

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 006**

51 Int. Cl.:

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C07C 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09761559 .5**

96 Fecha de presentación: **07.05.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2285488**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de éteres saturados mediante hidrogenación de éteres insaturados**

30 Prioridad:
11.06.2008 DE 102008002347

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

73 Titular/es:
**Evonik Oxeno GmbH
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:
**STOCHNIOL, Guido;
SANTIAGO FERNANDEZ, Silvia;
NIERLICH, Franz;
HOUBRECHTS, Stephan y
BÜSCHKEN, Wilfried**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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 2 381 006 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de éteres saturados mediante hidrogenación de éteres insaturados

- 5 La presente invención se refiere a un catalizador y a un procedimiento para la preparación de éteres saturados mediante hidrogenación de éteres insaturados, en particular para la preparación de alcoxiocanos y alcoxidimetilcancos mediante hidrogenación de octadienilalquiléteres o dimetiloctadienilalquiléteres.

10 Compuestos alcoxi de octanos o dimetiloctano son precursores para la preparación de octenos y dimetiloctenos. 1-alcoxiocano, por ejemplo, puede emplearse como precursor para la preparación de 1-octeno que se utiliza como comonomero para la modificación de polietileno y polipropileno. Es conocido preparar octadienilalquiléteres y dimetiloctadienilalquiléteres mediante reacción de 1,3-butadieno o isopreno con alcoholes (telomerización).

15 La hidrogenación de los éteres insaturados mencionados para dar los correspondientes éteres saturados es en sí conocida. En el documento WO 2005/019139 se describe la hidrogenación de octadieniléteres para dar los correspondientes éteres saturados, en particular la hidrogenación de 1-metoxi-2,7-octadieno. La hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de soporte, que consiste en 5% en masa de paladio sobre sulfato de bario, en el intervalo de temperaturas de 0 a 100°C y en un intervalo de presiones de 1 a 25 bar. En la memoria se señala que en el caso de la hidrogenación se pueden emplear disolventes tales como, por ejemplo, éteres, 20 hidrocarburos aromáticos, parafinas, hidrocarburos halogenados y nitrilos. En los ejemplos, la hidrogenación se lleva a cabo sin el uso de un disolvente.

25 En el documento EP 0 561 779 se describe un procedimiento para la hidrogenación de octadieniléteres, en el que como contactos de hidrogenación se utilizan, entre otros, catalizadores de soporte que consisten en 0,1 a 10% en masa de paladio sobre óxido de γ -aluminio. La hidrogenación se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 50 a 200°C y en un intervalo de presiones de 0,1 a 100 bar. Opcionalmente, la hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente, p. ej. un alcohol. En el ejemplo, 1-metoxi-2,7-octadieno al 99,3% se hidrogena a 80°C y 15 bar en un catalizador de soporte consistente en 0,3% en masa de paladio sobre óxido de γ -aluminio, con hidrógeno en ausencia de un disolvente. El rendimiento en éter saturado asciende prácticamente al 100%. No se 30 citan detalles con respecto a los catalizadores, de modo que se ha de asumir que todos los catalizadores de soporte de paladio-óxido de γ -aluminio de este tipo son adecuados para la hidrogenación de alcoxiocadieniléteres para dar los correspondientes éteres saturados.

35 En la preparación de derivados de alcoxiocadienilo mediante reacción de butadieno o isopreno con un alcohol (telomerización) resultan mezclas de productos que contienen todavía alcohol de partida. La separación completa del alcohol en exceso es a menudo compleja. Si a partir del producto de telomerización se deben preparar, mediante hidrogenación de los dos dobles enlaces olefínicos y subsiguiente separación del alcohol, sin más, octenos o dimetiloctenos, la separación de una parte del alcohol presente en el producto de telomerización y la separación del alcohol que resulta en la separación del producto de hidrogenación pueden tener lugar en una etapa de tratamiento 40 común. No obstante, este modo de proceder sólo es ventajoso si durante la hidrogenación no deben resultar productos secundarios a partir del alcohol. De lo contrario, la formación de productos secundarios, por ejemplo la formación de dimetiléter a partir de metanol, no sólo aumentaría la complejidad del tratamiento, sino también los costes específicos de los materiales.

45 Los catalizadores de soporte conocidos y empleados hasta ahora en procedimientos de este tipo tienen, además, el inconveniente de que su actividad disminuye de manera relativamente rápida y, por consiguiente, no pueden presentar una actividad a largo plazo lo suficientemente duradera.

50 Por lo tanto, la misión de la presente invención consistía en proporcionar un catalizador con el que se puedan hidrogenar mezclas de octadieniléteres en presencia de alcohol, sin la formación de productos secundarios con hidrógeno, para dar los correspondientes octiléteres y que presente una actividad a largo plazo elevada.

55 Se ha encontrado ahora que catalizadores de soporte a base de paladio-óxido de γ -aluminio son particularmente bien adecuados para la hidrogenación selectiva de éteres varias veces insaturados tales como, en particular, octadieniléteres y sus mezclas para dar los correspondientes éteres saturados tales como, en particular, octiléteres, si el material de soporte del catalizador contiene 1 a 1000 ppm en masa de óxido de sodio y presenta un volumen de poros específico de 0,4 a 0,9 ml/g y una superficie según BET de 150 a 350 m²/g.

60 Por lo tanto, objeto de la presente invención es un catalizador de soporte a base de paladio-óxido de γ -aluminio, el cual se caracteriza porque el material de soporte del catalizador contiene 1 a 1000 ppm en masa de óxido de sodio y

presenta un volumen de poros específico de 0,4 a 0,9 ml/g y una superficie según BET de 150 a 350 m²/g, así como un procedimiento para su producción.

Objeto de la presente invención es, además, un procedimiento para la preparación de éteres saturados mediante hidrogenación de éteres insaturados, en el como catalizador se emplea un catalizador de soporte a base de paladio-óxido de γ -aluminio, el cual se caracteriza porque el material de soporte del catalizador contiene 1 a 1000 ppm en masa de óxido de sodio y presenta un volumen de poros específico de 0,4 a 0,9 ml/g y una superficie según BET de 150 a 350 m²/g.

La presente invención muestra las siguientes ventajas inesperadas: en la hidrogenación de octadieniléteres para dar los correspondientes éteres saturados no perturban las sustancias acompañantes. Así, mediante el catalizador de acuerdo con la invención, en la hidrogenación no se fomenta la formación de éteres mediante separación de agua a partir de alcoholes eventualmente presentes. Compuestos de elevado punto de ebullición, eventualmente presentes en mezcla en pequeñas concentraciones, no determinan ningún empeoramiento significativo de la actividad de hidrogenación del catalizador. Una ventaja particular de la invención estriba en que el catalizador presenta una larga duración y la selectividad de hidrogenación durante el tiempo de funcionamiento se mantiene prácticamente constante. Esto es sorprendente ante todo debido a que, como muestra el Ejemplo 2, catalizadores de paladio-óxido de γ -aluminio, habituales no alcanzan este rendimiento.

El procedimiento de acuerdo con la invención así como los catalizadores de acuerdo con la invención se describen con mayor detalle en lo que sigue.

El catalizador de soporte de acuerdo con la invención a base de paladio-óxido de γ -aluminio se caracteriza porque el material del soporte de óxido de γ -aluminio en el que se fundamenta contiene 1 a 1000 ppm en masa de óxido de sodio y presenta un volumen de poros específico de 0,4 a 0,9 ml/g y una superficie según BET de 150 a 350 m²/g.

Para la preparación del catalizador de soporte de acuerdo con la invención se utiliza un material de soporte a base de óxido de γ -aluminio que contiene 1 a 1000 ppm en masa de compuestos de sodio (calculado como óxido de sodio). Preferiblemente, el material de soporte contiene 1 a 750 ppm en masa, en particular 1 a 500 ppm en masa de compuestos de sodio (en cada caso calculado como óxido de sodio).

Opcionalmente, el material de soporte puede contener sulfato o grupos sulfato y/o dióxido de silicio. La proporción de sulfato puede ascender hasta 1500 ppm en masa. Además, el material de soporte puede contener hasta 20% en masa de dióxido de silicio.

La superficie según BET del material de soporte utilizado asciende a 150 a 350 m²/g, preferiblemente a 200 hasta 320 m²/g, de manera particularmente preferida a 220 hasta 300 m²/g (determinado según el procedimiento según BET mediante la adsorción de nitrógeno conforme a la norma DIN 9277).

El volumen de poros del material de soporte asciende a 0,4 hasta 0,9 ml/g (determinado mediante la intrusión de mercurio según la norma DIN 66133).

El radio medio de los poros del material de soporte asciende preferiblemente a 2 hasta 50 nm, de manera particularmente preferida a 5 hasta 30 nm y, en particular, a 7 a 15 nm (determinado mediante combinación de la determinación del tamaño de poros según la norma DIN 66133 y determinación de los mesoporos según BJH conforme a la norma DIN 66134).

Materiales de soporte de óxido de γ -aluminio adecuados de este tipo se pueden adquirir comercialmente de manera arbitraria.

El catalizador de soporte de acuerdo con la invención contiene paladio en calidad de componente de hidrogenación activo. El contenido en paladio en el catalizador listo para su uso asciende preferiblemente a 0,1 hasta 10% en masa, en particular a 0,1 hasta 3% en masa y, de manera particularmente preferida, a 0,2 hasta 1% en masa.

El catalizador de acuerdo con la invención puede prepararse de manera en que uno o varios compuestos de paladio son aplicados sobre un material de soporte como el precedentemente descrito. La aplicación puede tener lugar mediante impregnación del soporte con una disolución con contenido en compuesto de paladio, pulverización sobre el soporte de disoluciones con contenido en compuestos de paladio o mediante otros procedimientos de igual efecto. Como compuestos de paladio que pueden aplicarse sobre el soporte se adecuan, por ejemplo, acetato de paladio, acetilacetato de paladio, cloruro de paladio, nitrato de paladio dihidrato o sulfato de paladio dihidrato, siendo el

nitrate de paladio dihidrato el compuesto preferido. En calidad de disoluciones que presentan compuestos de paladio se emplean, preferiblemente, disoluciones salinas de paladio acuosas. Preferiblemente, disoluciones de este tipo presentan un contenido en paladio de 1 a 15% en masa, preferiblemente de 5 a 10% en masa.

- 5 Después de la aplicación del o de los compuestos de paladio, el material de soporte se seca típicamente a temperatura de 80 a 150°C y, opcionalmente, se calcina a temperaturas de 200 a 600°C.

En una forma de realización particular, la aplicación del o de los compuestos de paladio, el secado y, eventualmente, la calcinación pueden llevarse a cabo en una etapa de trabajo. Así, el catalizador de soporte de acuerdo con la invención puede obtenerse mediante rociado de una disolución de un compuesto de paladio sobre el material de soporte a una temperatura de 80°C o superior.

Los catalizadores de soporte de acuerdo con la invención se preparan preferiblemente mediante pulverización de una disolución acuosa con compuestos de sales de paladio sobre el material de soporte a temperaturas de 10 a 170°C, en particular de 50 a 150°C y, opcionalmente, subsiguiente calcinación en el intervalo de temperaturas de 170 a 550°C, en particular de 200 a 450°C. Si la pulverización se efectúa a la presión normal, la temperatura del material a pulverizar asciende preferiblemente a 100 hasta 170°C. Si la pulverización se lleva a cabo en vacío, en donde la presión es preferiblemente menor que la presión parcial del vapor de agua de la disolución de pulverización, la temperatura oscila preferiblemente entre 20 y 100°C.

En la pulverización, se evapora la mayor parte del agua presente en la disolución de pulverización. Con ello se consigue que el paladio se encuentre sobre el material de soporte en una capa del borde que comprende un espesor de 50 a 300 µm. Típicamente, aproximadamente el 90% del paladio aplicado se encuentra en esta capa del borde.

Los catalizadores de soporte de acuerdo con la invención se preparan preferiblemente en una forma que ofrece una baja resistencia al flujo durante la hidrogenación. Formas típicas son, por ejemplo, comprimidos, cilindros, productos extrudidos por colada o anillos. La conformación tiene lugar en este caso, por norma general, en el material de soporte antes de la aplicación del compuesto de paladio. También pueden emplearse soportes en forma de granulado para la preparación de los catalizadores de soporte. Mediante separación por tamizado puede separarse en este caso un soporte de catalizador con el tamaño de grano deseado. A menudo, materiales de soporte de óxido de γ -aluminio o que contienen óxido de γ -aluminio pueden ya adquirirse en forma de cuerpos moldeados correspondientes.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de éteres saturados mediante hidrogenación de éteres insaturados se distingue porque como catalizador se emplea un catalizador de soporte caracterizado como precedentemente a base de paladio-óxido de γ -aluminio. En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse mezclas que contienen éteres varias veces insaturados así como alcohol, preferiblemente metanol, etanol y/o propanol. La relación molar de alcohol a éter varias veces insaturado en la mezcla de eductos asciende típicamente a 2 hasta 98 a 40 hasta 60, en particular a 5 hasta 95 a 25 hasta 75 y, de manera particularmente preferida, a 10 hasta 90 a 22 hasta 78.

El procedimiento puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua. Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo de forma continua. La hidrogenación puede llevarse a cabo en catalizadores de soporte de acuerdo con la invención dispuestos en un lecho fijo.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación puede llevarse a cabo en fase líquida o en fase gaseosa. Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo una hidrogenación continua en un catalizador de soporte de acuerdo con la invención dispuesto en un lecho fijo en el que, bajo las condiciones de reacción, la fase de producto/educto se encuentra principalmente en estado líquido.

Si la hidrogenación se lleva a cabo de forma continua en un catalizador dispuesto en el lecho fijo, es conveniente transformar el catalizador de soporte, antes de la hidrogenación, en la forma activa. Este puede tener lugar mediante la reducción del catalizador de soporte con gases con contenido en oxígeno a una realización de la temperatura controlada por programa. Por ejemplo, el catalizador se calienta en la corriente de H_2 a razón de 5 K/min hasta 200°C, la temperatura se mantiene durante 2 h y luego se hace descender hasta la temperatura de reacción. En este caso, la reducción puede llevarse a cabo eventualmente en presencia de una fase líquida que gotea por encima del catalizador. Como fase líquida puede emplearse en este caso un disolvente o, preferiblemente, el producto de hidrogenación.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden elegirse diversas variantes de procedimiento. Éste puede

llevarse a cabo de forma adiabática, politrópica prácticamente isoterma, es decir, con un aumento de temperatura típicamente menor que 10°C, en una o varias etapas. En este último caso, todos los reactores, preferiblemente reactores tubulares, se pueden poner en funcionamiento de modo adiabático o prácticamente isotérmico, así como uno o varios de ellos de forma adiabática y los otros de prácticamente de forma isotérmica. Además, es posible

5 hidrogenar los compuestos saturados en un paso directo o bajo retorno del producto.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente en la fase mixta líquido/gas o en la fase líquida en reactores trifásicos en isocorriente, distribuyéndose el gas de hidrogenación, de manera en sí conocida, en la corriente líquida de educto/producto. Con miras a una distribución uniforme del líquido, de una

10 evacuación mejorada del calor de la reacción y de un elevado rendimiento espacio-tiempo, los reactores se hacen funcionar, la mayoría de las veces, con solicitaciones de líquido elevadas de 15 a 120, en particular de 25 a 80 m³ por m² de sección transversal del reactor vacío y hora. Si un reactor se hace funcionar en un paso continuo, entonces la solicitud específica del catalizador (LHSV) puede adoptar valores entre 0,1 y 10 h⁻¹.

La hidrogenación puede llevarse a cabo en ausencia o en presencia de un disolvente. Preferiblemente, la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un disolvente. Mediante el uso de un disolvente, la concentración del éter insaturado varias veces a hidrogenar puede limitarse en la corriente de alimentación al reactor, con lo que se alcanza un mejor control de la temperatura en el reactor. De esta manera, se consigue una minimización de reacciones secundarias y, por consiguiente, un aumento del rendimiento de producto. Preferiblemente, la

20 concentración del éter varias veces insaturado a hidrogenar en la corriente de alimentación al reactor se ajusta, en el caso de utilizar varios reactores, en particular en la corriente de alimentación al primer reactor, a una concentración de 1 a 35% en masa, de manera particularmente preferida de 5 a 25% en masa. La concentración deseada del éter varias veces insaturado a hidrogenar en la corriente de alimentación al reactor puede ajustarse, en el caso de reactores que son hechos funcionar en un modo de funcionamiento en bucle, mediante la relación del circuito

25 (relación cuantitativa de cantidad evacuada de hidrogenación a educto).

En calidad de disolventes pueden emplearse todos los líquidos que con el educto y el producto forman una disolución homogénea, se comportan inertes bajo las condiciones de hidrogenación y se pueden separar fácilmente del producto. El disolvente puede ser también una mezcla de varias sustancias y, eventualmente, puede contener

30 agua. Preferiblemente, como disolvente se emplea un éter saturado tal como se obtiene, por ejemplo, en el procedimiento de acuerdo con la invención como producto de hidrogenación. De este modo, puede evitarse una etapa compleja en la que el disolvente se separe de nuevo de la corriente de evacuación de producto.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 20 a 150 bar, preferiblemente a 30 hasta 120 bar y, de manera particularmente preferida, a 40 hasta 100 bar. La temperatura de hidrogenación a la que se lleva a cabo el procedimiento oscila preferiblemente entre 50 y 150°C, en particular a 60 hasta 120°C.

35

Como gases de hidrogenación pueden emplearse hidrógeno o gases o bien mezclas de gases con contenido en hidrógeno arbitrarios. Los gases empleados no deberían contener cantidades nocivas de venenos de catalizador tales como, por ejemplo, monóxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. Preferiblemente, se emplean gases que no contienen ni monóxido de carbono ni sulfuro de hidrógeno. Junto al hidrógeno, los gases empleados pueden contener uno o varios gases inertes. Componentes de gases inertes pueden ser, p. ej., nitrógeno o metano. Preferiblemente, como gas con contenido en hidrógeno se emplea hidrógeno con una pureza mayor que 95% en volumen, en particular mayor que 98% en volumen.

45

El hidrógeno se emplea en un exceso estequiométrico. Preferiblemente, el exceso asciende a más de 10%.

Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención pueden hidrogenarse éteres varias veces insaturados para formar los correspondientes éteres saturados. Preferiblemente, con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden hidrogenarse octadienilalquiléteres sustituidos con alquilo o no sustituidos para formar los correspondientes octilalquiléteres saturados, sustituidos con alquilo o no sustituidos. El grupo alquilo puede ser, p. ej., un grupo metilo, etilo o propilo. De manera particularmente preferida, el grupo alquilo es un grupo metilo. De manera muy particularmente preferida, con el procedimiento de acuerdo con la invención se hidrogena 1-metoxi-2,7-octadieno

50 para formar 1-metoxi-octano.

Las sustancias de partida mencionadas pueden obtenerse, por ejemplo, mediante telomerización. En el caso de la telomerización se hacen reaccionar dos moles de dieno con un mol de alcohol. En la telomerización de isopreno resultan dimetiloctadienilalquiléter, en la telomerización de butadieno, octadienilalquiléter y en la telomerización cruzada de isopreno y butadieno, una mezcla a base de dimetiloctadienilalquiléteres, metiloctadienilalquiléter y

60

octadienilalquiléteres. En calidad de alcoholes pueden emplearse en la telomerización, en particular, metanol, etanol o propanol. Preferiblemente, en la telomerización se emplea metanol como alcohol.

5 Sustancias de partida preferidas son octadienos sustituidos con alquilo o no sustituidos, con un grupo alcoxi en posición terminal, en particular un grupo metoxi. Una sustancia de partida muy particularmente preferida es 1-metoxiocta-2,7-dieno. Procedimientos para la preparación de este compuesto se describen, por ejemplo, en los documentos DE 101 49 348, DE 103 12 829, DE 10 2005 036039.4, DE 10 2005 036038.6, DE 10 2005 036040.8.

10 Las sustancias de partida utilizadas para la hidrogenación de acuerdo con la invención no necesitan ser sustancias puras, sino que pueden contener además otros componentes. Por ejemplo 1-metoxi-octa-2,7-dieno (1-MODE), preparado mediante telomerización, contiene a menudo algunos % en masa de 3-metoxi-octa-2,7-dieno. Además, pueden estar presentes también otros isómeros de dobles enlaces. Mezclas técnicas pueden contener, además de ello, metanol, disolventes y productos secundarios de la telomerización.

15 Las mezclas de reacción obtenidas en la hidrogenación de acuerdo con la invención pueden utilizarse como tales o pueden elaborarse, por ejemplo, mediante destilación.

20 A partir del éter saturado, preparado mediante hidrogenación, pueden obtenerse monoolefinas mediante separación del alcohol. Así, p. ej., se puede hacer reaccionar 1-metoxioctano (1-MOAN) para formar 1-octeno. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento DE 102 57 499.

Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención pero sin limitarla.

25 **Ejemplo 1: Preparación de un catalizador de paladio-óxido de γ -aluminio (no de acuerdo con la invención)**

Un soporte de óxido de aluminio (CPN de la razón social Alcoa) se pulverizó con una disolución acuosa con contenido en nitrato de Pd (contenido en Pd, 15% en masa) y, a continuación, se secó a 120°C durante 2 h. A continuación, tuvo lugar una reducción en la corriente de nitrógeno con contenido en hidrógeno a 200° C durante 2 h.

30 El soporte de óxido de aluminio se componía de un granulado con un tamaño medio de partículas de 1,2 a 2,4 mm (determinado mediante análisis de tamizado) y tenía una superficie según BET de aprox. 250 m²/g, un volumen de poros de 0,33 ml/g y un contenido en óxido de sodio de 0,5% en masa (en cada caso, datos del suministrador). La profundidad de penetración del Pd separado ascendió (conforme al análisis EDX) a aprox. 100 a 250 μ m. El contenido en paladio, referido a la masa total de catalizador, ascendió a aprox. 0,5% en masa.

35 **Ejemplo 2: Hidrogenación de 1-metoxi-2,7-octadieno (MODE) (no de acuerdo con la invención)**

40 I.) En un autoclave con caldera con agitador con un volumen de reacción de 1,4 l se incorporaron en una cesta 60 g del catalizador. El autoclave se llenó con 1,4 l de una mezcla a base de 80% en masa de MODE y 20% en masa de metanol. Después de la inertización con nitrógeno, el reactor se calentó hasta 80° C y, a continuación, se llevó con hidrógeno a una presión de 15 bar absolutos. Para iniciar la reacción, el agitador de gasificación se ajustó a un número de revoluciones de 1000 min⁻¹. Para observar el transcurso de la reacción se tomaron muestras a intervalos regulares y se analizaron mediante cromatógrafo de gases.

45 Después de un tiempo de reacción de 2 h, la conversión se había completado. El contenido del producto 1-MOAN ascendió a 77,5% de área en el CG. A continuación, se vació el autoclave y el catalizador se dejó en el reactor. El tiempo de funcionamiento del catalizador ascendió en total a 7 h.

50 II.) El catalizador con un tiempo de funcionamiento de 7 h se dejó en el autoclave según el Ejemplo de ensayo 2.I. El autoclave se cargó con 1,4 l de una mezcla a base de 98% en masa de MODE y 2% en masa de metanol. Después de una inertización con nitrógeno, el reactor se calentó hasta 80° C y, a continuación, se llevó con hidrógeno a una presión de 15 bar absolutos. Para iniciar la reacción, el agitador de gasificación se ajustó a un número de revoluciones de 1000 min⁻¹. Para observar el transcurso de la reacción se tomaron muestras a intervalos regulares y se analizaron mediante cromatógrafo de gases.

55 Después de un tiempo de reacción de 4 h, la concentración de 1-MOAN se encontraba en 94,5% de área en el CG. A continuación, se vació el autoclave y el catalizador se dejó en el reactor.

60 III.) Repetición del ensayo I con el catalizador usado en los ensayos I y II después de un tiempo de funcionamiento total de 11 h. El autoclave se cargó con 1,4 l de una mezcla a base de 80% en masa de MODE y 20% en masa de

metanol. Después de una inertización con nitrógeno, el reactor se calentó hasta 80° C y, a continuación, se llevó con hidrógeno a una presión de 15 bar absolutos. Para iniciar la reacción, el agitador de gasificación se ajustó a un número de revoluciones de 1000 min⁻¹. Para observar el transcurso de la reacción se tomaron muestras a intervalos regulares y se analizaron mediante cromatógrafo de gases.

Después de un tiempo de reacción de 4 h, la conversión era incompleta. El contenido del producto 1-MOAN ascendió a 42,5% de área en el CG. La comparación de los ensayos I y III mostró un fuerte retroceso de la formación de MOAN por la desactivación del catalizador.

10 **Ejemplo 3: Preparación de un catalizador de paladio-óxido de γ -aluminio (de acuerdo con la invención)**

Un soporte de óxido de aluminio (SP 538 E, razón social Axens) se pulverizó con una disolución acuosa con contenido en nitrato de Pd (contenido en Pd, 15% en masa) a 100° C y, a continuación, se atemperó a 450° C durante 60 min. Para la activación, tuvo lugar una reducción en la corriente de nitrógeno con contenido en hidrógeno a 250° C durante 2 h.

El soporte de óxido de aluminio se componía de un producto extrudido en forma de cilindros con un diámetro de 1,2 mm y longitudes que oscilaban entre 2 y 6 mm, y tenía una superficie según BET de aprox. 280 m²/g (determinada según el procedimiento BET mediante adsorción de nitrógeno conforme a la norma DIN 9277), un volumen de poros de 0,72 ml/g (datos del suministrador), un contenido en óxido de sodio de 0,03% en masa (datos del suministrador) y un contenido en sulfato de aprox. 0,1% en masa (datos del suministrador). La profundidad de penetración del Pd separado ascendió a aprox. 80 a 150 μ m, y el contenido en paladio ascendió, referido a la masa total de catalizador, a aprox. 0,5% en masa (en cada caso determinado mediante análisis EDX en el caso de un examen de la sección transversal del grano del catalizador con el microscopio electrónico de barrido).

25 **Ejemplo 4: Hidrogenación de 1-metoxi-2,7-octadieno (MODE) (de acuerdo con la invención)**

I.) En un autoclave con caldera con agitador con un volumen de reacción de 1,4 l se incorporaron en una cesta 60 g del catalizador (del Ejemplo 3). El autoclave se llenó con 1,4 l de una mezcla a base de 80% en masa de MODE y 20% en masa de metanol. Después de una inertización con nitrógeno, el reactor se calentó hasta 80° C y, a continuación, se llevó con hidrógeno a una presión de 15 bar absolutos. Para iniciar la reacción, el agitador de gasificación se ajustó a un número de revoluciones de 1000 min⁻¹. Para observar el transcurso de la reacción se tomaron muestras a intervalos regulares y se analizaron mediante cromatógrafo de gases.

Después de un tiempo de reacción de 2 h, la conversión era incompleta. El contenido del producto 1-MOAN ascendió a 76,3% de área en el CG. A continuación, se vació el autoclave y el catalizador se dejó en el reactor. El tiempo de funcionamiento del catalizador ascendió en total a 7 h.

II.) El catalizador con un tiempo de funcionamiento de 7 h se dejó en el autoclave según el Ejemplo de ensayo 2.I. El autoclave se cargó con 1,4 l de una mezcla a base de 98% en masa de MODE y 2% en masa de metanol. Después de una inertización con nitrógeno, el reactor se calentó hasta 80° C y, a continuación, se llevó con hidrógeno a una presión de 15 bar absolutos. Para iniciar la reacción, el agitador de gasificación se ajustó a un número de revoluciones de 1000 min⁻¹. Para observar el transcurso de la reacción se tomaron muestras a intervalos regulares y se analizaron mediante cromatógrafo de gases.

Después de un tiempo de reacción de 2 h, la concentración de 1-MOAN se encontraba en 93,7% de área en el CG, y permanecía invariable también al cabo de 4 h. A continuación, se vació el autoclave y el catalizador se dejó en el reactor. El tiempo de funcionamiento en esta ensayo ascendió a 4 h.

III.) Se repitió el ensayo conforme a I.) utilizando el catalizador empleado en I. y II. El tiempo de funcionamiento total del catalizador ascendió al comienzo del ensayo a 11 h. En un autoclave con caldera con agitador con un volumen de reacción de 1,4 l se incorporaron en una cesta 60 g del catalizador utilizado en I. y II. El autoclave se cargó con 1,4 l de una mezcla a base de 80% en masa de MODE y 20% en masa de metanol. Después de una inertización con nitrógeno, el reactor se calentó hasta 80° C y, a continuación, se llevó con hidrógeno a una presión de 15 bar absolutos. Para iniciar la reacción, el agitador de gasificación se ajustó a un número de revoluciones de 1000 min⁻¹. Para observar el transcurso de la reacción se tomaron muestras a intervalos regulares y se analizaron mediante cromatógrafo de gases.

Después de un tiempo de reacción de 2 h, la conversión era incompleta. El contenido del producto 1-MOAN ascendió a 72,5% de área en el CG.

El catalizador de acuerdo con la invención mostró en el caso de bajas concentraciones de MeOH un rendimiento de hidrogenación considerablemente superior que el catalizador no de acuerdo con la invención (comparación: Fig. 2 y Fig. 5). Además, el catalizador de acuerdo con la invención mostró en el ensayo de repetición un envejecimiento claramente menor que el catalizador no de acuerdo con la invención (comparación: Fig. 3 y Fig. 6)

Ejemplo 5: Ensayo a largo plazo 1 (de acuerdo con la invención):

25 g del catalizador de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 3 se dispusieron en un reactor tubular que era una parte de un sistema de aparatos con circuito de hidrogenación. El reactor se atemperó hasta 90° C y el catalizador se redujo durante 2 h con hidrógeno. A continuación, en el sistema de aparatos se introdujeron 989 g (1200 ml) de una disolución metanólica de MODE. La concentración de metanol ascendió a 20% en masa. A continuación, se hidrogenó a 90° C y 15 bar. Se aportaron dosificadamente 70 g/h de la disolución de partida y, manteniendo constante el volumen del reactor, se expulsó una cantidad correspondiente. Al cabo de 20 h, se alcanzó el estado casi estacionario. La concentración de MOAN en la salida del reactor ascendió al 67%. Al cabo de 500 h, la concentración de MOAN seguía siendo todavía de 61%. Las variaciones en las proporciones en área en el CG a lo largo de la duración del ensayo se representan en la Fig. 7.

En las figuras Fig. 1 a Fig. 7 se representan diagramas en los que se representa el transcurso de las áreas en el CG a lo largo de los tiempos de reacción.

En los diagramas significan:

MODE: 1-metoxiocta-2,7-dieno

MOE: 1-metoxiocteno (suma de los isómeros individuales que se diferencian por la posición y/o configuración del doble enlace)

MOAN: 1-metoxioctano

En Fig. 1 se representa el transcurso de las relaciones en área en el CG en el ensayo conforme al Ejemplo 2.I.).

En Fig. 2 se representa el transcurso de las relaciones en área en el CG en el ensayo conforme al Ejemplo 2.II.).

En Fig. 3 se representa el transcurso de las relaciones en área en el CG en el ensayo conforme al Ejemplo 2.III.).

En Fig. 4 se representa el transcurso de las relaciones en área en el CG en el ensayo conforme al Ejemplo 4.I.).

En Fig. 5 se representa el transcurso de las relaciones en área en el CG en el ensayo conforme al Ejemplo 4.II.).

En Fig. 6 se representa el transcurso de las relaciones en área en el CG en el ensayo conforme al Ejemplo 4.III.).

En Fig. 7 se representa el transcurso de las relaciones en área en el CG en el ensayo conforme al Ejemplo 5).

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la hidrogenación de éteres varias veces insaturados con hidrógeno para dar los correspondientes éteres saturados,
5 en donde como éteres varias veces insaturados se emplean octadienilalquiléteres no sustituidos y/o sustituidos con alquilo y se hidrogenan para formar los correspondientes éteres saturados,
y en donde 1-metoxi-2,7-octadieno se hidrogena para formar un 1-metoxi-octano, caracterizado porque como catalizador se emplea un catalizador de soporte a base de paladio-óxido de γ -aluminio,
10 en donde el material de soporte del catalizador contiene 1 a 1000 ppm en masa de óxido de sodio y presenta un volumen de poros específico de 0,4 a 0,9 ml/g y una superficie según BET de 150 a 350 m²/g.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un disolvente.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como disolvente se emplea un éter saturado tal como se puede obtener en la hidrogenación.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la concentración del éter varias veces insaturado a hidrogenar en la corriente de alimentación al reactor se ajusta a una concentración de 1 a 35% en masa.
20
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material de soporte del catalizador presenta una superficie según BET de 200 a 320 m²/g, preferiblemente de 220 a 300 m²/g.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el contenido en paladio asciende a 0,1 hasta 10% en masa.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el paladio se encuentra sobre el material de soporte en una capa de borde que comprende un espesor de 50 a 300 μ m.
30
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el radio medio de los poros del material de soporte es de 2 a 50 nm.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material de soporte contiene sulfato y/o dióxido de silicio.
35

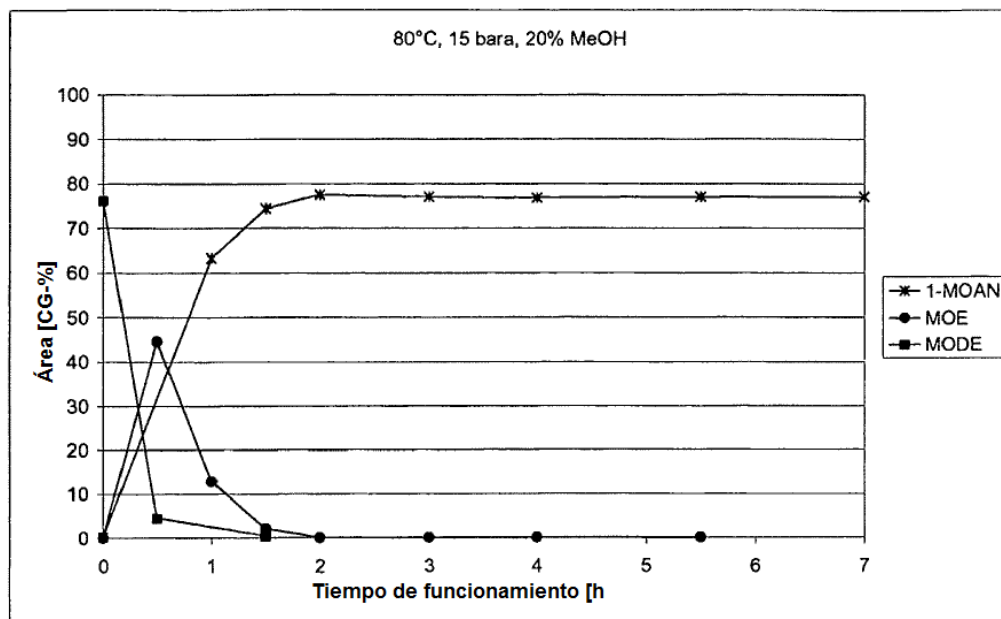


Fig. 1

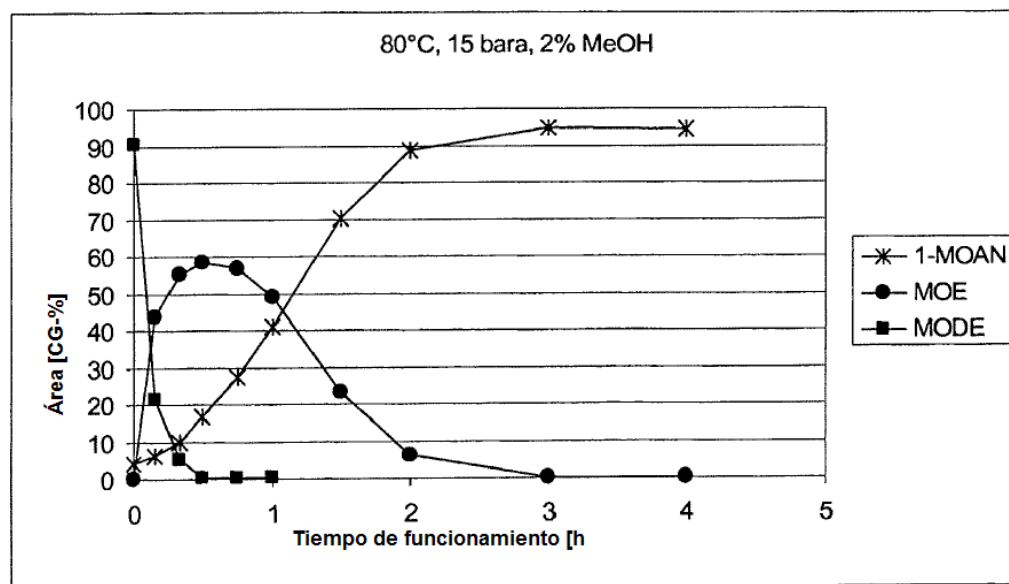


Fig. 2

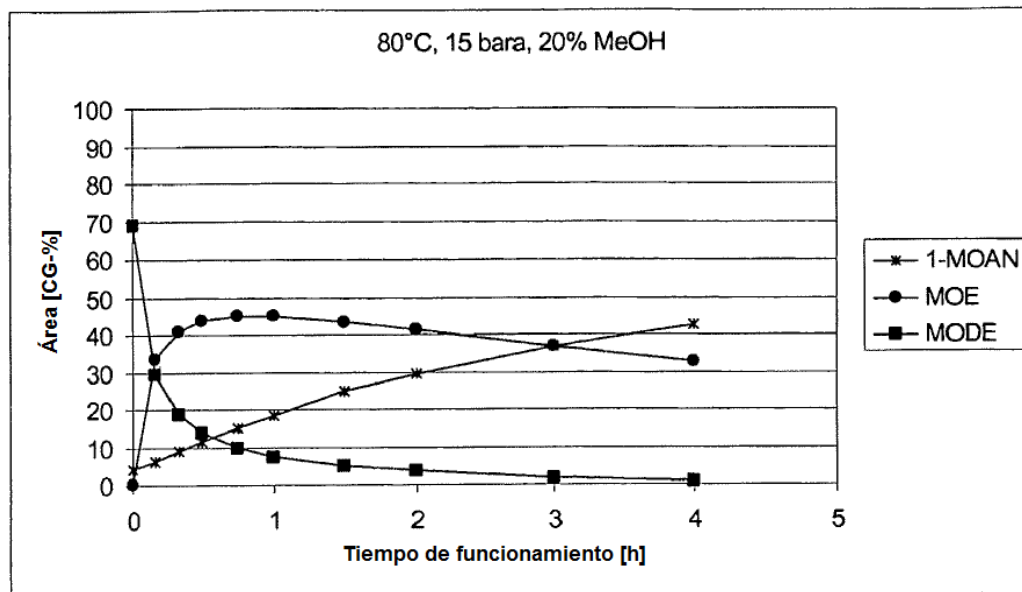


Fig. 3

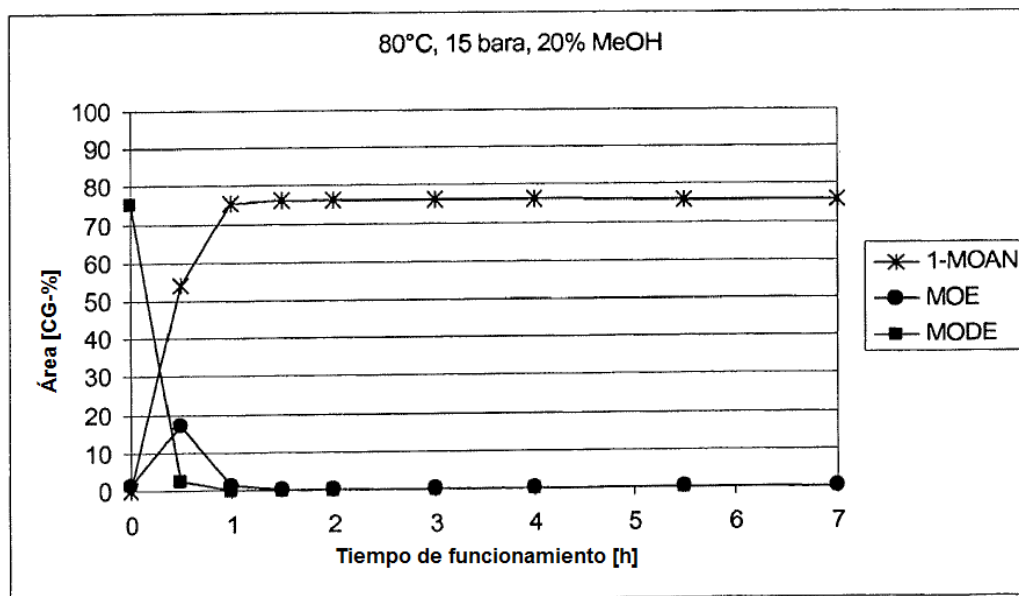


Fig. 4

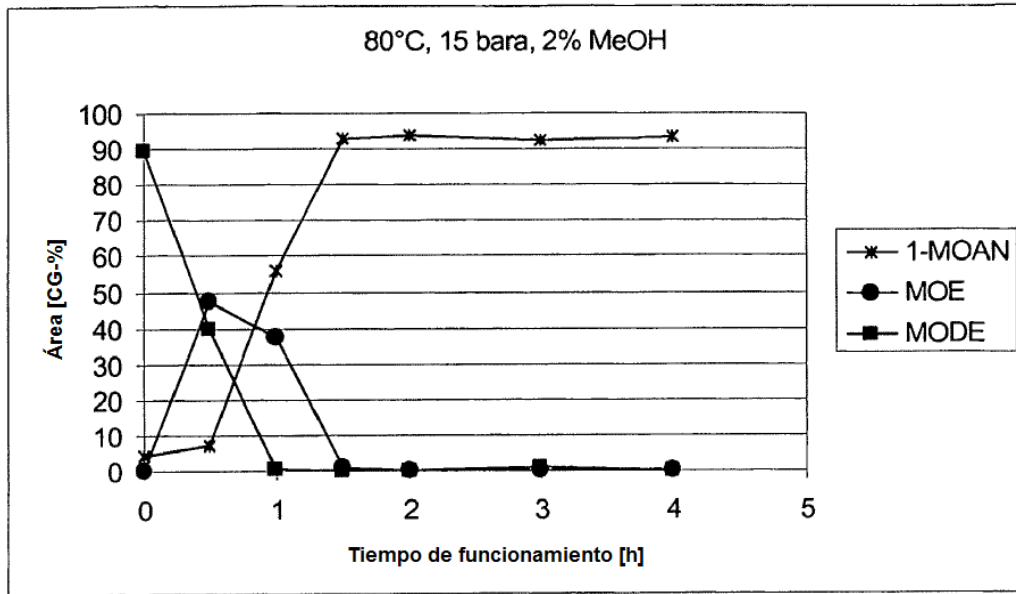


Fig. 5

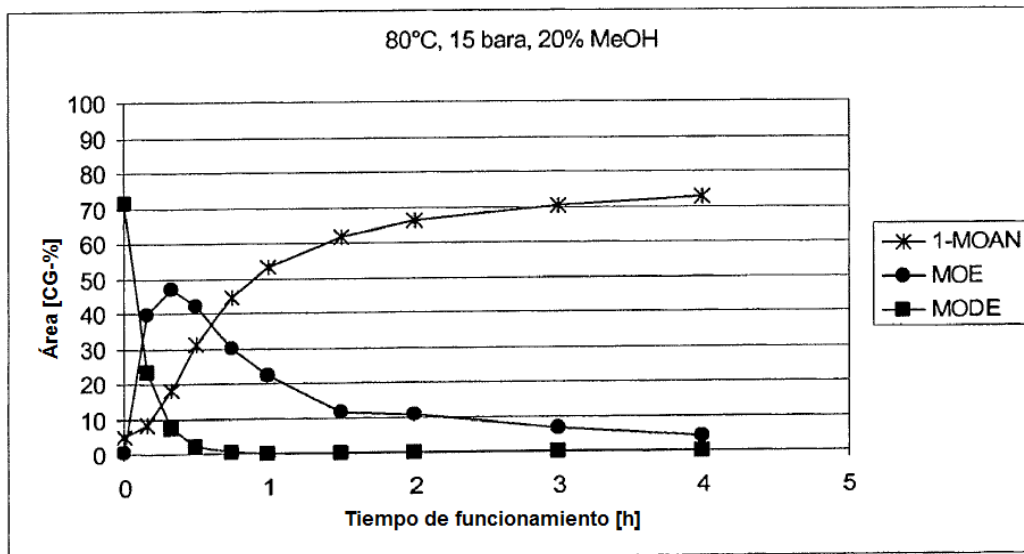
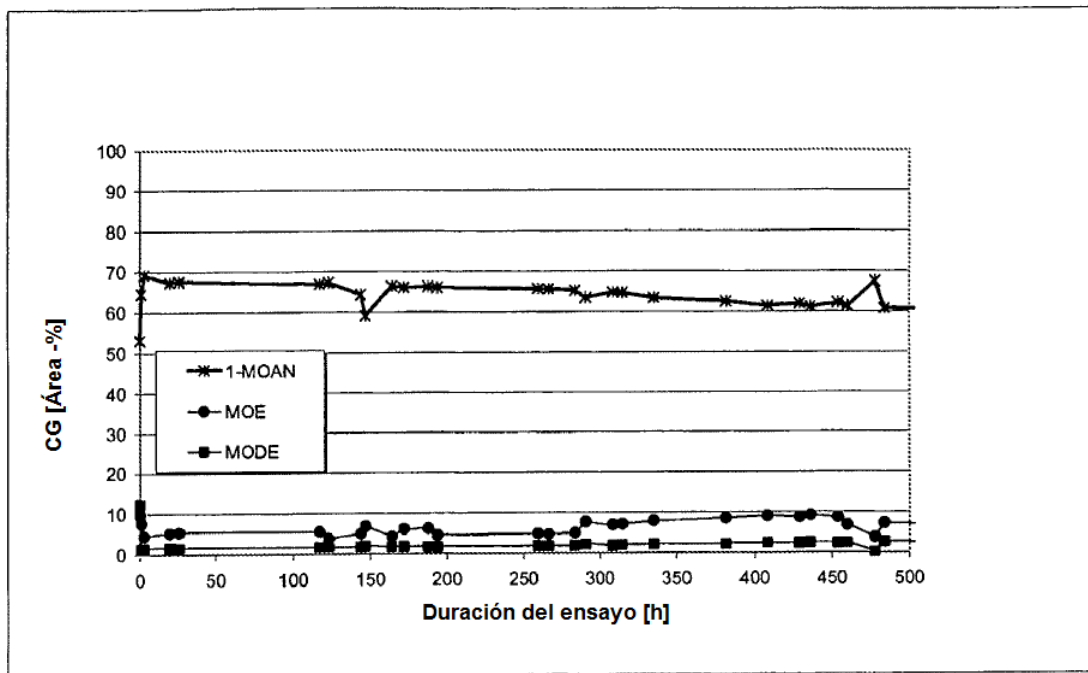


Fig. 6

**Fig. 7**