



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 741**

51 Int. Cl.:

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C07C 29/154 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04703950 .8**

86 Fecha de presentación : **21.01.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1737569**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54

Título: **Catalizadores sin cromo de Cu metálico y al menos un segundo metal.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73

Titular/es: **Avantium International B.V.**
Zekeringstraat 29
1014 BV Amsterdam, NL
Universiti Malaya

72

Inventor/es: **Sijpkens, André, Harmen;**
Van der Puil, Nelleke;
Van den Brink, Peter, John;
De Keijzer, Adrianus, H.J.F. y
Abdul Hamid, Sharifah, Bee

74

Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 300 741 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).

ES 2 300 741 T3

DESCRIPCIÓN

Catalizadores sin cromo de Cu metálico y al menos un segundo metal.

5 La presente invención se refiere a un método para la preparación de un catalizador sin cromo que comprende Cu y al menos un segundo metal en forma metálica o de óxido, un catalizador que se puede obtener por dicho método y el uso de dicho catalizador para la hidrogenación de ácidos grasos y ésteres grasos en alcoholes grasos y otros ésteres o diésteres en sus alcoholes correspondientes.

10 Los catalizadores que contienen cobre son catalizadores bien conocidos para la hidrogenación/hidrogenólisis de ácidos grasos y ésteres grasos en alcoholes grasos. Los alcoholes grasos se usan como intermedios para la producción de tensioactivos, jabones y aceites básicos, y aditivos para lubricantes. El aceite de palma y el aceite de palmiste, por ejemplo, se usan habitualmente como materiales de partida para la producción de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈.

15 Sin embargo, se requieren condiciones rigurosas para la producción de alcoholes alifáticos superiores. En procesos industrialmente disponibles, la hidrogenación se realiza a temperaturas de 200-300°C, presiones de 200-300 bar y elevadas proporciones H₂/sustrato habitualmente en presencia de un catalizador de cobre y cromo.

20 Los catalizadores de Cu-Cr actualmente son los catalizadores comercialmente más idóneos empleados para este proceso. Estos catalizadores tienen actividad de hidrogenación adecuada y resistencia adecuada a los ácidos grasos en la mezcla de reacción. Sin embargo, estos catalizadores tienen un inconveniente principal: como todos los catalizadores pierden su actividad con el tiempo, y como los compuestos de cromo son tóxicos, tienen que manipularse prudentemente, y se requiere mucho trabajo y costes para tratar/recuperar el catalizador perdido. Además, como muchos intermedios químicos derivados del aceite de palma tienen una aplicación final en productos domésticos (jabones, 25 detergentes, cosméticos, etc.), la contaminación con cromo del chorro de producto tendría que controlarse.

30 En la técnica, existe la necesidad de catalizadores de Cu sin cromo para la hidrogenación/hidrogenólisis de ácidos grasos y ésteres grasos, que no sean tóxicos, y que sean capaces de funcionar en condiciones rigurosas, es decir, elevadas temperaturas, presiones y/o proporciones H₂/sustrato o, como alternativa, sean capaces de realizar la hidrogenación/hidrogenólisis con conversión, selectividad y rendimientos comparables en circunstancias más suaves.

35 Se han desarrollado varios catalizadores de Cu sin cromo en la técnica, por ejemplo, catalizadores de Cu-Zn (véanse, por ejemplo, los documentos US 5.475.159 y US 5.157.168), catalizadores de Cu-Fe (véanse, por ejemplo, los documentos US 4.278.567 y US 5.763.353) y catalizadores que contienen solamente Cu como metal activo (véanse, por ejemplo, los documentos US 5.403.962 y WO 97/34694). Generalmente, estos catalizadores de Cu sin cromo se han preparado por co-precipitación de los componentes metálicos del catalizador, es decir, la preparación de una solución que contiene las sales metálicas, opcionalmente combinada con una solución de un precursor metálico de 40 vehículo inerte tal como, por ejemplo, sales de Al, o con óxidos metálicos de vehículo inertes de Al o Si, y la reacción de la solución resultante o suspensión con una solución acuosa alcalina para obtener un precipitado de una mezcla de hidróxidos u óxidos metálicos, después de que el precipitado se haya lavado y secado, seguido de calcinación.

45 Por consiguiente, estos catalizadores de Cu sin cromo tienen la ventaja de que no comprenden sustancias de Cr tóxicas. Generalmente, sin embargo, los catalizadores de Cu sin cromo obtenidos en la técnica hasta ahora se resienten en la actividad o selectividad en comparación con catalizadores de Cu-Cr, su resistencia a ácidos es baja, o no son capaces de soportar las duras condiciones de reacción de hidrogenación. Se cree que la co-precipitación tiene el inconveniente de que los diferentes metales precipitan a diferentes valores de pH de modo que al menos parte de los metales no se entremezclará a un nivel atómico, para provocar la formación de distintos grupos metálicos en la superficie del catalizador.

50 Se describe un método de preparación alternativo para catalizadores de Cu sin cromo en el documento US 5.759.947. Dicho método comprende la preparación de una solución que contiene las sales metálicas anteriores, a la que se añade el agente complejante ácido cítrico, seguido de impregnación de un soporte esférico con la misma.

55 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que después de la impregnación con una solución que comprende iones de un agente complejante, teniendo dicha solución un pH por encima de 5, se obtuvieron catalizadores que tienen una actividad o selectividad mejorada, o actividad, selectividad y rendimiento relativamente altos a bajas temperaturas y presiones en comparación con los catalizadores conocidos en la técnica.

60 Por lo tanto, un objeto de la presente invención fue preparar nuevos catalizadores de Cu sin cromo que tuvieran actividad o selectividad mejorada, o preferiblemente combinaciones de los mismos. También fue un objeto de la presente invención preparar catalizadores que fueran capaces de catalizar la hidrogenación en condiciones más suaves en comparación con los catalizadores de Cu-Cr convencionales.

65 Por tanto, la invención se refiere a un nuevo método para la preparación de un catalizador sin cromo que comprende Cu y al menos un segundo metal en forma metálica o de óxido, que comprende las etapas de:

a) preparar una solución final que comprende iones Cu y de al menos un segundo metal, comprendiendo adicionalmente dicha solución final iones de un agente complejante orgánico y teniendo un pH por encima de 5;

ES 2 300 741 T3

b) poner en contacto dicha solución final con un vehículo inerte para formar una combinación de solución final/vehículo;

c) opcionalmente, secar la combinación de solución final/vehículo;

d) calcinar la combinación de solución final/vehículo obtenida en la etapa c) o d) para producir Cu y el al menos un segundo metal en forma de óxido; y

e) reducir al menos parte del Cu en óxido obtenido de este modo sobre el vehículo.

Se descubrió que los catalizadores de Cu sin cromo obtenidos de este modo mostraban actividad y selectividad prometedoras, particularmente en la hidrogenación de ésteres grasos y ácidos grasos.

Sin el deseo de limitarse por la teoría, se cree que el pH de la solución final es importante para el mantenimiento de todos los metales presentes en una solución uniforme de modo que los metales se entremezclen completamente a un nivel atómico y no se formen grupos de metales distintos en la superficie del catalizador.

Como se usa en este documento, con la expresión “al menos un segundo metal” se entiende que además de Cu se proporciona al menos un segundo metal en el catalizador; sin embargo, también es posible que el catalizador comprenda dos, tres, cuatro, etc. diferentes metales además del Cu. Preferiblemente, el al menos un segundo metal se elige entre metales del grupo IB, el grupo IIB, y el grupo VIII y puede comprender Zn, Fe, Ni y Co. El al menos un segundo metal se elige preferiblemente entre Fe y Zn.

En la etapa a), se prepara una solución final que comprende iones Cu y el al menos un segundo metal, comprendiendo adicionalmente dicha solución final iones de un agente complejante y teniendo un pH por encima de 5.

Los iones del agente complejante, en este documento también mencionado como “iones complejantes”, puede ser iones de cualquier agente complejante orgánico, tal como iones citrato, iones lactato, EDTA, etc. Se prefiere, sin embargo, que dichos iones complejantes sean iones citrato proporcionados, por ejemplo, como ácido cítrico o en forma de una sal.

Dicha solución final puede prepararse por disolución de una o más sales de Cu y de una o más sales del al menos un segundo metal en un único recipiente, seguido de la adición del agente complejante, por ejemplo en forma de ácido cítrico, a dicho recipiente y opcionalmente, si se requiere, el ajuste del pH a un pH por encima de 5.

También es posible que tanto los iones metálicos como los iones del agente complejante se proporcionen en la solución en forma de una única sal. Por ejemplo, puede usarse citrato de Cu para proporcionar los iones Cu requeridos así como los iones citrato requeridos. Por consiguiente, el segundo metal también puede proporcionarse en forma, por ejemplo, de una sal citrato. En este aspecto debe observarse que además de dicha sal que comprende tanto el metal como el agente complejante, los iones metálicos y/o los iones del agente complejante pueden proporcionarse adicionalmente, si es necesario, por la adición de otras sales metálicas adicionales, o en forma de ácido cítrico, respectivamente.

Como alternativa, dicha solución final puede prepararse combinando soluciones de sales metálicas, tales como, por ejemplo, una solución de una o más sales de Cu, por ejemplo nitrato de Cu, y una solución de una o más de una sal del al menos un segundo metal, por ejemplo nitrato de Fe. Las diferentes soluciones de sal metálica pueden comprender más de un metal. En caso de presencia de más de un segundo metal, los iones del segundo metal pueden proporcionarse en diferentes soluciones, que se combinan en una solución del al menos un segundo metal.

El pH de la solución final está por encima de 5. El pH puede ajustarse por la adición de cualquier base, tal como, por ejemplo, NH_4OH , NaOH , KOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o por la disolución de las sales metálicas en cualquier base adecuada. Preferiblemente, se usa NH_4OH para ajustar el pH ya que en contraste con algunas de las bases metálicas, no es dañino para el catalizador y por lo tanto no tendrá que retirarse.

En caso de que se usen sales citrato de los iones metálicos requeridos para preparar la solución final, dichas sales se disuelven preferiblemente en amoníaco concentrado.

En la etapa b), la solución final se pone en contacto con un vehículo inerte para formar una combinación de solución final/vehículo. El contacto de la solución final con el vehículo inerte puede tener lugar poniendo en contacto el vehículo inerte en forma de un polvo seco, poroso con la solución final, o mezclando la solución final con, por ejemplo, el vehículo inerte en forma líquida, tal como en una suspensión o sol. Como alternativa, el vehículo puede proporcionarse en forma de partículas conformadas, porosas tales como productos de extrusión, gránulos, esferas, o cualquier otra forma.

El vehículo inerte puede ser cualquier vehículo convencional, tal como, por ejemplo, tierra de diatomeas, alúmina, gel de sílice, magnesia, sílice-magnesia, calcia, zirconia, titania, zeolita, y sílice-alúmina. El vehículo puede proporcionarse en forma de un polvo seco o en forma de una suspensión (acuosa) coloidal, también llamada pasta, tal como, por ejemplo, sol de sílice. El vehículo puede proporcionarse en forma de una mezcla de diferentes polvos, o en for-

ma de una suspensión, que comprende opcionalmente diferentes polvos porosos o partículas conformadas porosas y suspensiones coloidales.

Opcionalmente, la etapa de contacto b) está seguida de una etapa de secado c), realizándose preferiblemente dicha etapa de secado a una temperatura en el intervalo de 80 a 140°C. El secado de la combinación de solución final/vehículo puede realizarse por cualquier método de secado convencional conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, secado amorfo, secado por pulverización, etc. Estos métodos de secado son bien conocidos y muy adecuados en un entorno industrial. Después de secar la combinación de solución final/vehículo, los metales precipitarán para formar especies mixtas a un nivel atómico, microscópico. De este modo, se preparan catalizadores que comprenden una diversidad de especies metálicas mezcladas a nivel atómico en un intervalo de proporciones atómicas.

Posteriormente, en la etapa d), la combinación de solución final/vehículo se calcina en aire para retirar por quemado los residuos orgánicos e inorgánicos de las sales precursoras, y para convertir los precursores metálicos en sus óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos respectivos. La etapa de calcinación también puede emplearse inmediatamente sobre la combinación de solución final/vehículo de la etapa b), omitiendo de este modo la etapa c), ya que el secado tendrá lugar pronto durante la calcinación. Sin embargo, se prefiere una etapa de secado intermedia c). La calcinación se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 300-900°C, más preferiblemente de 400-600°C, mucho más preferiblemente de 400-500°C, preferiblemente en una atmósfera en la que está presente oxígeno para producir a catalizador precursor de Cu. Los catalizadores obtenidos de este modo tienen actividad o selectividad mejoradas o una combinación de las mismas.

En las reacciones de hidrogenación en las que el catalizador se emplea finalmente, el catalizador se usa en la forma al menos parcialmente reducida, es decir, que comprende al menos parte del Cu y el al menos un segundo metal en forma metálica. La reducción (parcial) de Cu es bien conocida en la técnica y como tal, cualquier especialista en la técnica será capaz de reducir el catalizador precursor de Cu. Puede emplearse cualquier método para la reducción del catalizador precursor de Cu, que incluye, por ejemplo, cualquier método de reducción en fase gaseosa y reducción en fase líquida realizada en un disolvente tal como, por ejemplo, hidrocarburos, incluyendo parafina líquida, dioxano, alcoholes alifáticos y ésteres grasos. Por ejemplo, en caso de que la reducción se realice en gas hidrógeno, se realiza preferiblemente hasta que no se observe la formación de agua o absorción de hidrógeno. Agentes reductores alternativos comprenden monóxido de carbono, amoníaco, hidrazina, formaldehído, etileno y alcoholes inferiores tales como metanol. Cuando la reducción se realiza en un disolvente en presencia de gas hidrógeno, se realiza preferiblemente hasta que no se observa absorción de gas hidrógeno a temperaturas de 150-350°C. La etapa de reducción e) también puede realizarse *in situ* en el reactor de hidrogenación.

Es posible que también uno o más del al menos un segundo metal presente esté (parcialmente) reducido; sin embargo, para la acción catalítica es generalmente suficiente que el Cu esté al menos parcialmente reducido. Por ejemplo, en el caso de un catalizador de Cu-Fe sobre sílice se sabe que el Fe puede formar ferrosilicato que no puede reducirse en especies metálicas. Por tanto, después de la reducción, la especie catalítica puede ser un Cu (parcialmente) reducido, opcionalmente en combinación con Fe (parcialmente) reducido sobre un soporte de ferrosilicato.

En una realización preferida, la etapa a) comprende la etapa de preparar dicha solución final combinando al menos una primera solución que comprende iones Cu con al menos una segunda solución que comprende iones de al menos un segundo metal. Por tanto, el pH de las soluciones puede controlarse por separado y puede evitarse la precipitación de los metales. Se prefiere que las dichas primera y segunda soluciones sean compatibles. Con "compatible" como se usa en este documento, se entiende que no sucede precipitación de metales diferentes durante la combinación de la primera y segunda soluciones. Dicha primera solución puede prepararse a partir de cualquier sal de Cu, y un agente complejante, tal como, por ejemplo ácido cítrico, y el ajuste del pH hasta por encima de 5, o como alternativa puede prepararse por disolución de la sal de Cu y el agente complejante, preferiblemente en una solución básica tal como amoníaco y, si se requiere, el ajuste del pH hasta por encima de 5. Asimismo, dicha segunda solución puede prepararse a partir de cualquier sal del al menos un segundo metal, seguido de la adición de agente complejante, tal como, por ejemplo, ácido cítrico, y el ajuste del pH hasta por encima de 5, o como alternativa puede prepararse por disolución de la sal del al menos un segundo metal y el agente complejante, preferiblemente en una solución básica tal como amoníaco y, si se requiere, el ajuste del pH hasta por encima de 5. Cualquier primera solución, independientemente del método de preparación de la misma, puede combinarse con cualquier segunda solución, independientemente del método de preparación de la misma, para obtener la solución final, siempre que la primera y segunda soluciones sean compatibles. En caso de que se use citrato metálico para preparar las soluciones, se prefiere que éstas se disuelvan en amoníaco.

Preferiblemente, la primera solución y la segunda solución comprenden ambas iones del agente complejante en una concentración similar, y por tanto son en este sentido compatibles. Con "una concentración similar" como se usa en este documento, se entiende que la concentración difiere como mucho en un factor de 2, preferiblemente como mucho en un factor de 1,6, más preferiblemente como mucho en un factor de 1,3.

Además, se prefiere que tanto la primera como la segunda solución tengan un pH por encima de 5, de modo que pueda evitarse la precipitación del Cu o el al menos un segundo metal debido a diferencias de pH. Es mucho más preferido que la primera y segunda soluciones tengan un pH similar. Con "un pH similar" como se usa en este documento, se entiende que la diferencia de pH entre la primera y segunda soluciones es como mucho de 1,5, preferiblemente como mucho de 1,0, más preferiblemente como mucho de 0,5.

ES 2 300 741 T3

En una realización, dicho catalizador sin cromo comprende adicionalmente al menos un tercer metal, eligiéndose dicho tercer metal entre Pd, Pt, Ru y Rh. El al menos un tercer metal puede considerarse como un metal promotor.

Dicho tercer metal puede añadirse a la solución final, o a la primera y segunda soluciones anteriores. Además, puede proporcionarse un tercer metal en una tercera solución, que preferiblemente es compatible con la primera y segunda soluciones anteriores, preferiblemente ambas con respecto al pH y la concentración de iones del agente complejante. Por tanto, se prefiere que la tercera solución comprenda iones del agente complejante en una concentración similar que la primera y la segunda soluciones. Además, se prefiere que la tercera solución tenga un pH por encima de 5, y preferiblemente un pH que sea similar al pH de la primera y segunda soluciones.

Sin embargo, también es posible que la combinación calcinada de solución final/vehículo de la etapa d) se impregne con una solución que comprenda el al menos un tercer metal, seguido de otra ronda de calcinación. Esto es particularmente adecuado para la incorporación de los metales nobles promotores.

Se prefiere que el pH de la solución final esté por encima de 6, ya que se descubrió que en estas circunstancias se obtuvieron los mejores catalizadores. En caso de que la solución final se prepare a partir de una primera y segunda y opcionalmente una tercera solución, se prefiere que el pH de la primera, segunda y tercera soluciones esté por encima de 6.

Se prefiere que la concentración de iones Cu en la solución final esté en el intervalo de 0,001-0,3 g/ml, más preferiblemente de 0,005-0,15 g/ml. Preferiblemente, la cantidad de iones Cu en la solución final es tal que se obtiene un catalizador que comprende el 1-50% en peso, más preferiblemente el 10-30% en peso, y mucho más preferiblemente el 15-25% en peso de Cu. Se descubrió que se obtuvieron excelentes catalizadores usando dichas cantidades de Cu.

La concentración de iones del agente complejante en la solución final preferiblemente está en el intervalo de 0,001-1,5 g/ml, más preferiblemente de 0,15-0,5 g/ml. Más preferiblemente, la cantidad de iones del agente complejante en la solución final es tal que la proporción molar de metal a agente complejante está en el intervalo de 0,1-5, más preferiblemente de 0,5-2, y mucho más preferiblemente de 0,75-1,25, ya que se descubrió que se obtuvieron los mejores catalizadores con dichas proporciones molares, particularmente con proporciones molares de aproximadamente 1.

En una realización, la concentración del al menos un segundo metal en la solución final está en el intervalo de 0,001-0,3 g/ml, preferiblemente en el intervalo de 0,005-0,15 g/ml. Preferiblemente, la cantidad del al menos un segundo metal en la solución final es tal que se obtiene catalizador con una proporción atómica de Cu a al menos un segundo metal en el intervalo de 0,01-10, más preferiblemente en el intervalo de 0,1-5, y mucho más preferiblemente en el intervalo de 0,3-3,0.

En una realización adicional, la concentración de iones del al menos un tercer metal en la solución final está en el intervalo de 0,0001-0,03 g/ml, preferiblemente en el intervalo de 0,0005-0,015 g/ml. Preferiblemente, la cantidad del al menos un tercer metal es tal que se obtiene catalizador con una proporción atómica del al menos un tercer metal a Cu que está en el intervalo de 0,001-0,05, y más preferiblemente en el intervalo de 0,001-0,01.

En una realización adicional, el método de acuerdo con la presente invención comprende una etapa adicional g) de pulverizar el catalizador obtenido. Dicha pulverización puede ser importante ya que los catalizadores pueden usarse en un reactor discontinuo en fase líquida, que requiere que el catalizador esté en forma de un polvo fino. En este caso, el tamaño de partícula preferido está en el intervalo de 0,1-250 μm , más preferiblemente en el intervalo de 1-100 μm , y mucho más preferiblemente en el intervalo de 5-25 μm . Otra ventaja de pulverizar el catalizador obtenido es que el material catalítico se homogeneiza durante la pulverización del material catalizador. Debe entenderse que el material catalizador obtenido de este modo puede tratarse adicionalmente dando forma al polvo fino obtenido en gránulos, por extrusión, o por cualquier otro medio para dar forma a cuerpos catalizadores más grandes conocido en la técnica. El objeto de dicha conformación es volver al catalizador adecuado para ensayo en otros tipos de reactores, tales como reactores de lecho fijo, o cualquier otro tipo de reactores conocido en la técnica.

En una realización preferida, el al menos un segundo metal se elige entre uno o más de Fe, Zn, Co, Ni, o una combinación de los mismos. Por ejemplo se descubrió que ciertos catalizadores de Cu-Fe obtenidos de acuerdo con la presente invención eran capaces de catalizar la reacción de hidrogenación a presiones inferiores en comparación con catalizadores convencionales. Además, muchos de los catalizadores de Cu-Fe y Cu-Zn de acuerdo con la presente invención funcionaban mejor que catalizadores preparados de forma convencional con respecto a la actividad, selectividad o una combinación de las mismas.

En una realización preferida adicional el al menos un tercer metal se elige entre uno o más de Pd, Ru, Pt, Rh, o una combinación de dos o más de los mismos.

Se prefiere que el vehículo inerte se elija entre alúmina, sílice, sílice-alúmina, titania, magnesia, zirconia, óxido de zinc, o cualquier combinación de los mismos, ya que el uso de estos vehículos en la preparación del catalizador de acuerdo con la presente invención producía catalizadores particularmente buenos. Es más preferido que el vehículo inerte se elija entre sílice, magnesia y zirconia, ya que se descubrió que los mejores resultados se obtenían de este modo.

ES 2 300 741 T3

Preferiblemente, el vehículo inerte está presente en una cantidad del 50-95% en peso, preferiblemente el 50-90% en peso, mucho más preferiblemente el 70-85% en peso, ya que el catalizador obtenido de este modo es altamente estable y presenta una elevada actividad. Además, es ventajosa una concentración relativamente elevada de material de vehículo barato desde un punto de vista económico.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un catalizador sin cromo que comprende Cu y al menos un segundo metal que se puede obtener por cualquier método de la presente invención. Dicho catalizador de Cu muestra actividad y selectividad mejoradas o una combinación de las mismas sobre catalizadores de Cu convencionales. Como alternativa, dicho catalizador puede permitir condiciones de reacción de hidrogenación más suaves.

Se prefiere que dicho catalizador comprenda al menos el 5% en peso de Cu y tenga una proporción atómica de Cu a al menos un segundo metal de 0,1-10.

Además, la presente invención se refiere a un catalizador de Cu-Zn sin cromo soportado sobre sílice, zirconia o magnesia, que comprende el 5-50% en peso, preferiblemente el 10-30% en peso de (Cu + Zn) y que tienen una proporción de Cu a Zn de 0,1-10 at/at, preferiblemente de 0,5-5 at/at, más preferiblemente de 1-4 at/at. Ahora se descubrió desde el primer momento que los catalizadores de Cu-Zn soportados sobre sílice, zirconia o magnesia como vehículos inertes funcionaban mucho mejor con respecto a la actividad y/o selectividad en comparación con catalizadores de Cu-Zn conocidos.

Se prefiere que dicho catalizador de Cu-Zn sin cromo comprenda adicionalmente como al menos un segundo metal, Co o Ni, o una combinación de los mismos. La incorporación de Co o Ni en el catalizador de Cu-Zn sin cromo de acuerdo con la invención demostró ser ventajosa para la actividad y/o selectividad de dicho catalizador.

En una realización adicional, dicho catalizador de Cu-Zn sin cromo comprende adicionalmente al menos un tercer metal elegido entre Rh, Ru, Pd y Pt, o combinaciones de dos o más de los mismos. Se descubrió que la adición del al menos un tercer metal a menudo mejoraba la actividad y/o selectividad de los catalizadores de Cu-Zn sin cromo.

Los mejores resultados se obtuvieron con un catalizador de Cu-Zn sin cromo como se ha descrito anteriormente que tiene una proporción de (Cu + Zn) a al menos un tercer metal de 0,0001-0,5 at/at, preferiblemente de 0,001-0,01 at/at.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un catalizador de Cu-Fe sin cromo soportado sobre sílice, zirconia, o magnesia, que comprende el 5-50% en peso, preferiblemente el 10-30% en peso de (Cu + Fe) y que tiene una proporción de Cu a Fe de 0,1-10 at/at, preferiblemente de 0,5-5 at/at, más preferiblemente de 1-4 at/at. Ahora se descubrió desde el primer momento que los catalizadores de Cu-Fe soportados sobre sílice, zirconia o magnesia como vehículos inertes funcionaban mucho mejor con respecto a la actividad y/o selectividad en comparación con catalizadores de Cu-Fe conocidos.

Preferiblemente, dicho catalizador de Cu-Fe sin cromo de acuerdo con la presente invención comprende adicionalmente como al menos un segundo metal, Co o Ni, o una combinación de los mismos, ya que la adición de estos metales mejoraba adicionalmente la actividad y/o selectividad.

En una realización adicional, dicho catalizador de Cu-Fe sin cromo de acuerdo con la presente invención comprende adicionalmente al menos un tercer metal elegido entre Rh, Ru, Pd y Pt, o una combinación de dos o más de los mismos. Se descubrió que la adición del al menos un tercer metal, siendo dicho tercer metal un metal promotor, generalmente mejoraba la actividad y/o selectividad de los catalizadores de Cu-Fe sin cromo.

Preferiblemente, el catalizador de Cu-Fe sin cromo tiene una proporción de (Cu + Fe) a al menos un tercer metal de 0,0001-0,5 at/at, preferiblemente de 0,001-0,01 at/at, ya que de este modo se obtuvieron los mejores resultados para la actividad y/o selectividad.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de un catalizador sin cromo de acuerdo con la presente invención para la hidrogenación de ácidos grasos, ésteres grasos, ésteres y diésteres en alcoholes grasos, alcoholes y dialcoholes, respectivamente. Los ejemplos no limitantes de dichos ácidos grasos y ésteres grasos incluyen ácido graso lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene uno o más carbonos, ésteres de alcoholes con los anteriores ácidos grasos, tales como, por ejemplo, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido adípico, y ácido sebácico. Los ejemplos no limitantes de ésteres grasos incluyen éster caproico, éster caprílico, éster cáprico, éster láurico, éster mirístico, éster palmítico, éster esteárico, éster isoesteárico, éster oleico, éster adípico, y éster sebácico.

Los ácidos grasos o ésteres grasos descritos anteriormente pueden hidrogenarse usando cualquier método de reacción, tal como, por ejemplo, un método de reacción en suspensión, un método de reacción de lecho fijo o un método de reacción de lecho fluido. Puede usarse un disolvente para la reacción, pero en vista de la productividad, la reacción se realiza preferiblemente en ausencia de un disolvente. Si se usa un disolvente, se selecciona un disolvente que no ejerza un efecto adverso sobre la reacción tal como alcohol, dioxano e hidrocarburo. Las temperaturas de reacción generalmente están en el intervalo de 100-300°C; las presiones de reacción generalmente en el intervalo de 100-300 bar.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente en los siguientes ejemplos, que de ningún modo se pretende que limiten el alcance de la presente invención.

5

Ejemplo 1

Preparación de un catalizador de Cu-Fe sobre sílice

Se preparó una primera solución disolviendo 50,0 g de nitrato de cobre trihidrato (Sigma-Aldrich) y 43,5 g de ácido cítrico monohidrato (Sigma-Aldrich) en aproximadamente 150 g de agua. La solución tenía un pH de aproximadamente 0,5, que se aumentó hasta pH 7 añadiendo pequeñas cantidades de amoníaco al 30% (Sigma-Aldrich). Cuando la solución había alcanzado pH 7, se añadió agua para obtener 250 ml de solución. Se preparó una segunda solución de un modo similar usando 50,0 g de nitrato de hierro nonahidrato (Sigma-Aldrich) y 26,0 g de ácido cítrico monohidrato. A una muestra de 1 g de sílice (Aerosil 300, Degussa) se añadieron 3,97 ml de la solución de Cu y 2,21 ml de la solución de Fe, después de lo cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. Finalmente, se picó el catalizador precursor hasta un polvo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Fe por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Fe de 3:1.

20

Ejemplo comparativo 1A

Preparación de un catalizador de Cu-Fe sobre sílice

Se preparó una primera solución disolviendo 50,0 g de nitrato de cobre trihidrato en agua para obtener 250 ml de solución. Se preparó una segunda solución disolviendo 50,0 g de nitrato de hierro nonahidrato en agua para obtener 250 ml de solución. Se mezclaron alícuotas de 3,97 ml de la solución de Cu y 2,21 ml de la segunda solución y se diluyeron con agua para obtener 25 ml de una tercera solución. A esta solución se le añadió 1 g de polvo de sílice (Aerosil 300). En agitación, se añadió una solución de amoníaco (2 mol/l) a la suspensión obtenida de este modo a una velocidad de 0,2 ml/min. Después de alcanzar un pH de 9, se había formado un precipitado, que se lavó con agua. Después de secar (2 h a 120°C) y calcinación (2 h a 450°C) se obtuvo un catalizador precursor con una composición de 20 g de Cu-Fe por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Fe de 3:1.

35

Ejemplo comparativo 1B

Preparación de un catalizador de Cu-Fe sobre sílice

Se preparó un catalizador del mismo modo que se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 1A, excepto que se usó una solución de amoníaco 0,2 M para la reacción de precipitación.

40

Ejemplo comparativo 2

Preparación de un catalizador de Cu-Cr-Ba-Mn-Si (Ejemplo 1 del documento US 5.124.491, Henkel, 1992)

Se preparó una primera solución disolviendo 48,25 g de CrO₃ en 265 g de agua, que se calentó a 60°C. Después, se añadieron 97 g de amoníaco al 28-30%. La adición de amoníaco cambió el color de la solución de naranja a naranja claro-marrón, y el pH aumentó de <1 a 7,9. Se preparó una segunda solución disolviendo 2,50 g de nitrato de Ba, 102,84 g de nitrato de Cu, y 8,67 g de nitrato de Mn en 265 g de agua. Se obtuvo una solución azul transparente, que se calentó a 60°C. A esta solución se añadieron 1,83 g de un sol de sílice al 40% (Ludox AS-40, Sigma-Aldrich). La segunda solución se añadió a la solución de Cr a través de un embudo en aproximadamente 20 minutos, después de lo cual la solución de Cr se volvió verde oscura. Después de añadir toda la solución, la solución de Cr-Cu-Mn-Ba permaneció verde oscura, y el pH era 7. Después de enfriar la solución, se hubo formado un precipitado marrón. La solución + precipitado se vertió sobre un filtro (vidrio, P2) para separar la solución verde oscura del precipitado. El precipitado se lavó seis veces con 250 ml de agua. Después del último lavado, el precipitado se transfirió a una placa, se secó y se calcinó (calentar hasta 105°C (2°C/min.), calentar a 105°C (12 h), calentar a 500°C (2°C/min.), calentar a 500°C (2 h), enfriar). Se obtuvo un catalizador precursor marrón oscuro con una composición del 38,5% de Cu, el 28,3% de Cr, el 4,6% de Ba, el 3,5% de Mn, el 0,8% de Si.

60

Ejemplo 2A

Preparación de un catalizador de Cu-Zn sobre magnesia

Se preparó una primera solución disolviendo 49,1 g de citrato de cobre (Pfaltz y Bauer) en 104,2 g de amoníaco al 30%. Se preparó una segunda solución disolviendo 50,4 g de citrato de zinc dihidrato (Sigma-Aldrich) en 102,8 g de amoníaco al 30%. A una muestra de 1 g de magnesia (E-10, DSP) se añadió 1,00 ml de la solución de Cu y 1,87 ml de la solución de Zn, después de lo cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. Finalmente, se picó el catalizador precursor hasta un polvo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn de 1:1.

ES 2 300 741 T3

Ejemplo 2B

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Co sobre magnesia

5 Se prepararon soluciones de cobre y citrato de zinc como en el Ejemplo 2A. Se preparó una tercera solución disolviendo 10,5 g de citrato de cobalto (STREM) en 104,1 g de amoníaco al 30%. A una muestra de 1 g de magnesia (E-10, DSP) se añadieron 1,51 ml de la solución de Cu, 0,63 ml de la solución de Zn, y 0,135 ml de la solución de Co, después de lo cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. Finalmente, se picó el catalizador precursor hasta un polvo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Co por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Co de 3:1:0,04.

Ejemplo 2C

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Co sobre magnesia

15 Se prepararon soluciones de nitratos cobre, zinc, y cobalto, con cantidades equimolares de ácido cítrico, y su pH se ajustó a pH 7 con amoníaco al 30%, como se ha descrito en el Ejemplo 1. A una muestra de 1 g de magnesia (E-10, DSP) se añadieron 3,75 ml de la solución de Cu, 1,52 ml de la solución de Zn, y 0,121 ml de la solución de Co, después de lo cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. Finalmente, se picó el catalizador precursor hasta un polvo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Co por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Co de 3:1:0,04.

Ejemplo 3

Preparación de un catalizador de Cu-Zn sobre zirconia

25 Se prepararon soluciones de citrato de cobre y citrato de zinc como en el Ejemplo 2. A una muestra de 1 g de polvo de zirconia (NNC100, Daiichi) se añadieron 1,52 ml de la solución de Cu, 0,94 ml de la solución de Zn, después de lo cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. Finalmente, se picó el catalizador precursor hasta un polvo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn por 100 g de catalizador con una proporción de Cu a Zn de 3:1.

Ejemplo 4

Preparación de un catalizador de Cu-Fe-Co sobre titanía

35 Se preparó una solución de citrato de cobre como en el Ejemplo 2. Se preparó una segunda solución disolviendo 50,3 g de citrato de hierro dihidrato (Sigma-Aldrich) en 102,3 g de amoníaco al 30%. Se preparó una tercera solución disolviendo 10,5 g de citrato de cobalto (STREM) en 104,1 g de amoníaco al 30%. A una muestra de 1 g de polvo de titanía (P25, Degussa) se añadieron 1,51 ml de la solución de Cu, 0,94 ml de la solución de Zn, y 0,142 ml de la solución de Co, después de lo cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. Finalmente, se picó el catalizador precursor hasta un polvo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Fe-Co por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Fe a Co de 3:1:0,4.

Ejemplo 5A

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Ni sobre magnesia

50 Se prepararon soluciones de citrato de cobre y citrato de zinc como en el Ejemplo 2. Se preparó una tercera solución disolviendo 10,1 g de citrato de níquel (Alfa Aesar) en 108,1 g de amoníaco al 30%. A una muestra de 1 g de magnesia (E-10, DSP) se añadieron 1,51 ml de la solución de Cu, 0,63 ml de la solución de Zn, y 0,11 ml de la solución de Ni, después de los cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. Finalmente, se picó el catalizador precursor hasta un polvo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Ni por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Ni de 3:1:0,4.

Ejemplo 5B

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Ni sobre zirconia

60 Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 5A, excepto en que se usó zirconia como vehículo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Ni por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Ni de 3:1:0,4.

65

ES 2 300 741 T3

Ejemplo 6

Preparación de un catalizador de Cu-Fe-Ni sobre sílice

5 Se prepararon soluciones de nitratos cobre, hierro, y níquel, con cantidades equimolares de ácido cítrico, y su pH se ajustó a pH 7 con amoníaco al 30%, como se ha descrito en el Ejemplo 1. Estas soluciones se mezclaron en cantidades para obtener una solución de Cu-Fe-Ni de la que 1,1 ml se impregnó sobre 1 g de sílice (Grace Davison, Davicat® SI 1351) para obtener una composición de catalizador final del 10,3% en peso de carga de metal total, con una proporción atómica de Cu a Fe de 3:1, y 0,1% at/at de Ni con relación a Cu y Fe. El soporte impregnado se homogeneizó y el catalizador precursor obtenido de este modo se secó a 120°C durante 2 h y se calcinó a 450°C durante 2 h en aire.

Ejemplo 7

Preparación de un catalizador de Cu-Zn sobre sílice

15 Se prepararon soluciones (0,3 g sal/ml de solución) de nitratos de cobre y zinc, con cantidades equimolares de ácido cítrico, y su pH se ajustó a pH 7 con amoníaco al 30%, como se ha descrito en el Ejemplo 1. Las soluciones se mezclaron en cantidades para obtener una solución de Cu-Zn de la que 2,5 ml se impregnaron sobre 1 g de sílice (PQ, CS 2050) para obtener una composición de catalizador final del 27,8% en peso de carga de metal total, con una proporción atómica de Cu a Zn de 3:1. El soporte impregnado se homogeneizó y el catalizador precursor obtenido de este modo se secó a 120°C durante 2 h y se calcinó a 450°C durante 2 h en aire. Para obtener la carga de metales del 27,8% en peso, el soporte se impregnó dos veces, con una etapa de secado/calcinación entre ellas.

Ejemplo 8

25 *Preparación de un catalizador de Cu-Zn sobre sílice*

Se prepararon soluciones de citrato de cobre y citrato de zinc como en el Ejemplo 2. A una muestra de 1 g de sílice (Aerosil 300) se añadieron 1,52 ml de la solución de Cu, y 0,64 ml de la solución de Zn, después de lo cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. El catalizador precursor se picó hasta un polvo. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn de 3:1.

Ejemplo 8A

35 *Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Rh sobre sílice*

Se preparó un catalizador de Cu-Zn precursor equivalente al Ejemplo 8. Se preparó una tercera solución disolviendo 0,1 g de una solución de nitrato de rodio (14,7% Rh, Chempur) en 10 ml de agua. El catalizador de Cu-Zn sobre sílice precursor se impregnó con una solución de 0,292 ml de la solución de Rh y suficiente agua adicional para alcanzar la humedad incipiente. El polvo húmedo se secó a 120°C durante 2 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Rh por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Rh de 3:1:0,004.

Ejemplo 8B

45 *Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Ru sobre sílice*

Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8A, excepto en que el polvo de catalizador precursor se impregnó con una solución de nitrosil rutenio (13,0% Ru, Chempur). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Ru por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Ru de 3:1:0,004.

Ejemplo 8C

55 *Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Pd sobre sílice*

Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8A, excepto en que el polvo de catalizador precursor se impregnó con una solución de nitrato de paladio (40,5% Pd, Chempur). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Pd por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Pd de 3:1:0,004.

Ejemplo 8D

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Pt sobre sílice

65 Se prepararon soluciones (0,5 g sal/ml de solución) de nitratos de cobre y zinc, con cantidades equimolares de ácido cítrico, y su pH se ajustó a pH 7 con amoníaco al 30%, como se ha descrito en el Ejemplo 1. A una muestra de 1 g de sílice (Aerosil 300, Degussa) se añadieron 3,77 ml de la solución de Cu y 1,55 ml de la solución de Zn, después de lo cual se agitó la suspensión durante cinco minutos. La suspensión después se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. El catalizador precursor se picó hasta un polvo. Se preparó una tercera solución disolviendo 0,1

ES 2 300 741 T3

g de una solución de nitrato de platino (58,2% Pt, Chempur) en 10 ml de agua. El catalizador de Cu-Zn sobre sílice precursor se impregnó con 0,139 ml de solución de Pt y suficiente agua adicional para alcanzar humedad incipiente. El polvo húmedo se secó a 120°C durante 2 h y se calcinó a 450°C durante 2 h. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Pt por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Pt de 3:1:0,004.

5

Ejemplo 9

Preparación de un catalizador de Cu-Zn sobre zirconia

10 Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8. En lugar de sílice, se usó polvo de zirconia (NNC100, Daiichi). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn de 1:1.

Ejemplo 9A

15

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Rh sobre zirconia

20 Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8A. En lugar de sílice, se usó polvo de zirconia (NNC100, Daiichi). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Rh por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Rh de 1:1:0,004.

Ejemplo 9B

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Ru sobre zirconia

25

Se preparó un catalizador de Cu-Zn precursor análogo al Ejemplo 8D. En lugar de sílice, se usó polvo de zirconia (NNC100, Daiichi). El Ru se añadió análogo al Ejemplo 8B. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Ru por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Ru de 3:1:0,004.

30 Ejemplo 9C

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Pd sobre zirconia

35 Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8C. En lugar de sílice, se usó polvo de zirconia (NNC100, Daiichi). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Pd por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Pd de 1:1:0,004.

Ejemplo 9D

40 *Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Pt sobre zirconia*

Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8D. En lugar de sílice, se usó polvo de zirconia (NNC100, Daiichi). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Pt por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Pt de 1:1:0,004.

45

Ejemplo 10

Preparación de un catalizador de Cu-Zn sobre magnesia

50 Se preparó un catalizador de Cu-Zn precursor análogo al Ejemplo 8D. En lugar de sílice, se usó polvo de magnesia (E-10, DSP). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn de 1:1.

Ejemplo 10A

55

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Rh sobre magnesia

60 Se preparó un catalizador de Cu-Zn precursor análogo al Ejemplo 8D. En lugar de sílice, se usó polvo de magnesia (E-10, DSP). El Rh se añadió análogo al Ejemplo 8A. La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Rh por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Rh de 1:1:0,004.

Ejemplo 10B

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Ru sobre magnesia

65

Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8B. En lugar de sílice, se usó polvo de magnesia (E-10, DSP). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Ru por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Ru de 3:1:0,004.

ES 2 300 741 T3

Ejemplo 10C

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Pd sobre magnesia

5 Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8C. En lugar de sílice, se usó polvo de magnesia (E-10, DSP). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Pd por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Pd de 1:1:0,004.

Ejemplo 10D

10

Preparación de un catalizador de Cu-Zn-Pt sobre magnesia

15 Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8D. En lugar de sílice, se usó polvo de magnesia (E-10, DSP). La composición del catalizador era 20 g de Cu-Zn-Pt por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Zn a Pt de 1:1:0,004.

Ejemplos 11

Preparación de catalizador de Cu-Fe sobre sílice

20

Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8A, usando una solución de citrato de Cu (como en el Ejemplo 2) y una solución de citrato de hierro (como en el Ejemplo 4). Las composiciones de catalizador fueron 20 g de Cu-Fe por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Fe de 1:1.

25 Ejemplos 11A - 11D

Preparación de catalizadores de Cu-Fe-(Rh, Ru, Pd, o Pt) sobre sílice

30 Se prepararon catalizadores análogos al Ejemplo 8A, usando una solución de citrato de Cu (como en el Ejemplo 2) y una solución de citrato de hierro (como en el Ejemplo 4). Las composiciones de catalizador fueron 20 g de Cu-Fe-(Rh, Ru, Pd, o Pt) por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Fe a (Rh, Ru, Pd, o Pt) de 1:1:0,004.

Ejemplo 12

35 *Preparación de un catalizador de Cu-Fe sobre sílice*

Se preparó un catalizador análogo al Ejemplo 8D, usando una solución de nitrato de Cu y una solución de nitrato de hierro (como se usó en el Ejemplo 6). Las composiciones de catalizador fueron 20 g de Cu-Fe por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Fe de 1:1.

40

Ejemplos 12A - 12D

Preparación de catalizadores de Cu-Fe-(Rh, Ru, Pd, o Pt) sobre sílice

45 Se prepararon catalizadores análogos al Ejemplo 8D, usando una solución de nitrato de Cu y una solución de nitrato de hierro (como se usó en el Ejemplo 6). Las composiciones de catalizador fueron 20 g de Cu-Fe-(Rh, Ru, Pd, o Pt) por 100 g de catalizador con una proporción at/at de Cu a Fe a (Rh, Ru, Pd, o Pt) de 1:1:0,004.

Ejemplo 13

50

Procedimiento de ensayo de catalizador

55 Se redujo una muestra de catalizador de 0,25 g (preparado por los métodos descritos en los Ejemplos 1-12) en un flujo de hidrógeno durante 2 h a una temperatura de 350°C. El catalizador reducido se transfirió a un reactor y se suspendió en 25 ml de laurato de metilo. La mezcla de reacción se agitó a 750 rpm en atmósfera de 100 bar de hidrógeno y a 250°C durante 4 h. Después de un periodo de refrigeración, la mezcla de reacción se analizó por CG. Los resultados del análisis CG se enumeran en las Tablas 1-3.

60

65

Tabla 1 Resultados de ensayo de catalizadores (promovidos) de Cu(Fe o Zn)

CAT	COMPOSICION DEL CATALIZADOR											Selectividad			
	M1	% p	M2	% p	M3	% p	M4	% p	S	PREC	CONV	Lalc	LL	Lac	DD
Ej. 1	Cu	15	Fe	5					sill	A	55,3	83,9	15,8	0,0	0,2
Ej. 2A	Cu	10	Zn	10					mag	B	41,6	44,9	51,9	3,0	0,0
Ej. 2B	Cu	15	Zn	5	Co	0,2			mag	B	45,7	46,9	48,2	4,8	0,0
Ej. 2C	Cu	15	Zn	5	Co	0,2			mag	A	60,8	59,8	37,4	2,6	0,0
Ej. 3	Cu	15	Zn	5					zir	B	45,7	64,3	25,8	9,8	0,0
Ej. 4	Cu	15	Fe	5	Co	0,2			tit	B	46,6	73,0	26,8	0,1	0,0
Ej. 5A	Cu	15	Zn	5	Ni	0,2			mag	B	39,4	35,7	61,9	2,2	0,0
Ej. 5B	Cu	15	Zn	5	Ni	0,2			zir	B	55,9	82,9	16,6	0,4	0,0
Ej. 6	Cu	8,0	Fe	2,3	Ni	0,01			sil2	A	35,3	82,3	17,2	0,3	0,0
Ej. 7	Cu	20,7	Zn	7,1					sil3	A	57,7	72,0	27,9	0,0	0,0
Ej. Comp. 1	Cu	15	Fe	5					sill	C	50,0	50,0	10,0	2,0	0,0
Ej. Comp. 2	Cu	38,5	Cr	28,3	Ba	4,6	Mn	3,5			18,0	80,8	17,4	1,8	0,0

Condiciones de ensayo: 250°C, 100 bar de hidrógeno, 4 h, 750 rpm, 25 ml de suministro de laurato de metilo

Precursores metálicos (PREC): A = nitrato metálico + ácido cítrico equimolar + amoniaco (pH 7); B = citrato metálico en amoniaco al 30%; C = nitrato metálico

Abreviaturas usadas: CAT = catalizador; M1 = metal 1, etc.; S = soporte; CONV = porcentaje de conversión de éster metílico láurico; Lalc = alcohol láurico; LL = laurato de laurilo; Lac = ácido láurico; DD = Soportes de dodecano: sill = Aerosil 300 (Degussa); sil2 = Davicat® SI 1351 (Grace Davison); sil3 = CS 2050 (PQ) mag = E-10 (DSP); zir = NNC-100 (Daichi); tit = P25 (Degussa)

ES 2 300 741 T3

TABLA 2

Resultados de ensayo de catalizadores de Cu-Zn no promovidos y promovidos con metales nobles

CAT	COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR							PREC	CONV	Selectividad			
	M1	% p	M2	% p	M3	% p	S			Lalc	LL	Lac	DD
									(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ej. 8	Cu	15	Zn	5			sill	B	69,9	83,7	16,1	0,1	0,0
Ej. 8A	Cu	15	Zn	5	Rh	0,03	sill	B	57,8	79,9	19,8	0,1	0,0
Ej. 8B	Cu	15	Zn	5	Ru	0,03	sill	B	55,5	82,3	17,2	0,3	0,0
Ej. 8C	Cu	15	Zn	5	Pd	0,03	sill	B	46,6	82,6	17,1	0,2	0,0
Ej. 8D	Cu	15	Zn	5	Pt	0,06	sill	A	50,5	76,8	23,1	0,0	0,0
Ej. 9	Cu	10	Zn	10			zir	B	38,1	72,9	25,8	1,1	0,0
Ej. 9A	Cu	10	Zn	10	Rh	0,03	zir	B	55,5	78,8	20,5	0,5	0,0
Ej. 9B	Cu	15	Zn	5	Ru	0,03	zir	A	53,0	79,9	19,7	0,3	0,0
Ej. 9C	Cu	10	Zn	10	Pd	0,03	zir	B	47,4	81,3	17,0	1,6	0,0
Ej. 9D	Cu	10	Zn	10	Pt	0,06	zir	A	55,6	83,7	15,8	0,4	0,0
Ej. 10	Cu	10	Zn	10			mag	A	48,7	58,1	39,8	1,9	0,0
Ej. 10A	Cu	10	Zn	10	Rh	0,03	mag	A	47,3	48,3	50,4	1,1	0,0
Ej. 10B	Cu	15	Zn	5	Ru	0,03	mag	B	41,1	44,0	53,2	2,6	0,0
Ej. 10C	Cu	15	Zn	5	Pd	0,03	mag	B	43,9	44,4	50,8	4,6	0,0
Ej. 10D	Cu	10	Zn	10	Pt	0,06	mag	A	44,5	50,4	48,1	1,4	0,0

Véase la Tabla 1 para las abreviaturas y condiciones de ensayo.

TABLA 3

Resultados de ensayo de catalizadores de Cu-Fe no promovidos y promovidos con metales nobles

CAT	COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR							PREC	CONV	Selectividad			
	M1	% p	M2	% p	M3	% p	S			Lalc	LL	Lac	DD
									(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ej. 11	Cu	10	Fe	10			sill	B	37,9	74,8	24,9	0,1	0,0
Ej. 11A	Cu	10	Fe	10	Rh	0,03	sill	B	38,6	66,3	33,1	0,0	0,0
EX. 11B	Cu	10	Fe	10	Ru	0,03	sill	B	39,8	77,7	22,0	0,2	0,0
EX. 11C	Cu	10	Fe	10	Pd	0,03	sill	B	38,9	76,0	23,5	0,4	0,0
EX. 11D	Cu	10	Fe	10	Pt	0,06	sill	B	37,0	66,3	33,1	0,5	0,0
Ej. 12	Cu	10	Fe	10			sill	A	56,4	79,6	20,3	0,0	0,0
Ej. 12A	Cu	10	Fe	10	Rh	0,03	sill	A	55,4	80,9	19,0	0,0	0,0
Ej. 12B	Cu	10	Fe	10	Ru	0,03	sill	A	52,1	78,5	21,0	0,3	0,0
Ej. 12C	Cu	10	Fe	10	Pd	0,03	sill	A	48,2	80,3	19,6	0,0	0,0
Ej. 12D	Cu	10	Fe	10	Pt	0,06	sill	A	51,9	80,5	19,4	0,0	0,0

Véase la Tabla 1 para las abreviaturas y condiciones de ensayo.

ES 2 300 741 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la preparación de un catalizador sin cromo que comprende Cu y al menos un segundo metal en forma metálica o de óxido, que comprende las etapas de:
- a) preparar una solución final que comprende iones Cu y de al menos un segundo metal, comprendiendo adicionalmente dicha solución final iones de un agente complejante orgánico y teniendo un pH por encima de 5;
 - 10 b) poner en contacto dicha solución final con un vehículo inerte para formar una combinación de solución final/vehículo;
 - c) opcionalmente, secar la combinación de solución final/vehículo;
 - 15 d) calcinar la combinación de solución final/vehículo obtenida en la etapa c) o d) para producir Cu y el al menos un segundo metal en forma de óxido; y
 - e) reducir al menos parte del Cu en óxido obtenido de este modo sobre el vehículo.
- 20 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente complejante orgánico se elige entre ácido cítrico, ácido láctico, y EDTA.
3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, comprendiendo la etapa a) la etapa de preparar dicha solución final combinando al menos una primera solución que comprende iones Cu con al menos una segunda solución que comprende iones de al menos un segundo metal.
- 25 4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la primera y segunda soluciones comprenden ambas iones del agente complejante en una concentración similar.
- 30 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, en el que tanto la primera solución como la segunda solución tienen un pH por encima de 5.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la primera y la segunda solución tienen un pH similar.
- 35 7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho catalizador sin cromo comprende adicionalmente al menos un tercer metal.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el pH de la solución final está por encima de 6.
- 40 9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de iones Cu en la solución final está en el intervalo de 0,001-0,3, más preferiblemente de 0,005-0,15 g de Cu/ml.
- 45 10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de iones Cu en la solución final es tal que se obtiene un catalizador que comprende el 1-50% en peso, más preferiblemente del 10 al 30% en peso, y mucho más preferiblemente el 15-25% en peso de Cu.
11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de iones del agente complejante en la solución final está en el intervalo de 0,001-1,5, más preferiblemente de 0,15-0,5 g/ml.
- 50 12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de iones del agente complejante en la solución final es tal que la proporción molar de metal a agente complejante está en el intervalo de 0,1 a 5, más preferiblemente de 0,5 a 2, y mucho más preferiblemente de 0,75-1,25.
- 55 13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de iones del al menos un segundo metal en la solución final está en el intervalo de 0,001-0,3, preferiblemente en el intervalo de 0,005-0,15 g/ml.
- 60 14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de iones del al menos un segundo metal en la solución final es tal que se obtiene un catalizador con una proporción atómica de Cu a al menos un segundo metal en el intervalo de 0,01-10, más preferiblemente en el intervalo de 0,1-5, y mucho más preferiblemente en el intervalo de 0,3-3,0.
- 65 15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-14, en el que la concentración de iones del al menos un tercer metal en la solución final está en el intervalo de 0,0001-0,03, preferiblemente en el intervalo de 0,0005-0,015 g/ml.

ES 2 300 741 T3

16. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7-15, en el que la cantidad del al menos un tercer metal es tal que se obtiene un catalizador con una proporción atómica del al menos un tercer metal a Cu en el intervalo de 0,001-0,05, más preferiblemente en el intervalo de 0,001-0,01.

5 17. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa adicional g) de pulverizar el catalizador obtenido.

18. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un segundo metal se elige entre uno o más de Fe, Zn, Co, Ni; o una combinación de los mismos.

10 19. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un tercer metal se elige entre uno o más de Pd, Ru, Pt, Rh, o una combinación de dos o más de los mismos.

15 20. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el vehículo inerte se elige entre alúmina, sílice, sílice-alúmina, titania, magnesia, zirconia, óxido de zinc, o cualquier combinación de los mismos.

21. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el vehículo inerte está presente en una cantidad del 50-95% en peso.

20 22. Catalizador sin cromo que comprende Cu y al menos un segundo metal que se puede obtener por un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

23. Catalizador sin cromo de acuerdo con la reivindicación 22, comprendiendo dicho catalizador al menos el 5% en peso de Cu y teniendo una proporción atómica de Cu a al menos un segundo metal de 0,1-10.

25 24. Catalizador de Cu-Zn sin cromo soportado sobre sílice, zirconia, o magnesia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, que comprende el 5-50% en peso, preferiblemente el 10-30% en peso de (Cu + Zn) y que tiene una proporción de Cu a Zn de 0,1-10 at/at, preferiblemente de 0,5-5 at/at, más preferiblemente de 1-4 at/at.

30 25. Catalizador de Cu-Zn sin cromo de acuerdo con la reivindicación 24, que comprende adicionalmente como al menos un segundo metal, Co o Ni, o una combinación de los mismos.

35 26. Catalizador de Cu-Zn sin cromo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 ó 25, que comprende adicionalmente al menos un tercer metal elegido entre Rh, Ru, Pd y Pt, o combinaciones de dos o más de los mismos.

27. Catalizador de Cu-Zn sin cromo de acuerdo con la reivindicación 26, que tiene una proporción de (Cu + Zn) a al menos un tercer metal de 0,0001-0,5 at/at, preferiblemente de 0,001-0,01 at/at.

40 28. Catalizador de Cu-Fe sin cromo, soportado sobre sílice, zirconia, o magnesia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, que comprende el 5-50% en peso, preferiblemente el 10-30% en peso de (Cu + Fe) y que tiene una proporción de Cu a Fe de 0,1-10 at/at, preferiblemente de 0,5-5 at/at, más preferiblemente de 1-4 at/at.

45 29. Catalizador de Cu-Fe sin cromo de acuerdo con la reivindicación 28, que comprende adicionalmente como al menos un segundo metal, Co o Ni, o una combinación de los mismos.

30. Catalizador de Cu-Fe sin cromo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 28 ó 29, que comprende adicionalmente al menos un tercer metal elegido entre Rh, Ru, Pd y Pt, o combinaciones de dos o más de los mismos.

50 31. Catalizador de Cu-Fe sin cromo de acuerdo con la reivindicación 30, que tiene una proporción de (Cu + Fe) a al menos un tercer metal de 0,0001-0,5 at/at, preferiblemente de 0,001-0,01 at/at.

55 32. Uso del catalizador sin cromo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22-31 para la hidrogenación de ácidos grasos, ésteres grasos, ésteres y diésteres en alcoholes grasos, alcoholes y dialcoholes, respectivamente.

60

65