizadas como soporte se conocen como aleación de cobalto/cromo/molibdeno. Dichas

aleaciones están disponibles comercialmente, por ejemplo de EOS GMBH, Alemania (EOS CobaltChrome MP1®), de Attenborough Dental, Reino Unido (Megallium ®) y de International Nickel.

Este tipo de aleaciones se utilizan habitualmente en el campo de la odontología. Especialmente, se utilizan en la producción de prótesis dentales.

Por lo tanto, es sorprendente que dichos materiales presenten excelentes propiedades cuando se utilizan como catalizadores en hidrogenaciones.

Preferentemente, la presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo, en el que la aleación metálica comprende

(i) del 55% en peso al 70% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Co, y

(ii) del 20% en peso al 35% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Cr, y

(iii) del 4% en peso al 10% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Mo, y

en el que dicha aleación metálica está recubierta por una capa de óxido metálico impregnada con Pd según la reivindicación 1.

La aleación metálica puede comprender otros metales, tales como, por ejemplo, Cu, Fe, Ni, Mn, Si, Ti, Al y/o Nb.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico en polvo, en el que la aleación comprende otros metales, tales como, por ejemplo, Cu, Fe, Ni, Mn, Si, Ti, Al y/o Nb.

Además, la aleación metálica también puede comprender carbono.

Por tanto, la presente invención también se refiere a un catalizador en polvo, en el que la aleación comprende carbono.

La capa de óxido metálico, que recubre la aleación metálica, no es ácida (siendo preferentemente básica o anfótera). La capa de óxido comprende ZnO y Al.

También se prefiere un sistema catalítico en polvo en el que la capa de óxido metálico no ácida está esencialmente exenta de Pb.

La aleación metálica se recubre preferentemente con una capa fina de ZnO (0,5 - 3,5 µm de espesor) y opcionalmente al menos un óxido de metal (Cr, Mn, Mg, Cu y/o Al) adicional.

El recubrimiento de la aleación metálica se realiza mediante procesos comúnmente conocidos, tales como, por ejemplo, recubrimiento por inmersión.

Generalmente, el sistema catalítico en polvo de la presente invención comprende entre el 0,1% en peso y el 50% en peso, con respecto al peso total del catalizador, de ZnO, preferentemente entre el 0,1% en peso y el 30% en peso, de forma más preferida entre el 1,5% en peso y el 10% en peso y de la forma más preferida entre el 2% en peso y el 8% en peso.

La presente invención se refiere a un sistema catalítico en polvo, en el que la capa de óxido metálico no ácida comprende ZnO y Al₂O₃ y en el que la relación de ZnO:Al₂O₃ es de 2:1 a 1:2 (preferentemente 1:1).

A continuación, las aleaciones metálicas recubiertas se impregnan con nanopartículas de paladio. Las nanopartículas se sintetizan mediante procedimientos comúnmente conocidos, por ejemplo utilizando PdCl₂ como precursor, que después se reduce con hidrógeno.

Las nanopartículas de Pd, que se encuentran sobre la capa de óxido metálico no ácida, tienen un tamaño de partícula promedio de entre 0,5 y 20 nm, preferentemente de entre 2 y 15 nm, de forma más preferida de entre 5 y 12 nm y de la forma más preferida de entre 7 y 10 nm. (El tamaño se mide mediante procedimientos de dispersión de luz).

El sistema catalítico en polvo según la presente invención comprende entre el 0,001% en peso y el 5% en peso, con respecto al peso total del catalizador, de nanopartículas de Pd, preferentemente entre el 0,01% en peso y el 2% en peso, de forma más preferida entre el 0,05% en peso y el 1% en peso.

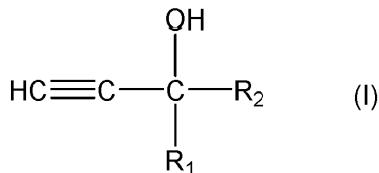
El sistema catalítico en polvo se activa generalmente antes de su uso. La activación se realiza mediante procesos bien conocidos, tales como termoactivación en H₂.

El sistema catalítico en polvo de la presente invención se usa en la 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 alquinol.

Preferentemente, la presente invención se refiere a un proceso de reacción de un compuesto de fórmula (I)

5



en la que

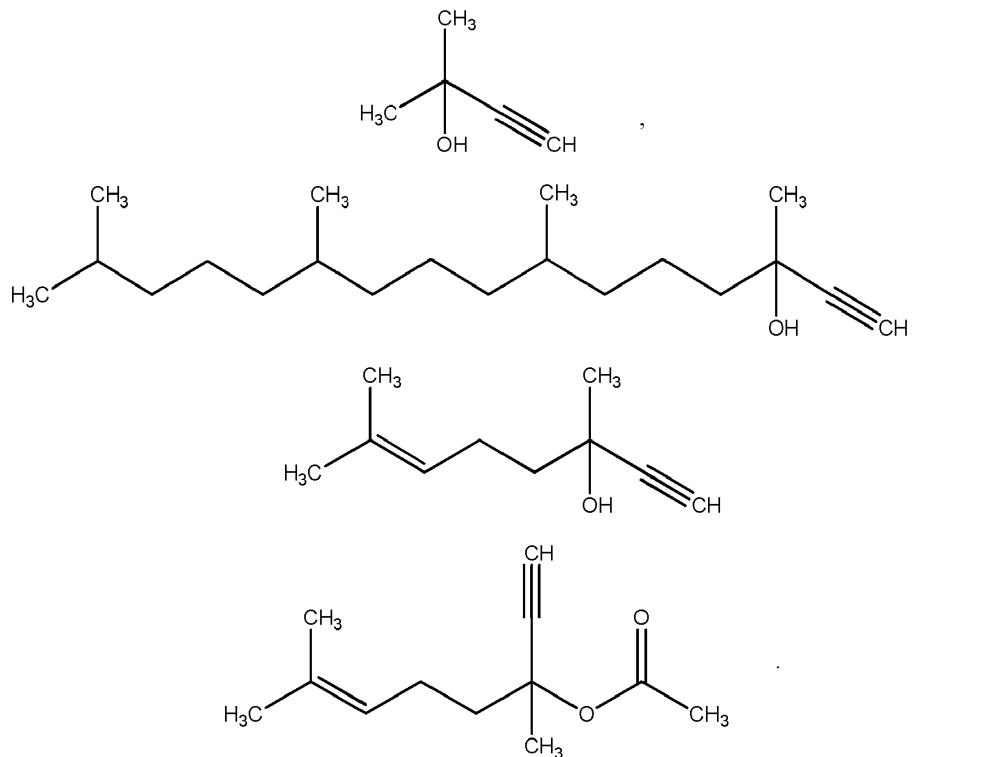
10 R₁ es alquilo C₅-C₃₅ lineal o ramificado o un resto alquenilo C₅-C₃₅ lineal o ramificado, en los que la cadena de C puede estar sustituida, y

R_2 es alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, en el que la cadena de C puede estar sustituida.

15 con hidrógeno en presencia de un catalizador (I), (II), (III), (IV) (V), (V'), (V''), (VI), (VII), (VIII), (VIII'), (IX) y/o (X).

El hidrógeno se utiliza generalmente en la forma de H_2 gaseoso.

20



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

Ejemplo 1: Síntesis del sistema catalítico en polvo (aleación de cobalto/cromo/molibdeno recubierta por deposición de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ y Pd)

35 Etapa 1: *Pretratamiento térmico*

El polvo de aleación metálica (EOS CobaltChrome MP1® comercialmente disponible de EOS GmbH, Alemania) se sometió a un pretratamiento térmico a 450 °C durante 3 h.

40 Etapa 2: Deposición de $ZnO + Al_2O_3$ (recubrimiento del soporte de aleación metálica)

5 A un matraz de 100 ml se añadieron 20,0 g (53,3 mmol) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 70 ml de agua. La mezcla se agitó hasta que el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disolvió por completo. La solución se calentó hasta 95 °C. Después se añadieron lentamente 4,34 g (53,3 mmol) de polvo de ZnO a la solución de reacción. Se mantuvo el calentamiento y la agitación hasta que el ZnO se disolvió por completo. A continuación, la solución se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de membrana.

10 La deposición de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se realizó añadiendo el polvo de aleación metálica oxidado (10,0 g) de la etapa 1 a la solución precursora y agitando la mezcla a temperatura ambiente durante 15 min.

15 A continuación, el polvo se retiró por filtración a través de un filtro de membrana y se secó al aire a 40 °C y 125 mbar durante 2 horas, operación seguida de una etapa de calcinación a 450 °C durante 1 hora. 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.

15 Se obtuvieron 9,38 g de polvo de aleación metálica recubierto.

Etapa 3: *Preparación y deposición de las nanopartículas de Pd*

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

25 Posteriormente se formó la suspensión de Pd° burboteando hidrógeno a través de la solución precursora durante 1 h en un cilindro de vidrio a temperatura ambiente.

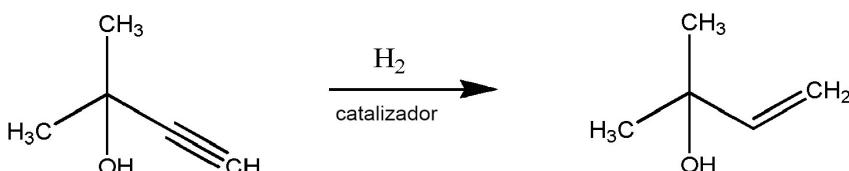
30 La suspensión de Pd° así obtenida y 9,38 g del polvo de aleación metálica recubierto (de la etapa 2) se añadieron a un matraz de 200 ml. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 min. El polvo se retiró por filtración a través de un papel de filtro y se secó al aire a 40 °C y 125 mbar durante 2 h. Este proceso se repitió dos veces.

35 Etapa 4: *Termoactivación del catalizador en H_2*

35 El catalizador en polvo obtenido en la etapa 3 se sometió a un tratamiento de temperatura a 300 °C durante 4 h bajo flujo de $\text{H}_2\text{-Ar}$. A continuación, se enfrió a temperatura ambiente bajo el mismo flujo de $\text{H}_2\text{-Ar}$.

40 Se obtuvieron 8,85 g del sistema catalítico en polvo según la presente invención.

Ejemplo 2a: Hidrogenación selectiva de MBY a MBE



45 A 285 g (3,38 mol) de MBY se añadieron 1,5 g del catalizador del ejemplo 1 con agitación. La reacción se llevó a cabo a 65 °C y 4 bar de presión durante aproximadamente 7 horas.

50 Al final de la reacción la selectividad de la reacción fue del 96,42% y la conversión del 99,43%.

50 Se puede observar que el nuevo catalizador en polvo tiene excelentes propiedades como catalizador para hidrogenaciones selectivas.

Ejemplo 2b: Hidrogenación selectiva repetida de MBY a MBE

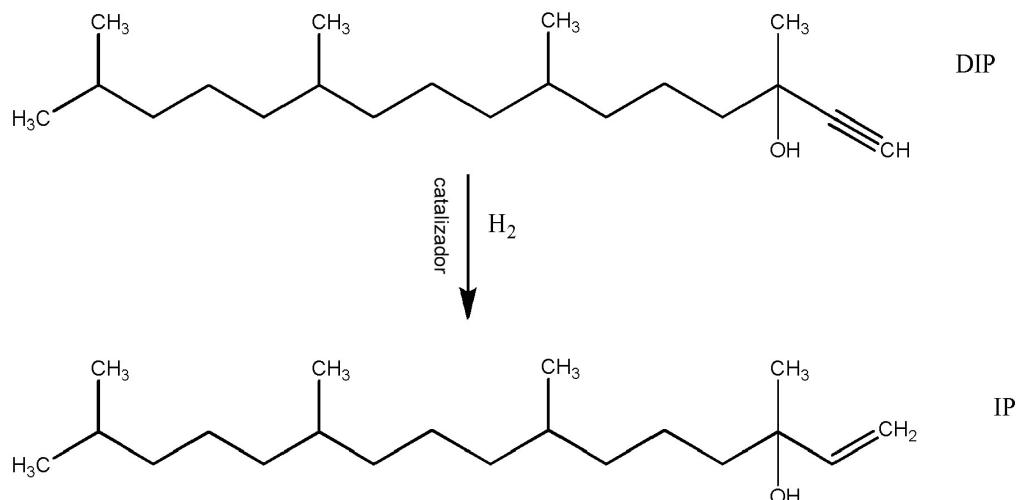
55 Se utilizaron las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 2a. Al final de la reacción (después de aproximadamente 7 - 9 horas), la mezcla de reacción se enfrió en atmósfera inerte y la solución de reacción se intercambió por MBY nuevo (nuevamente 285 g) y se inició de nuevo la hidrogenación.

60 Se llevaron a cabo 11 ciclos. La tabla siguiente muestra los resultados de los ciclos.

Ciclos	Selectividad [%]	Conversión [%]	Rendimiento [%]
1	95,79	99,97	95,8
2	95,28	99,96	95,2
3	95,13	99,89	95,0
4	95,01	99,96	95,0
5	94,82	99,95	94,8
6	94,64	100,0	94,6
7	94,62	99,97	94,6
8	94,47	99,92	94,4
9	94,33	100,0	94,3
10	93,54	99,91	93,5
11	93,43	99,78	93,2

Se puede observar que el nuevo catalizador en polvo mantiene las excelentes propiedades catalíticas incluso después de 11 ciclos (sin tratar el catalizador).

5 **Ejemplo 3a - 3d:** Hidrogenación selectiva de deshidrooisofitol (DIP)



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

Al final de la reacción, la selectividad de la reacción fue del 81,76% y la conversión del 87,15%.

Este ejemplo se repitió 3 veces, dando como resultado los siguientes valores de conversión y selectividad:

15

Ejemplo	Conversión [%]	Selectividad [%]
3b	85,41	86,68
3c	92,19	85,24
3d	99,45	83,84

Se puede observar que el nuevo sistema catalítico en polvo presenta excelentes propiedades como catalizador para hidrogenaciones selectivas.

20 **Ejemplo 3e - 3i:** Hidrogenación selectiva de deshidrooisofitol (DIP) con un modificador básico

A 285 g (0,97 mol) de DIP se añadieron 1,5 g del catalizador del ejemplo 1 y un modificador básico (Tegochrome 22 = 2,2-etylenditiodietanol) con agitación. La reacción se llevó a cabo a 85 °C y 4 bar de presión durante unas 7 horas.

25 Al final de la reacción la selectividad de la reacción fue del 82,02% y la conversión del 87,51%.

Este ejemplo se repitió 4 veces, dando como resultado los siguientes valores de conversión y selectividad:

Ejemplo	Conversión [%]	Selectividad [%]
3f	86,56	87,03
3g	90,88	86,29
3h	94,59	85,48
3i	99,45	83,84

5 **Ejemplo 3k: Hidrogenación selectiva repetida de deshidrooisoritol (DIP) con un modificador básico**

Se utilizaron las mismas condiciones de reacción que en los ejemplos 3e - 3i.

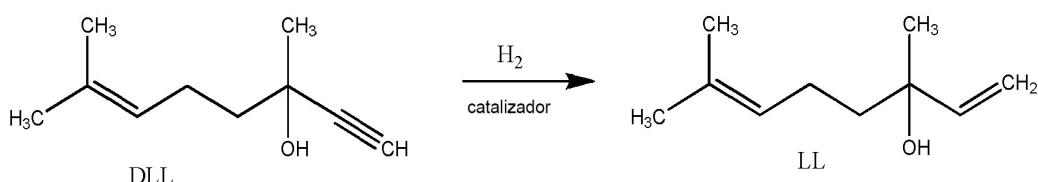
10 Al final de la reacción (después de aproximadamente 2,5 - 3 horas), la mezcla de reacción se enfrió en atmósfera inerte y la solución de reacción se intercambió por DIP nuevo (nuevamente 285 g) y se inició de nuevo la hidrogenación.

Se llevaron a cabo 5 ciclos. La tabla siguiente muestra los resultados de los ciclos.

Ciclos	Selectividad [%]	Conversión [%]	Rendimiento [%]
1	82,46	99,82	82,30
2	81,65	99,65	81,40
3	81,57	99,15	80,90
4	81,20	99,39	80,70
5	82,36	98,38	81,00

15 Se puede observar que el nuevo sistema catalítico en polvo mantiene las excelentes propiedades catalíticas incluso después de 5 ciclos (sin tratar el catalizador).

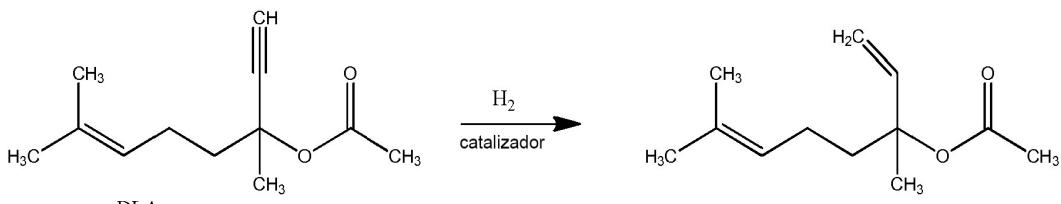
20 **Ejemplo 4: Hidrogenación selectiva de deshidrolinalool (DLL).**



25 A 285 g (1,87 mol) de DLL se añadieron 1,5 g del catalizador del ejemplo 1 con agitación. La reacción se llevó a cabo a 55 °C y 4 bar de presión durante aproximadamente 6 horas.

Al final de la reacción la selectividad de la reacción fue del 92,08% y la conversión del 99,38%.

30 **Ejemplo 5: Hidrogenación selectiva de acetato de deshidrolinalilo (DLA)**

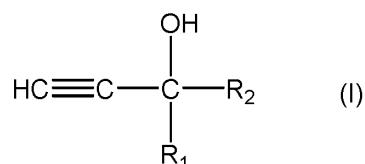


35 A 285 g (1,45 mol) de DLA se añadieron 1,5 g del catalizador del ejemplo 1 con agitación. La reacción se llevó a cabo a 40 °C y 4 bar de presión durante unas 7 horas.

Al final de la reacción, la selectividad de la reacción fue del 88,22% y la conversión del 94,98%.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un sistema catalítico en polvo que comprende
- 5 un soporte de aleación metálica que comprende
- (i) del 55% en peso al 80% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Co, y
- 10 (ii) del 20% en peso al 40% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Cr, y
- 10 (iii) del 2% en peso al 10% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Mo, y
- 15 en el que dicha aleación metálica está recubierta por una capa de óxido metálico, que es una mezcla de ZnO y Al₂O₃ en una relación de 2:1 a 1:2, e impregnada con nanopartículas de Pd, en la que las nanopartículas de Pd presentan un tamaño de partícula promedio de entre 0,5 y 20 nm (el tamaño se mide mediante procedimientos de dispersión de luz) en la hidrogenación catalítica selectiva de
- 20 un compuesto de fórmula (I)



20 ,

en la que

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

25 R₂ es alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, en el que la cadena de C puede estar sustituida.

- 30 2. Uso según la reivindicación 1, en el que la aleación metálica comprende otros metales.

- 30 3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la aleación metálica comprende carbono.

- 35 4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la aleación metálica comprende

35 del 55% en peso al 70% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Co, y

35 del 20% en peso al 35% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Cr, y

40 del 4% en peso al 10% en peso, con respecto al peso total de la aleación metálica, de Mo.

40 5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende entre el 0,1% en peso y el 50% en peso, con respecto al peso total del catalizador, de la capa de óxido metálico no ácido.

45 6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el óxido metálico es una mezcla de ZnO y Al₂O₃ en una relación de, preferentemente, 1:1.

- 45 7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador comprende entre el 0,001% en peso y el 5% en peso, con respecto al peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd.