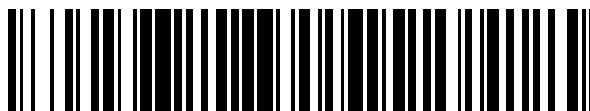


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 250**

51 Int. Cl.:

C07C 5/05 (2006.01)

C07C 5/09 (2006.01)

C07C 7/167 (2006.01)

C07C 7/163 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2007 E 07723306 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2004577**

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación que usa un catalizador que comprende un compuesto intermetálico ordenado**

30 Prioridad:

15.03.2006 EP 06005310

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

14.03.2013

73 Titular/es:

**MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.
(100.0%)
Hofgartenstrasse 8
80539 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**GIEDIGKEIT, RAINER;
ARMBRÜSTER, MARC;
KOVNIR, KIRILL;
GRIN, JURI;
SCHLÖGL, ROBERT;
OSSWALD, JÜRGEN;
RESSLER, THORSTEN y
JENTOFT, ROLF E.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 398 250 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrogenación que usa un catalizador que comprende un compuesto intermetálico ordenado

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso de hidrogenación, en concreto para la hidrogenación selectiva de compuestos hidrocarburos insaturados que usa un catalizador de hidrogenación que comprende un compuesto intermetálico específicamente ordenado, a un catalizador que comprende un soporte y PdGa, Pd₂Ga y/o Pd₃Ga₇ soportado en el anterior, y al uso de un compuesto intermetálico ordenado de Pd-Ga, concretamente, PdGa, Pd₂Ga y/o Pd₃Ga₇ como catalizador.

Antecedentes de la técnica

- 10 Las hidrogenaciones selectivas de compuestos hidrocarburos insaturados son muy importantes en la industria. La pirolisis de la nafta para la producción de etano, propeno, butanos, 1,3-butadieno y compuestos aromáticos es un procedimiento clave de la moderna industria petroquímica. Para la eliminación casi completa de compuestos alquínicos de los cortes C₂, C₃ y C₄, se usan por lo general las hidrogenaciones selectivas.

- 15 Por ejemplo, la hidrogenación del acetileno es un procedimiento industrial importante para eliminar trazas de acetileno en la alimentación de etileno en la producción de polietileno. Como el acetileno envenena el catalizador en la polimerización de etileno a polietileno, el contenido en acetileno en la alimentación de etileno debe ser reducido al intervalo de unas pocas ppm. Además, la eficacia económica requiere una elevada selectividad de la hidrogenación del acetileno en presencia de un exceso de etileno para evitar la hidrogenación del etileno para dar etano.

- 20 Los catalizadores de hidrogenación típicos contienen paladio disperso en óxidos metálicos. Aunque el paladio metálico muestra una actividad elevada, *por ej.* en la hidrogenación del acetileno, solo tiene una selectividad limitada debido a la formación de etano por la hidrogenación total y de C₄ e hidrocarburos superiores mediante reacciones de oligomerización.

- 25 Se ha demostrado que la modificación de los catalizadores de paladio agregando promotores o por aleación con otros metales da como resultado una mayor selectividad y estabilidad a largo plazo en la hidrogenación del acetileno. Por ejemplo, se ha informado de la mayor selectividad en la semihidrogenación de alquinos para Pd combinado con Ag (patente de los Estados Unidos 4.404.124; y D. C. Huang y col., Catal. Lett. 53, 155 - 159 (1998)), Sn (S. Verdier y col., J. Catal., 218, 288 - 295 (2003)), Au (T. V. Choudhary y col., Catal. Lett., 86, 1- 8 (2003)), Ni (P. Miegge y col., J. Catal., 149, 404 - 413 (1994)), y Pb (W. Palczewska y col., J. Mol. Catal., 25, 307 - 316 (1984)). Sin embargo, el rendimiento catalítico de estos catalizadores de Pd modificados sigue siendo insuficiente y mejoras adicionales pueden reducir el coste de la producción de polietileno. Además de la selectividad, debe mejorarse adicionalmente la estabilidad a largo plazo de los catalizadores de paladio.

- 30 El corte C₃ (propileno) se purifica por lo general mediante hidrogenación selectiva de propino (metilacetileno) y propadieno (aleno), y el propileno obtenido se puede procesar adicionalmente a polipropileno.

- 35 Otra hidrogenación selectiva importante en la industria es la eliminación de trazas de 1,3-butadieno de la fracción C₄ tras su separación extractiva. Los catalizadores de Pd/Al₂O₃ se usan habitualmente en esta reacción. Además, es importante la hidrogenación selectiva del 1,5-ciclooctadieno, obtenido a partir de la dimerización cíclica de 1,3-butadieno, a cicloocteno en Pd/Al₂O₃ y de benceno en ciclohexeno en catalizadores de rutenio.

En todas estas hidrogenaciones selectivas, se han deseado durante mucho tiempo mejoras adicionales de la selectividad para los productos deseados y una estabilidad a largo plazo mejorada del catalizador usado.

- 40 Los compuestos intermetálicos PdGa o Pd₃Ga₇ fueron descritos por E. Hellner y col. en Z. Naturforsch. 2a, 177 - 183 (1947) y por K. Khalaff y col. en J. Less-Common Met. 37, 129 - 140 (1974). Sin embargo, hasta la fecha el potencial catalítico de estos compuestos era desconocido.

- 45 El uso de compuestos intermetálicos ordenados como catalizadores en una variedad de reacciones diferentes se ha descrito de forma general en el documento US 2004/0126267 A1 y en el documento WO 2004/012290 A2. Sin embargo, estos documentos no describen la aplicación de este tipo de compuestos a las hidrogenaciones, y menos a las hidrogenaciones selectivas. De hecho, el interés principal en estas referencias se encuentra en su uso en células de combustible. Además, estas solicitudes de patente no describen los compuestos intermetálicos basados en Pd específicos de la presente invención.

- 50 Y. C. Cao y col. en Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 242, 119 - 128 (2005) informan de la hidrodechloración selectiva de tetraclorometano (CCl₄) en catalizadores soportados de platino-galio con un soporte de MgF₂. La adición de galio al catalizador se considera que da como resultado la formación de aleaciones PtGa sobre la superficie del catalizador.

El artículo de N. Tsud y col. en Surface Science 595, 138 - 150 (2005) se refiere a un estudio de las propiedades electrónicas del sistema de adsorción del Sn/Pd(110). Concretamente, se estudia un cristal simple de paladio con estaño depositado sobre el mismo. El sistema Pd-Sn bimetálico se define como caracterizado por una fuerte interacción entre el Pd y el Sn lo que conduce a la formación de aleaciones Pd-Sn.

- 5 B. Coq y col. en Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 173, 117 - 134 (2001) proporcionan una introducción a la influencia de los metales sobre el comportamiento del Pd en catalizadores bimetálicos. Citando artículos anteriores, se trata de la aleación del Pd con Pb, Sn, Ag, Cu, Co, Cr, Sb, Fe, Au, Zn y Tl. Además, se menciona el mejor comportamiento de dichas aleaciones de Pd en reacciones de hidrogenación.

10 Es por tanto un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la hidrogenación de compuestos hidrocarburos insaturados, en particular del etino (acetileno) mezclado con un exceso importante de eteno (etileno para dar eteno, que supere los inconvenientes de la técnica anterior detallados anteriormente, y que muestre una selectividad mejorada respecto al producto diana. Otro objetivo es proporcionar catalizadores novedosos que tengan las propiedades beneficiosas anteriormente mencionadas en reacciones de hidrogenación selectiva, en particular la hidrogenación selectiva del acetileno para dar etileno cuando el etileno está presente en una cantidad en exceso.

15 **Resumen de la invención**

Los objetivos anteriores se consiguen mediante un procedimiento para la hidrogenación de al menos un compuesto hidrocarburo insaturado usando un catalizador de hidrogenación que comprende un compuesto intermetálico ordenado. El compuesto intermetálico ordenado usado en el procedimiento de la invención comprende al menos un metal de tipo A capaz de activar el hidrógeno, y al menos un metal de tipo B no capaz de activar el hidrógeno, y la estructura del compuesto intermetálico es tal que al menos el 50 % de la primera esfera de coordinación del al menos un tipo de metal de tipo A está ocupada por átomos de metales de tipo B, seleccionándose los metales A y B de los grupos definidos en la reivindicación 1 adjunta.

25 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un catalizador que comprende un soporte y un compuesto intermetálico ordenado soportado sobre el mismo, en el que el compuesto intermetálico ordenado es PdGa, Pd₂Ga y/o Pd₃Ga₇.

De acuerdo con otro aspecto más, la presente invención se refiere al uso de un compuesto intermetálico ordenado binario de Pd-Ga, concretamente PdGa, Pd₂Ga o Pd₃Ga₇, como catalizador.

Las realizaciones preferidas de la presente invención son el sujeto de las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

30 La Fig. 1 muestra la coordinación de los átomos de Pd en PdGa (Fig. 1a) y en Pd₃Ga₇ (Fig. 1b).

La Fig. 2 muestra la evolución de los modelos XRD in situ medidos durante el tratamiento térmico de PdGa en hidrógeno al 50 % en helio, de 323 a 723 K.

La Fig. 3 muestra la conversión (Fig. 3a) y la selectividad (Fig. 3b) de PdGa (40 mg), Pd₃Ga₇ (100 mg), Pd/Al₂O₃ (0,15 mg), y Pd₂₀Ag₈₀ (200 mg) en la hidrogenación de acetileno en mezcla con un exceso de etileno a 473 K.

35 La Fig. 4 muestra la conversión (Fig. 4a) y la selectividad (Fig. 4b) de Pd₂Ga tal como fue preparado (10 mg, Pd₂Ga molido en argón (0,8 mg) y Pd/Al₂O₃ (0,1 mg) en la hidrogenación de acetileno en mezcla con un exceso de etileno a 473 K.

La Fig. 5 muestra la conversión (Fig. 5a) y la selectividad (Fig. 5b) de Pd₂Ge (0.5 mg) y PdZn (100 mg) en la hidrogenación de acetileno en mezcla con un exceso de etileno a 473 K.

40 La Fig. 6 muestra la conversión y la selectividad de la hidrogenación de acetileno para dar etileno en presencia de un exceso de etileno a 473 K usando PtZn como catalizador.

Descripción detallada de la invención

Las ventajas del procedimiento de hidrogenación de la presente invención se pueden conseguir preferentemente si la hidrogenación transcurre de una forma selectiva.

45 Todo el que siga el campo de la hidrogenación catalítica está familiarizado con la expresión "hidrogenaciones selectivas". Por lo general, una reacción química se considera selectiva si reacciona preferentemente con uno de varios grupos funcionales de reactividad similar que están presentes en las moléculas de la mezcla de reacción, mientras que los grupos funcionales restantes de este tipo reaccionan en un grado significativamente menor, es decir, escasamente reaccionan en el caso de reacciones fuertemente selectivas. Dicho de otra forma, una hidrogenación es selectiva si se selecciona una determinada reacción de hidrogenación (o determinadas reacciones de hidrogenación) entre las diferentes reacciones de hidrogenación que son posibles en la mezcla de reacción. En consecuencia, la expresión

“hidrogenación selectiva” tal como se usa en el presente documento, se refiere por ejemplo a las siguientes situaciones: (1) algunas insaturaciones (*por ej.*, dobles y/o triples enlaces) del compuesto hidrocarburo insaturado que va a reaccionar se hidrogenan con preferencia mientras que el resto de insaturaciones reaccionan en un grado significativamente inferior, y (2) en el caso que una o más insaturaciones del compuesto hidrocarburo insaturado que va a reaccionar se puedan hidrogenar dos veces (*por ej.*, triples enlaces), se hidrogenan preferentemente solo una vez, y la segunda etapa de la reacción se observa en raras ocasiones. Para los fines de la presente invención, una hidrogenación se considera selectiva si la relación molar del compuesto diana deseado respecto al compuesto o compuestos diana no deseados es superior a 1 : 1, preferiblemente superior a 2 : 1, más preferiblemente superior a 5 : 1, y con máxima preferencia superior a 10 : 1.

Un ejemplo típico de la situación (1) es la hidrogenación de un alcadieno para dar principalmente, preferiblemente de forma casi exclusiva, el correspondiente alqueno sin una reacción sustancial del alqueno para dar el correspondiente alcano. La situación (2) se puede ilustrar por la reacción de un alquino para dar principalmente el correspondiente alqueno, mientras que la reacción consecutiva del alqueno para dar el alcano rara vez se produce. Como se apreciará fácilmente a partir de lo anterior, las dos situaciones no se excluyen mutuamente. Esto significa que ambas situaciones anteriores pueden existir en la hidrogenación selectiva de una molécula específica. En el caso de la reacción del acetileno en un importante exceso de etileno, que correspondería a la situación (2), es importante que el etileno, a pesar de su elevada concentración, se convierta en etano con dificultad.

En la sección Técnica anterior de la presente memoria descriptiva se describen ejemplos de hidrogenaciones selectivas.

El compuesto hidrocarburo insaturado usado en el procedimiento de hidrogenación selectiva de la presente invención no está limitado en su tipo siempre que contenga una o más insaturaciones susceptibles de hidrogenación y constituya un problema de selectividad como se ha detallado anteriormente. Por ejemplo, el compuesto hidrocarburo insaturado puede ser un compuesto carbonilo insaturado, *por ej.*, un compuesto que tenga tanto un resto carbonilo como un doble enlace carbono-carbono en la molécula. Sin embargo, el compuesto hidrocarburo insaturado contiene preferiblemente como insaturaciones susceptibles a la hidrogenación, enlaces dobles carbono-carbono y enlaces triples carbono-carbono y está exenta de otras insaturaciones susceptibles a la hidrogenación, es decir, grupo(s) que se puedan hidrogenar. De acuerdo con una realización más preferida, el compuesto hidrocarburo insaturado se selecciona del grupo constituido por alcadienos, alcatrienos y alcapolienos; alquinos, dialquinos, trialquinos y polialquinos; y compuestos aromáticos. Los alcadienos, alcatrienos y alcapolienos, y los alquinos, dialquinos, trialquinos y polialquinos incluyen compuestos tanto alicíclicos como cíclicos. Aún más preferiblemente, el compuesto hidrocarburo insaturado se selecciona del grupo constituido por alcadienos, cicloalcadienos, alquinos y benceno.

El alcadieno puede ser 1,3-butadieno, que se convertirá mediante la hidrogenación selectiva de la presente invención principalmente en 1-buteno, sin hidrogenarse totalmente a butano en un grado significativo. El cicloalcadieno es, por ejemplo, 1,5-ciclooctadieno, que tras la hidrogenación selectiva de invención dará cicloocteno, siendo el ciclooctano resultante de la hidrogenación completa un producto minoritario. La hidrogenación selectiva del benceno dará como resultado ciclohexeno con cantidades menores de ciclohexadieno y ciclohexano. Un ejemplo de hidrogenación selectiva de un triple enlace en presencia de un doble enlace es la purificación de 1,3-butadieno mediante la hidrogenación del vinil acetileno presente en la mezcla. Otro ejemplo más de una hidrogenación selectiva es la reacción del nitrobenceno para dar anilina.

El alquino es preferiblemente etino (acetileno), y esta es la realización más preferida de la presente invención. Mediante el procedimiento de hidrogenación selectiva de la invención, el etino se convertirá predominantemente en eteno (etileno), mientras que la hidrogenación de eteno para dar etano es despreciable. Esto es incluso de esta forma cuando la hidrogenación selectiva del etino se lleva a cabo en condiciones de reacción en las que etino está presente en la mezcla con un exceso de etano con respecto al etino, que es una realización especialmente preferida de la hidrogenación selectiva del etino de acuerdo con la presente invención. Más preferiblemente, el eteno está presente en la mezcla de reacción a hidrogenar con un importante exceso con respecto al etino. La relación ponderal del etino al eteno en la mezcla de partida de la hidrogenación selectiva del etino de la invención es preferiblemente de 1 : 10 a 1 : 10⁶, más preferiblemente de 1 : 50 a 1 : 10³. En procedimientos industriales, la relación ponderal del etino al eteno en la mezcla obtenida tras la hidrogenación selectiva es de forma típica tan grande como > 10⁶.

La hidrogenación selectiva del fenil acetileno a estireno en un exceso de estireno es otro ejemplo de hidrogenación selectiva. Como se apreciará, esta reacción es la contraparte para el poliestireno de la hidrogenación selectiva del acetileno en presencia de un exceso de etileno en la alimentación usada para la preparación del polietileno.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “compuesto intermetálico ordenado” se refiere a un compuesto constituido por más de un metal y que tiene una estructura cristalina ordenada. Para los fines de la presente memoria descriptiva, el boro (B), el silicio (Si) y el arsénico (As) se consideran como “metales” ya que pueden formar compuestos intermetálicos. En la estructura cristalina ordenada, prácticamente todas las celdillas unidad incluyen la misma disposición de átomos metálicos.

El catalizador para uso en la invención puede ser un catalizador no soportado o un catalizador soportado. Si se trata de un catalizador no soportado, el compuesto intermetálico ordenado puede constituir al menos el 90 %, preferiblemente al

menos el 95 %, más preferiblemente al menos el 99 % del catalizador. El resto hasta el 100 % puede estar constituido, por ejemplo, de volúmenes de compuesto intermetálico no ordenado lo que puede ser debido, *por ej.*, al procedimiento de preparación del compuesto intermetálico ordenado. Lo más preferible, el catalizador para usar en el procedimiento de hidrogenación selectiva de la invención consiste en su totalidad en un compuesto intermetálico ordenado.

5 Se apreciará que en el compuesto intermetálico ordenado pueden estar presentes los defectos que habitualmente no se pueden evitar en su totalidad en un cristal real. Dichos defectos pueden dar lugar a que un número pequeño de celdillas unidad del compuesto intermetálico ordenado tengan una disposición de los átomos metálicos diferente de la existente en la mayoría de celdillas unidad. Entre los tipos de defectos se incluyen, por ejemplo vacantes, intersticiales, sustituciones de átomos, y defectos anti-sitio.

10 Las imperfecciones del cristal debidas a la presencia de defectos conducirán a un determinado intervalo de homogeneidad de los compuestos intermetálicos ordenados. Sin embargo, las fórmulas usadas en la presente memoria descriptiva se refieren a la estructura del cristal ideal. Como se apreciará de lo anterior, la relación estequiométrica de los metales que conforman el compuesto intermetálico ordenado según se usa en la fórmula puede variar hacia arriba y hacia abajo. Para dar un ejemplo, si un compuesto intermetálico ordenado binario se ha representado mediante la
15 fórmula general A_xB_y , entonces x e y pueden de forma independiente ser un número entero de 1 o más. En la presente memoria descriptiva, AB (es decir, $x = y = 1$) y A_3B_7 representan compuestos intermetálicos ordenados que tienen una determinada relación estequiométrica de los metales constituyentes (por ejemplo, PdGa y Pd_3Ga_7). Teniendo en cuenta el intervalo de homogeneidad anterior, los valores de x e y pueden ser ligeramente más grandes o ligeramente más pequeños que los números enteros indicados en la fórmula. Por ejemplo, en el caso de AB (es decir, $x = y = 1$), tal como
20 en PdGa, los valores reales de x o y pueden estar entre aproximadamente 0,9 y 1,1.

Los compuestos intermetálicos ordenados de la invención pueden tener una variedad de relaciones estequiométricas. Preferiblemente, los compuestos intermetálicos ordenados son compuestos binarios, es decir, compuestos que comprenden dos tipos de metales, pero también pueden ser compuestos intermetálicos terciarios o multinarios. Un ejemplo de un compuesto intermetálico ordenado ternario para usar en la presente invención es Pd_2PtGa_3 .

25 Los compuestos intermetálicos ordenados comprendidos en el significado de la presente invención se deben distinguir de las aleaciones metálicas y las soluciones sólidas de metales. Las aleaciones y las soluciones sólidas no tienen una estructura atómica ordenada, como se ha descrito anteriormente. Los átomos metálicos están dispuestos de manera aleatoria en las celdillas unitarias de las aleaciones y las soluciones sólidas.

30 Los compuestos intermetálicos ordenados tienen también por lo general una disposición atómica más estable en comparación con las aleaciones y las soluciones sólidas. Esto da como resultado una vida útil mejorada del catalizador en las condiciones de reacción. En aleaciones y soluciones sólidas, los átomos son propensos a migrar, lo que se asocia con una reducción en el rendimiento catalítico.

El compuesto intermetálico ordenado para usar en los procedimientos de acuerdo con la presente invención comprende al menos un metal de tipo A capaz de activar el hidrógeno según se ha definido en la reivindicación 1 y al menos un
35 metal de tipo B no capaz de activar el hidrógeno según se ha definido en la reivindicación 1, y la estructura del compuesto intermetálico ordenado es tal que al menos una clase de los metales de tipo A, preferiblemente todos los metales de tipo A, está mayoritariamente rodeada por átomos del metal de tipo B. En este contexto, el término "mayoritariamente" representa el hecho de que pueden existir defectos debidos a sustituciones atómicas de forma que puede haber algunos metales de tipo A en la estructura del compuesto intermetálico, en la primera esfera de
40 coordinación de los cuales haya también uno o más átomos del metal de tipo A. El requisito anterior de estar mayoritariamente rodeado se cumple si al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 %, más preferiblemente al menos el 90 %, y lo más preferiblemente aproximadamente 100 % de la primera esfera de coordinación de al menos una clase de los metales de tipo A está ocupada por átomos de los metales de tipo B. La situación anterior es que los átomos del metal de tipo A (Pd) están mayoritariamente, de forma más específica exclusivamente, rodeados, por átomos del
45 metal de tipo B.

(Ga) se ilustra por el PdGa de la Fig. 1a, y por el Pd_3Ga_7 de la Fig. 1b. La realización de los compuestos intermetálicos ordenados para usar en el procedimiento de la invención en los que átomos del metal de tipo A están totalmente rodeados por los átomos del metal de tipo B, es decir, en que aproximadamente el 100 % de la primera esfera de
50 coordinación de la al menos una clase de metal de tipo A está ocupada por átomos de metales de tipo B, sin embargo, no excluye la presencia de defectos. La característica de la estructura del compuesto intermetálico ordenado es tal que al menos una clase de metal de tipo A, preferiblemente todos los metales de tipo A, estén rodeados mayoritariamente por átomos de metal de tipo B, lo que indica que los átomos del metal de tipo A están coordinados predominantemente con átomos de metales de tipo B, es decir, coordinados en al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 80 %, y más preferiblemente aproximadamente 100 % con metales de tipo B.

55 La relación molar de los metales de los tipos A y B (A:B) puede ser de 20 : 1 a 1 : 20. De forma típica es de 2 : 1 a 1 : 20, preferiblemente de 1 : 1 a 1 : 20, más preferiblemente de 1 : 1 a 1 : 5. El metal de tipo A Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, y Au. Cr, Mo, W, Fe, Co, Rh, Ni, Pd y Pt se prefieren. Los metales de tipo B se selecciona del grupo constituido por B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Zn, Cd y Hg, es decir, los metales de los grupos 12,

13, 14 y 15 de la Tabla Periódica. De acuerdo con una realización preferida, los metales mencionados *por ej.*, de los grupos 12, 13, 14 y 15 de la Tabla Periódica como metales de tipo B se combinan con paladio y/o platino y/u otro metal de tipo A para formar el compuesto intermetálico ordenado, que es más preferiblemente un compuesto intermetálico ordenado.

5 El compuesto intermetálico para usar en el procedimiento de la presente invención se selecciona más preferiblemente entre compuestos intermetálicos de Pd con al menos uno de B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn y Zn, compuestos intermetálicos de Pt con al menos uno de Al, Ga, In, Tl, Sn y Zn, y compuestos intermetálicos Pd/Pt con al menos uno de Al, Ga, In, Tl y Sn, tal como Pd₂PtGa₃. Preferiblemente, el compuesto intermetálico ordenado es un compuesto binario de Pd en combinación con B, Al, Si, Ge, Zn o Ga, más preferiblemente es un compuesto binario de Pd en combinación con Ge, Zn
10 o Ga. De acuerdo con una realización más preferida, el compuesto intermetálico ordenado para usar en el procedimiento de la presente invención es un compuesto intermetálico binario ordenado Pd-Ga. De acuerdo con otra realización preferida, el compuesto intermetálico ordenado es un compuesto binario de Pt en combinación con Zn. Los compuestos intermetálicos anteriores, en concreto los compuestos intermetálicos binarios ordenados que comprenden Pd se usan preferiblemente en la hidrogenación selectiva de múltiples enlaces carbono-carbono, especialmente la hidrogenación selectiva de triples enlaces carbono-carbono para dar el correspondiente alqueno. Los compuestos a hidrogenar están preferiblemente exentos de cualquier grupo insaturado que se pueda hidrogenar distinto de los triple(s) enlace(s) carbono-carbono.
15

El compuesto intermetálico ordenado específico a usar en el procedimiento de hidrogenación selectiva de la presente invención es preferiblemente Pd₂Ga, PdGa, PdGa₅, Pd₃Ga₇, PdSn, PdSn₂, Pd₂Ge, PdZn, PtGa o PtZn; más preferiblemente PdGa, Pd₂Ga, PdGa₅ o Pd₃Ga₇; y lo más preferiblemente PdGa, Pd₂Ga o Pd₃Ga₇. Estos compuestos intermetálicos específicos se pueden usar en la hidrogenación selectiva de cualquier hidrocarburo insaturado, concretamente, en las siguientes reacciones: (ciclo)alcadieno → (ciclo)alqueno y alquino → alqueno (en particular, etino → eteno).
20

En una realización especialmente preferida del procedimiento de hidrogenación selectiva de la invención, el al menos un compuesto hidrocarburo insaturado es etino (acetileno), y el compuesto intermetálico es un compuesto intermetálico ordenado binario de Pd-Ga, preferiblemente PdGa o Pd₃Ga₇. Incluso más preferiblemente, la hidrogenación selectiva de etino a eteno se lleva a cabo con los anteriores compuestos intermetálicos ordenados en las anteriores condiciones de reacción en las que el material de partida de etino está presenta mezclado con eteno, estando el eteno presente en un importante exceso con respecto al etino.
25

Los presentes inventores descubrieron sorprendentemente que los compuestos intermetálicos citados en la Reivindicación 1 ofrecen ventajas distintivas en las hidrogenaciones selectivas, *por ej.*, respecto de los catalizadores monometálicos soportados de la técnica anterior, tal como catalizadores soportados de paladio, platino y rodio, y sobre los catalizadores aleados o estimulados de paladio, en términos de selectividad para el producto deseado. Sin desear quedar vinculado por teoría alguna, se asume que la selectividad mejorada se debe a la estructura definida de los sitios activos permitiendo solamente determinadas geometrías de adsorción del compuesto hidrocarburo insaturado a hidrogenar. Puesto que los átomos de al menos un metal de tipo A, preferiblemente todos los átomos de tipo A en la estructura del compuesto intermetálico ordenado están mayoritariamente rodeados por átomos de tipo B, los átomos individuales de los metales de tipo A están aislados. Se considera que esto evita un suministro en exceso de hidrógeno activado, y produce una selectividad mejorada. Debido al aislamiento de los átomos de tipo A, solamente son posibles determinadas geometrías de los reactivos.
30
35
40

De acuerdo con otro aspecto, la invención se refiere a catalizadores soportados que comprenden PdGa, Pd₂Ga y/o Pd₃Ga₇.

Se pueden usar procedimientos de cribado de catalizadores para determinar fácilmente qué compuestos intermetálicos ordenados son bien adecuados para catalizar un tipo específico de hidrogenación (selectiva). Los procedimientos de cribado adecuados se han descrito en A. Hagemeyer, A. Strasser, P. Volpe, F. Anthony, High-throughput screening in heterogeneous catalysis: Technologies, strategies and applications, Wiley-VCh, Weinheim, 2004.
45

La persona experta en el campo de la hidrogenación catalítica seleccionará y optimizará con facilidad los parámetros de reacción de una determinada reacción de hidrogenación selectiva. Por ejemplo, el intervalo de temperaturas de las reacciones industriales de hidrogenación selectiva es normalmente de 10 °C a 300 °C, preferiblemente de 20 °C a 250 °C, lo más preferiblemente de 30 °C a 200 °C. La presión es por lo general de 1 a 100 bar (de 10⁵ a 10⁷ N/m²), preferiblemente de 2 a 75 bar (de 2 x 10⁵ a 7,5 x 10⁶ N/m²), lo más preferiblemente de 5 a 50 bar (de 5 x 10⁵ a 5 x 10⁶ N/m²). Para más detalles, se hace referencia al documento WO 03/106020.
50

Los presentes inventores han descubierto que los compuestos intermetálicos ordenados binarios que contienen paladio y galio son especialmente útiles como catalizadores de hidrogenación selectiva, especialmente en la hidrogenación selectiva del acetileno para dar etileno. De acuerdo con esto, la presente invención se dirige en otro aspecto al uso de un compuesto intermetálico ordenado de Pd-Ga, concretamente, PdGa, Pd₂Ga o Pd₃Ga₇, como catalizador. Los presentes inventores han descubierto que este tipo de compuestos intermetálicos ordenados ofrecen ventajas específicas en catálisis, en particular, en el campo de las hidrogenaciones selectivas. Debido a su relación de electronegatividades (Pd:
55

1.4; Ga: 1.8), el paladio queda retenido en el estado metálico, pero a la vez, se puede formar un enlace covalente Pd-Ga de fortaleza suficiente. Se considera que estos factores electrónicos conducen a la elevada estabilidad estructural de los compuestos intermetálicos ordenados binarios de Pd-Ga. Además, los enlaces covalentes son propensos a suprimir e incluso a evitar la formación de hidruros. Esto evita un suministro en exceso de hidrógeno activo, lo que puede reducir la selectividad.

Por las razones anteriores, se ha descubierto que los compuestos intermetálicos ordenados binarios de Pd-Ga son excelentes catalizadores de hidrogenación, (especialmente, en reacciones de hidrogenación selectiva) debido a su excelente selectividad y estabilidad. Por supuesto, debido a su notable estabilidad, también son candidatos prometedores como catalizadores para otros tipos de reacciones.

La relación estequiométrica entre Pd y Ga en el compuesto intermetálico ordenado de la invención puede estar en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 20. El intervalo Pd : Ga es preferiblemente de 2 : 1 a 1 : 20, más preferiblemente de 1 : 1 a 1 : 5. Los ejemplos de compuestos intermetálicos ordenados binarios de Pd-Ga son PdGa, PdGa₅, Pd₃Ga₇, y Pd₂Ga. PdGa, Pd₂Ga y Pd₃Ga₇ son especialmente preferidos. Se ha descubierto que estos compuestos intermetálicos ordenados binarios de Pd, y también Pd₂Ge y PdZn son catalizadores de hidrogenación fuertemente selectivos, *por ej.*, en la hidrogenación selectiva del acetileno para dar etileno, incluso aunque el acetileno de la alimentación esté mezclado con un importante exceso de etileno. Además, PdGa y Pd₃Ga₇ han demostrado tener una estabilidad estructural notable en diferentes condiciones de reacción, *por ej.*, en atmósferas gaseosas reactivas de hidrógeno, diferentes hidrocarburos, monóxido de carbono y oxígeno, especialmente en condiciones de reacción que se usan de forma típica en las hidrogenaciones selectivas industriales, *por ej.*, temperaturas desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 500 K. Esto convierte a PdGa y Pd₃Ga₇ (*por ej.*, en estado no soportado) en catalizadores muy atractivos en general, y particularmente para hidrogenaciones selectivas y especialmente en la hidrogenación industrial del acetileno en mezcla con un importante exceso de etileno para producir etileno con elevada selectividad.

Los compuestos intermetálicos ordenados para usar en el procedimiento de la invención se pueden fabricar, por ejemplo, fundiendo una cantidad de los metales constituyentes adecuada para formar el compuesto intermetálico. Los metales sometidos al tratamiento térmico están presentes en una relación molar correspondiente a su relación molar en el compuesto intermetálico. Preferiblemente, la fusión de los metales se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte, tal como argón y nitrógeno, preferiblemente argón. Este procedimiento de fabricación es habitual en química del estado sólido. El procedimiento para preparar PdGa y Pd₃Ga₇ se describe, por ejemplo, en los ejemplos de trabajo de la presente solicitud, y con más detalle en R. Giedigkeit, Diploma thesis, Technische Universität Darmstadt (Alemania), 1998, cuyo contenido se incorpora por referencia en su totalidad al presente documento.

La preparación de algunos compuestos intermetálicos ordenados puede implicar etapas de recocido, *por ej.*, cuando los respectivos compuestos no cristalizan a partir del fundido. Para dar un ejemplo, esto es necesario para el Pd₃Ga₇ que no muestra un comportamiento de fusión congruente. Si se observa el diagrama de fases del correspondiente sistema intermetálico, la persona experta concluirá que el recocido es necesario para conseguir el equilibrio termodinámico de la muestra de forma que se forme una modificación termodinámicamente más estable. El recocido se lleva a cabo preferiblemente para una cantidad de tiempo y temperatura tan prolongados como sea posible.

Como se ha indicado anteriormente, el compuesto intermetálico ordenado para usar en el procedimiento de la invención se puede usar en la forma tal cual fue sintetizado como catalizador no soportado. En este caso, el área superficial específica (procedimiento BET, adsorción de N₂, para más detalles, consulte los Ejemplos) está de forma típica en el intervalo de 0,001 a 0,1 m²/g. Para aumentar el área superficial del catalizador, para potenciar la actividad del catalizador, se ha demostrado beneficioso triturar (*por ej.*, pulverizar) el compuesto intermetálico ordenado. Por ejemplo, el compuesto intermetálico ordenado obtenido por fusión de los metales constituyentes como se ha explicado anteriormente se puede triturar con un aumento relacionado de actividad del catalizador. El medio usado para triturar (*por ej.*, pulverizar) el compuesto intermetálico ordenado no está limitado en su clase, y puede ser un molino de bolas, molino de vaivén, criomolino, molinos planetarios, etc. opcionalmente en atmósfera de argón. Como alternativa, los compuestos intermetálicos ordenados se pueden moler a mano, *por ej.*, con un mortero. Los tratamientos de trituración anteriores dan como resultado un área superficial específica para el compuesto intermetálico ordenado que de forma típica está en el intervalo de 0,05 a 20 m²/g, preferiblemente de 0,1 a 10 m²/g, y lo más preferiblemente de 0,2 a 5 m²/g.

Para aumentar la actividad catalítica de los compuestos intermetálicos ordenados de la invención, su superficie se puede someter a tratamiento con un mordiente de la superficie antes de usarse como catalizador de hidrogenación en la hidrogenación selectiva. La técnica de tratamiento con un mordiente de la superficie se puede llevar a cabo antes o después del tratamiento de trituración; se prefiere llevar a cabo el tratamiento con un mordiente posteriormente al tratamiento de trituración. Sin embargo, los compuestos intermetálicos ordenados, *por ej.*, los compuestos binarios Pd-Ga, se usan preferiblemente como catalizadores en estado sin tratamiento con un mordiente.

El tratamiento con un mordiente de la superficie se puede llevar a cabo mediante ataque químico, *por ej.*, usando soluciones alcalinas de mordiente y aminas formadoras de complejos, tales como el EDTA y sus derivados, dependiendo del compuesto intermetálico ordenado particular que se deba tratar con un mordiente. Las soluciones alcalinas de mordiente útiles son, por ejemplo, soluciones de hidróxido alcalino acuoso (*por ej.*, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio) y soluciones de hidróxido alcalinotérreo; y soluciones acuosas de amoníaco. En el caso de los compuestos

intermetálicos ordenados de paladio y galio, en particular PdGa y Pd₃Ga₇, el uso de una solución alcalina de mordiente con un pH en el intervalo entre 8,0 y 10,5 dio como resultado catalizadores de hidrogenación que muestran la hidrogenación selectiva del acetileno con una actividad elevada manteniendo al mismo tiempo una selectividad y duración del catalizador excelentes. En el caso de PdGa con un pH de aproximadamente 9,0 y en el caso de Pd₃Ga₇ un pH de 10.5 proporcionaron los mejores resultados en términos de actividad de la hidrogenación selectiva del acetileno.

Como la actividad catalítica de los compuestos intermetálicos ordenados se puede aumentar mediante el tratamiento con un mordiente de la superficie, la selectividad, *por ej.*, en la reacción del acetileno, se puede reducir ligeramente tras el tratamiento con mordiente. Para recuperar la selectividad del compuesto intermetálico ordenado no tratado con mordiente, se puede llevar a cabo un revenido a temperatura reducida para conseguir la sinterización de las partículas de paladio. Las temperaturas adecuadas de revenido son 50 - 500 °C, preferiblemente 80 - 400 °C, más preferiblemente 100 - 300 °C.

El área superficial del catalizador de hidrogenación para usar en el procedimiento de la presente invención también se puede aumentar usando procedimientos de precipitación, química sol-gel y soportes inertes.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de PdGa, Pd₂Ga o Pd₃Ga₇ como catalizador, y a un catalizador soportado que comprende PdGa, Pd₂Ga o Pd₃Ga₇ o una mezcla de estos, provistos sobre un soporte. Los soportes adecuados son los usados habitualmente en catálisis, *por ej.*, compuestos con una elevada área superficial, como carbón activo, alúmina, sílice, silicatos, etc.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención y no deben tomarse como limitantes de la presente invención.

20 Ejemplos

Preparación de catalizadores

Se prepararon compuestos intermetálicos binarios de paladio y galio mediante fusión de las correspondientes cantidades de Pd y Ga en crisoles de carbono vítreo en atmósfera de argón en un horno de inducción de alta frecuencia. Se usaron 1,2083 g de paladio (químicamente puro 99,95 %) y 0,7917 (químicamente puro 99,99 %) para obtener 2 g de PdGa (11,354 mmol). 0,7909 g de Pd (7,432 mmol) y 1,2091 g de Ga (17,340 mmol) dieron como resultado 2 g de Pd₃Ga₇. Se preparó Pd₂Ga de una manera similar. La estructura cristalina de los productos obtenidos se controló mediante difracción de rayos X usando el difractómetro STOE STADI P (radiación de Cu K_{α1}, monocromador de Ge curvado) en geometría de transmisión con un detector sensible a la posición lineal y comparación con los datos de referencia de la bibliografía.

Tras la fusión, Pd₃Ga₇ se sometió a recocción a 673 K durante 800 h en un crisol de carbono vítreo cerrado herméticamente en un tubo relleno con argón. Pd₂Ga se sometió a recocción a 1073 K durante 170 h en ampollas de cuarzo en las que se había hecho el vacío y cerradas herméticamente. Se usó PdGa sin someter a recocción adicional.

Se pulverizaron las muestras en un molino de vaivén (Retsch MM 200, recipiente de WC de 4 ml, 2 bolas de WC) durante 2 X 30 min para PdGa y 2 X 10 min para Pd₃Ga₇ a 25 Hz. Se usó Pd₂Ga tanto como fue preparado después de la molienda en un mortero o bien tras molienda en una atmósfera de Ar usando el anterior molino de vaivén durante 2 X 30 min.

Se preparó Pd₂Ge fundiendo las correspondientes cantidades de metales de Pd y Ge en crisoles de carbono vítreo en atmósfera de argón en un horno de inducción de alta frecuencia. Tras la fusión, el lingote del compuesto intermetálico se sometió a recocción a 1073 K durante 170 h en una ampolla de vidrio de cuarzo cerrada herméticamente y en la que se había hecho el vacío.

Se prepararon PdZn y PtZn sometiendo a recocción las correspondientes cantidades de metales en ampollas de vidrio de cuarzo en las que se había hecho el vacío. Las primeras ampollas se calentaron hasta 873 K durante 24 h y se sometieron a recocción a esta temperatura durante 24 h más. A continuación las ampollas se calentaron hasta 1173 K durante 24 h y se sometieron a recocción a esta temperatura durante 72 h. De acuerdo con XRD, PtZn pareció tener una única fase después del tratamiento a dicha temperatura, mientras que PdZn no la tuvo. Por tanto, se molió PdZn, se presionó en forma de píldora y se sometió a recocción adicionalmente a 1173 K durante 3 días. Tras someter a una segunda recocción, se obtuvo un material monofásico.

Con el fin de aumentar la superficie activa de catalizador, se llevó a cabo el ataque con mordiente químico mediante una solución de amoníaco a diversos pH. La solución comercial de amoníaco (Merck, 25 % p.a.) se diluyó con agua hasta el valor de pH requerido. Se llevaron a cabo las medidas del pH con un pH-metro 761 Calimatic de Knick y un electrodo Inlab 422 de Mettler-Toledo calibrado con soluciones tampón (Merck centiPUR pH = 7 y pH = 9). Se añadieron 50 mg de PdGa o Pd₃Ga₇ a 75 ml de la solución de amoníaco diluido y se agitó durante 10 minutos a 300 K. La solución se filtró en un flujo de argón y se lavó con 50 ml más de la solución de amonio diluido. La muestra atacada químicamente se secó haciendo el vacío durante 120 min en un desecador y se almacenó con argón en una guantera.

Caracterización de los catalizadores

En la presente memoria descriptiva, se midió el área superficial específica de los compuestos intermetálicos de acuerdo con el procedimiento BET (Quantachrome Quantasorb Jr.). Las muestras (200 mg) se trataron durante la noche a 393 K en un flujo de helio (20 ml/min) y se llevaron a cabo medidas mediante la determinación de la cantidad total de nitrógeno adsorbido usando tres diferentes concentraciones de nitrógeno.

Se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X in situ (XRD) en un difractor STOE (Cu-K_α) con geometría Bragg Brentano equipado con un monocromador secundario, un contador por centelleo, una cámara de difracción HDK de alta temperatura de Bühler montada sobre un goniómetro. Los gases se mezclaron mediante un controlador de flujo de masas Bronkhorst y se introdujeron en la cámara experimental a un flujo total de 100 ml/min. La composición de los gases de escape se controló de manera continua con un espectrómetro de masas (QMS 200, Pfeiffer). Para los experimentos in situ, normalmente se dispersaron 50 mg de las muestras sobre una banda de acero.

Se estudió la estabilidad térmica de PdGa y Pd₃Ga₇ en helio, oxígeno al 20 % en He, o H₂ al 50 % en helio. Se midieron los modelos de XRD in situ para el PdGa y Pd₃Ga₇ en el intervalo 2θ desde 35,5° a 48,5° y desde 22,5° a 52,5°, respectivamente, con una anchura de paso de 0,02 y un tiempo de recuento de 3 s/paso. PdGa y Pd₃Ga₇ se calentaron desde 323 K a 723 K y desde 323K a 693 K, respectivamente, y se midieron los modelos de XRD isotérmicamente cada 50 K. La tasa de calentamiento eficaz aumentó a 0,5 K/min.

Ambos, PdGa y Pd₃Ga₇ mostraron una estabilidad e integridad estructural notables tras el anterior tratamiento térmico en diversas atmósferas de gases reactivos a las temperaturas habitualmente usadas en las hidrogenaciones selectivas. Esto podría demostrarse, por ejemplo, mediante la difracción de rayos X in situ (tal como se ha descrito anteriormente), así como mediante el análisis gravimétrico térmico (TG y DSC). En la Fig. 2 se muestran los modelos de XRD representativos medidos durante el tratamiento térmico de PdGa en hidrógeno al 50 % en helio desde 323 a 723 K. Como se puede observar, no se detectaron líneas de difracción adicionales correspondientes al metal de Pd, PdO, o Ga₂O₃. El estrechamiento observado de las líneas de difracción es indicador del crecimiento cristalino del material de PdGa. Sin embargo, hasta 500 K que es la temperatura típica empleada para las hidrogenaciones selectivas, el crecimiento de los cristales es pequeño.

Medidas catalíticas

Las investigaciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de flujo pistón consistente en un tubo de cuarzo con una longitud de 300 mm, un diámetro interno de 7 mm y equipado con un vidrio fritado sinterizado para soportar el lecho del catalizador. Para el control de la temperatura, se ubicó un termopar cerca del alambre de calentamiento que rodea al reactor. Se colocó un segundo termopar en el interior del reactor para medir la temperatura del lecho del catalizador. Los gases reactivos se mezclaron con los controladores del flujo de masa Bronkhorst (flujo total 30 ml/min). Un cromatógrafo de gases (GC) Varian CP 4900 Micro de y un espectrómetro de masas (MS) omnistar quadropol de Pfeiffer se usaron para el análisis del gas efluente. El Varian MicroGC contiene tres módulos, cada uno con una columna individual y un detector de conductividad térmica. El hidrógeno y el helio del gas de alimentación, y las posibles impurezas de oxígeno y nitrógeno debidas a fugas en la configuración se separaron en una columna de tamiz molecular. Acetileno, etileno y etano se separaron en una columna de alúmina. Se determinó la concentración total de los hidrocarburos C₄ (1-buteno, 1,3-butadieno, n-butano, trans y cis-2-buteno) usando una columna de siloxano (dimetilpolisiloxano). Los hidrocarburos superiores se separaron también en la columna de siloxano pero no se cuantificaron adicionalmente debido a la presencia de muchos hidrocarburos C₆ y C₈ diferentes y a su baja concentración total (menos de 0,1 % de concentración absoluta de la corriente del producto). Se usaron argón (6.0) y helio (6.0) como gases portadores en la columna del tamiz molecular y en las restantes columnas, respectivamente. Un ciclo de medida que incluía estabilización, muestreo, inyección, y separación tardó entre 4 y 5 minutos.

Se llevaron a cabo experimentos de hidrogenación del acetileno en la condición de 0,5 %, de acetileno, 5 % de hidrógeno, y 50 % de etileno en helio. Se obtuvieron todos los gases de Westfalen Gas (Alemania).

Se midieron la actividad y la selectividad de los materiales en la hidrogenación del acetileno mediante experimentos con temperatura programada y mediante experimentos isotérmicos. Se llevaron a cabo los experimentos a 473 K en el modo isotérmico. Se calculó la tasa de conversión usando la siguiente ecuación:

$$Conv = \frac{C_{bypass} - C_X}{C_{bypass}}$$

en la que C_X es la concentración de acetileno en la corriente del producto y C_{bypass} es la concentración de acetileno en la alimentación antes de la reacción. Se calculó la selectividad a partir de la siguiente ecuación, siendo C_{bypass} la concentración de acetileno antes del reactor y C_X la concentración de acetileno después del reactor:

$$Sel = \frac{(C_{bypass} - C_X)}{C_{bypass} - C_X + C_{etano} + 2 \times C_{C_4H_6}}$$

El cálculo de la selectividad supone que el acetileno se hidrogena solamente a etileno, que puede hidrogenarse adicionalmente a etano. Se supuso que la cantidad de hidrocarburos C_4 y de depósitos de carbono formados era despreciable. Además de la hidrogenación del acetileno a etano, el etileno procedente de la alimentación se puede hidrogenar a etano, que está incluido en la ecuación de selectividad. A fin de medir la selectividad en la hidrogenación del acetileno en la misma conversión, se usaron diferentes cantidades de catalizadores de acuerdo con su actividad específica determinada en un experimento previo.

Se calculó la actividad de las muestras usando la siguiente ecuación:

$$Act = \frac{Conv \cdot C_{alim} \cdot C_{exp}}{m_{cat}}$$

En la que $Conv$ es la conversión de acetileno calculada; C_{alim} es la concentración de acetileno en la alimentación, es decir, 0,5 %, m_{cat} la cantidad de catalizador usada en g y la constante C_{exp} es 1,904 g/h y contiene parámetros experimentales del tipo flujo total de gas (30 ml), temperatura (300 K) y presión (1013 mbar) y se basa en el modelo del gas ideal.

Se diluyeron las muestras con 50 mg de nitruro de boro (hexagonal, 99,5 %, malla de 325, Aldrich). Se usó un catalizador de alúmina sobre Pd comercial (5 % en peso de Pd, Aldrich) como referencia. Adicionalmente, se usó una aleación de paladio plata no soportada como un catalizador comparativo. Se preparó la aleación de Pd-Ag ($Pd_{20,28}Ag_{79,72}$, denominada $Pd_{20}Ag_{80}$ a partir de ahora fundiendo la correspondiente mezcla física de los elementos 1,20405 g de Ag (99,995 % químicamente puro) y 0.30348 g de Pd (99,95 % químicamente puro)) tres veces en un arco de fusión con argón. Posteriormente, el régulo obtenido se encerró en una ampolla de vidrio de cuarzo en la que se había hecho el vacío y se calentó a 800° C durante seis días. Después del tratamiento térmico, el régulo se pulverizó y se confirmó la pureza de la fase de la aleación de Pd-Ag obtenida mediante difracción de rayos X en polvo.

En el caso de Pd_2Ge , $PdZn$ y $PtZn$, el compuesto intermetálico se molió en un mortero y la cantidad de catalizador se ajustó para alcanzar el 90 % de conversión.

Ejemplos 1 y 2, Ejemplos comparativos 1 y 2

Se determinaron la actividad, selectividad y estabilidad a largo plazo de los compuestos intermetálicos Pd-Ga no tratados ($PdGa$, Ejemplo 1 y Pd_3Ga_7 , Ejemplo 2) en la hidrogenación de acetileno en un exceso de etileno (0,5 % C_2H_2 + 5 % H_2 + 50 % C_2H_4) y se compararon con el comportamiento catalítico de Pd/Al_2O_3 (Ejemplo comparativo 1) y una aleación de $Pd_{20}Ag_{80}$ (Ejemplo comparativo 2).

Los experimentos de catálisis isoterma se llevaron a cabo calentando los compuestos intermetálicos sin tratar y los materiales de referencia ($PdGa$: 40 mg, Pd_3Ga_7 : 100 mg, Pd/Al_2O_3 : 0,15 mg, y $Pd_{20}Ag_{80}$: 200 mg) en helio a una temperatura de reacción de 473 K seguido por cambio a la alimentación rica en etileno.

La conversión del acetileno y la correspondiente selectividad obtenidas se representan en la Figura 3a y Figura 3b. Durante 20 horas de tiempo en la corriente, el Pd_3Ga_7 mostró una conversión del acetileno constante del 99 %. $PdGa$ alcanzó una conversión del acetileno constante de aproximadamente 90 % tras dos horas de tiempo en la corriente. $Pd_{20}Ag_{80}$ mostró un nivel de conversión casi constante del 85 %, mientras que Pd/Al_2O_3 mostró una fuerte desactivación con una conversión del 100 % al 40 % durante 20 horas de tiempo en la corriente. Además de la elevada conversión del acetileno, los compuestos intermetálicos $PdGa$ y Pd_3Ga_7 sin tratar mostraron una selectividad estable a largo plazo de aproximadamente 70 % en comparación con la selectividad del 50 % para $Pd_{20}Ag_{80}$, una selectividad de solo el 20 % para Pd/Al_2O_3 (véase también la Tabla 1 en la filas con "-" en la columna "pH de la solución de tratamiento con mordiente").

Ejemplos 3 y 4

Los experimentos de catálisis isoterma se llevaron a cabo calentando los compuestos intermetálicos tratados con un mordiente químico (mediante una solución acuosa de amoníaco) en helio a una temperatura de reacción de 473 K seguido por cambio a la alimentación rica en etileno. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1, que también incluye los datos obtenidos de los anteriores Ejemplos 1 y 2 (comparativos).

Tabla 1: Conversión y selectividad del acetileno para PdGa, Pd₃Ga₇, Pd/Al₂O₃, y Pd₂₀Ag₈₀ sin tratar y sometidos a mordiente químico tras 20 h en un exceso de etileno a 473 K.

Muestra	pH de la solución de mordiente	Peso de la muestra [mg]	Conversión del acetileno %	Selectividad %	Actividad [g/gcat·h]
PdGa	-	40,0	86	75	0,205
PdGa (Ej. 3)	9,	5,00	93	64	1,771
Pd ₃ Ga ₇	-	100	99	71	0,094
Pd ₃ Ga ₇ (Ej. 4)	10,	7,00	98	55	1,333
Pd/Al ₂ O ₃	-	0,15	43	17	27,29
Pd ₂₀ Ag ₈₀	-	200	83	49	0,040

5 El tratamiento con un mordiente químico del PdGa a un pH de 9,0 (m = 5 mg) dio como resultado una conversión del acetileno del 93 % y una selectividad del 64 % tras 20 horas de tiempo en la corriente. Esto se corresponde con una actividad ocho veces superior en comparación con el PdGa (m = 40 mg) sin tratar.

10 El Pd₃Ga₇ tratado con un mordiente químico también mostró una actividad aumentada en la hidrogenación del acetileno. 7 mg de Pd₃Ga₇ con tratamiento con un mordiente a un pH de 10,5 fueron suficientes para alcanzar una conversión del acetileno similar a la conseguida con 100 mg de Pd₃Ga₇ sin tratar.

Lo anterior muestra que la actividad de PdGa y Pd₃Ga₇ en la hidrogenación selectiva del acetileno se puede aumentar mediante tratamiento con un mordiente químico manteniendo una selectividad superior a la de los catalizadores de hidrogenación convencionales.

Ejemplos 5 y 6, Ejemplo comparativo 3

15 Se determinaron la actividad, selectividad y estabilidad a largo plazo de los compuestos intermetálicos de Pd₂Ga en la forma en que fueron preparados tras trituración en un mortero (Ejemplo 5) y tras molienda (Ejemplo 6) en la hidrogenación de acetileno en un exceso de etileno (0,5 % C₂H₂ + 5 % H₂ + 50 % C₂H₄) y se compararon con el comportamiento catalítico de Pd/Al₂O₃ (Ejemplo comparativo 3).

20 Los experimentos de catálisis isoterma se llevaron a cabo calentando los compuestos intermetálicos de Pd₂Ga y los materiales de referencia (Pd₂Ga tal como fue preparado: 10 mg; Pd₂Ga molido en un molino de vaivén: 0,8 mg; Pd/Al₂O₃: 0,1 mg) en helio a una temperatura de reacción de 473 K seguido por cambio a la alimentación rica en etileno.

Las Figs. 4a and 4b muestran la conversión del acetileno y la correspondiente selectividad obtenidas en los experimentos anteriores. Como puede observarse, Pd₂Ga muestra una excelente actividad, estabilidad, y selectividad.

25 Los resultados catalíticos obtenidos tras 20 h de tiempo en la corriente se han recogido en la siguiente tabla. Como puede observarse, la actividad de Pd₂Ga puede aumentarse significativamente por molienda (a resaltar que solo se han usado 0,8 mg de Pd₂Ga molido en el Ejemplo 6) de forma que aunque se aumenta el área de la superficie específica, se retiene la elevada selectividad.

Tabla 2: Conversión del acetileno, selectividad y actividad de Pd₂Ga tal como fue preparado y molido y de Pd/Al₂O₃ tras 20 h en un exceso de etileno a 473 K.

Muestra	Tratamiento de la muestra	Peso de la muestra [mg]	Conversión del acetileno [%]	Selectividad [%]	Actividad [g/gcat·h]
Pd ₂ Ga (Ej. 5)	Ninguno	10	94	74	0,89
Pd ₂ Ga (Ej. 6)	Molienda en argón	0,8	84	77	10,0
Pd/Al ₂ O ₃ (Ej. Comp. 3)	Ninguno	0,1	44	20	41,89

30 Ejemplos 7 y 8

35 Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo usando Pd₂Ge (0.5 mg) y PdZn (100 mg) como compuestos intermetálicos ordenados en la hidrogenación del acetileno en presencia de un exceso de etileno a 473 K. Los experimentos de catálisis isoterma se llevaron a cabo de forma similar a los Ejemplos 1 y 2. Los resultados se muestran en las Figs. 5a y 5b.

Como puede observarse, el Pd₂Ge usado en el Ejemplo 7 en cantidad de solo 0,5 mg es muy activo. Además, Pd₂Ge y PdZn mostraron elevada selectividad en la conversión del acetileno en etileno en presencia de un importante exceso de etileno.

Ejemplo 9

- 5 El acetileno se hidrogenó en presencia de un exceso de etileno a 473 K usando 100 mg de compuesto intermetálico ordenado PtZn como catalizador. Los experimentos de catálisis isoterma se llevaron a cabo de forma similar a los Ejemplos 1 y 2. Como se muestra en la Fig. 6, se consigue una elevada selectividad para el etileno deseado con una conversión elevada

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la hidrogenación de al menos un compuesto hidrocarburo insaturado usando un catalizador de hidrogenación que comprende un compuesto intermetálico ordenado en el que el compuesto intermetálico comprende al menos una clase de metal de tipo A capaz de activar hidrógeno, y al menos una clase de metal de tipo B no capaz de activar hidrógeno, y la estructura del compuesto intermetálico es tal que al menos el 50 % de la primera esfera de coordinación de la al menos una clase de metal de tipo A está ocupada por átomos de metales de tipo B, en el que el metal de tipo A se ha seleccionado del grupo constituido por Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, y Au, y el metal de tipo B se ha seleccionado del grupo constituido por B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Zn, Cd, y Hg.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la hidrogenación es una hidrogenación selectiva.
3. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto hidrocarburo insaturado tiene doble(s) o triple(s) enlace(s) carbono-carbono pero no otro(s) grupo(s) que se pueda(n) hidrogenar.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto hidrocarburo insaturado se ha seleccionado del grupo constituido por alcadienos, cicloalcadienos, alquinos y arilos.
- 15 5. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 4, en el que el compuesto hidrocarburo insaturado es etino que se convierte en eteno mediante hidrogenación selectiva.
6. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 5, en el que el etino está presente en una mezcla con un exceso de eteno.
- 20 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en el que la estructura del compuesto intermetálico ordenado es tal que al menos el 80 %, preferiblemente el 100 % de la primera esfera de coordinación de la al menos una clase de metal de tipo A está ocupada por átomos de metales de tipo B.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en el que el metal de tipo A se ha seleccionado del grupo constituido por Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, y Pt.
- 25 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en el que el metal de tipo A se ha seleccionado del grupo constituido por Fe, Co, Rh, Pd, y Pt.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar entre los metales de tipo A y de tipo B (A : B) es de 20 : 1 a 1 : 20.
- 30 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto intermetálico se ha seleccionado del grupo constituido por Pd₂Ga, PdGa, PdGa₅, Pd₃Ga₇, PdSn, PdSn₂, Pd₂Ge, PdZn, PtZn y PtGa, y es preferiblemente PdGa, Pd₂Ga o Pd₃Ga₇.
- 35 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto intermetálico se ha sometido a tratamiento de la superficie con un mordiente antes de usarse como catalizador de hidrogenación en la hidrogenación selectiva; llevándose a cabo preferiblemente el tratamiento con mordiente usando una solución de mordiente alcalino, en el que el pH de la solución de mordiente alcalino está más preferiblemente en el intervalo de 8,0 a 10,5 cuando el compuesto intermetálico es PdGa o Pd₃Ga₇.
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto intermetálico se ha triturado antes de usarse como catalizador de hidrogenación en la hidrogenación selectiva.
- 40 14. Un uso de PdGa, Pd₂Ga o Pd₃Ga₇ como catalizador.
15. Un catalizador que comprende un soporte y un compuesto intermetálico ordenado soportado en el anterior, en el que el compuesto intermetálico ordenado es PdGa, Pd₂Ga y/o Pd₃Ga₇.

Fig. 1a

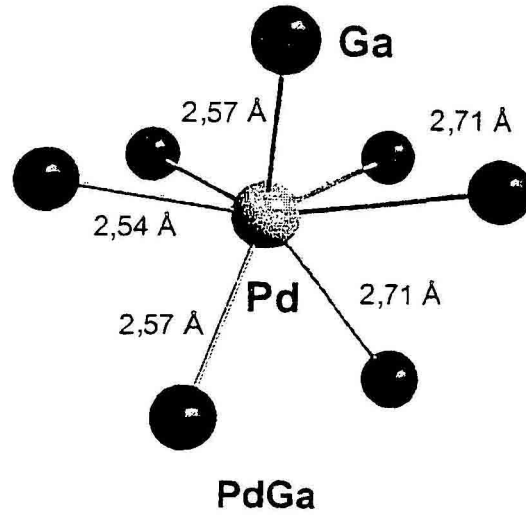


Fig. 1b

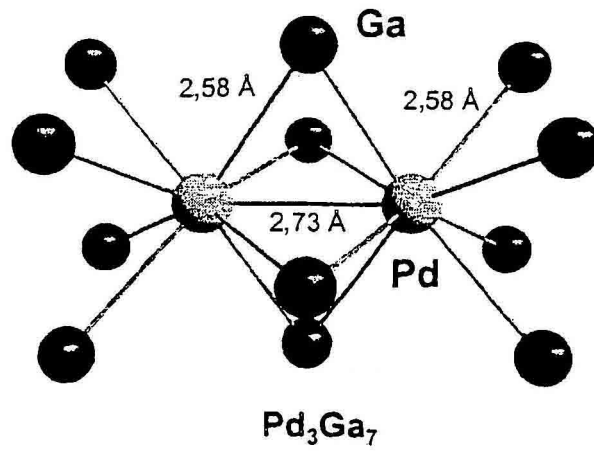


Fig. 2

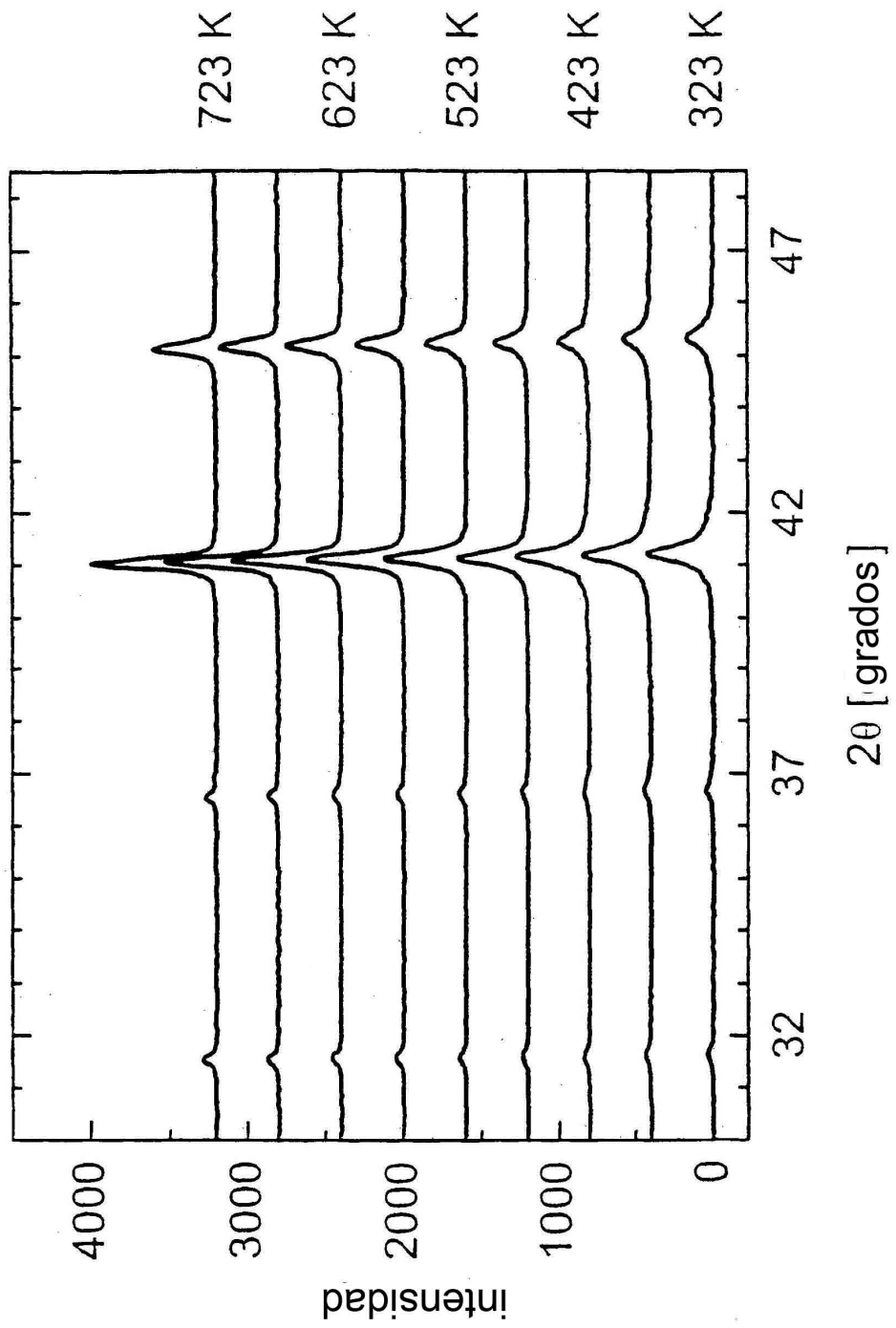


Fig. 3a

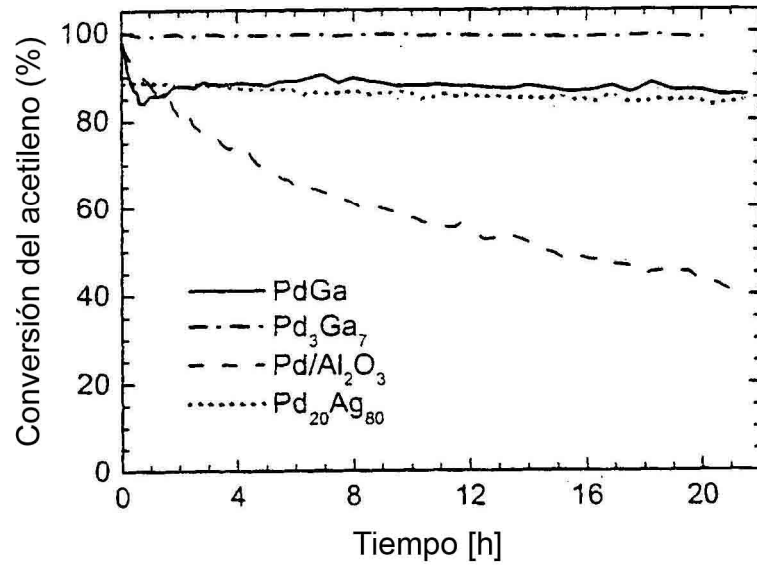


Fig. 3b

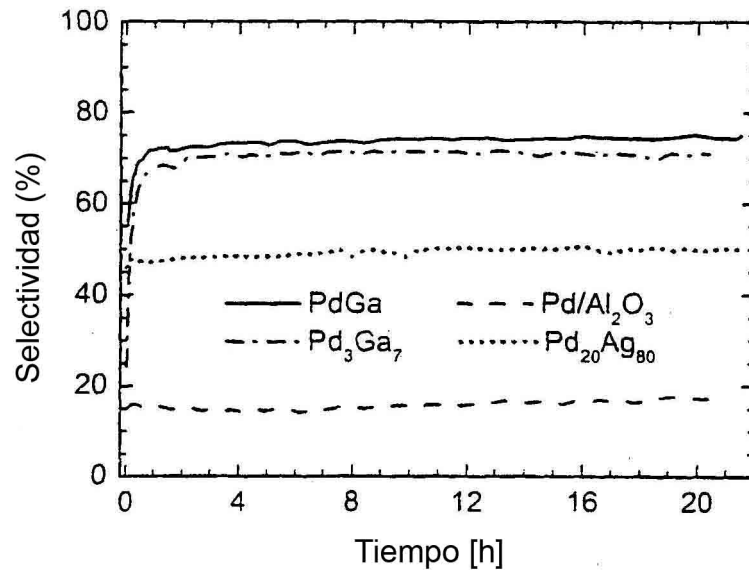


Fig. 4a

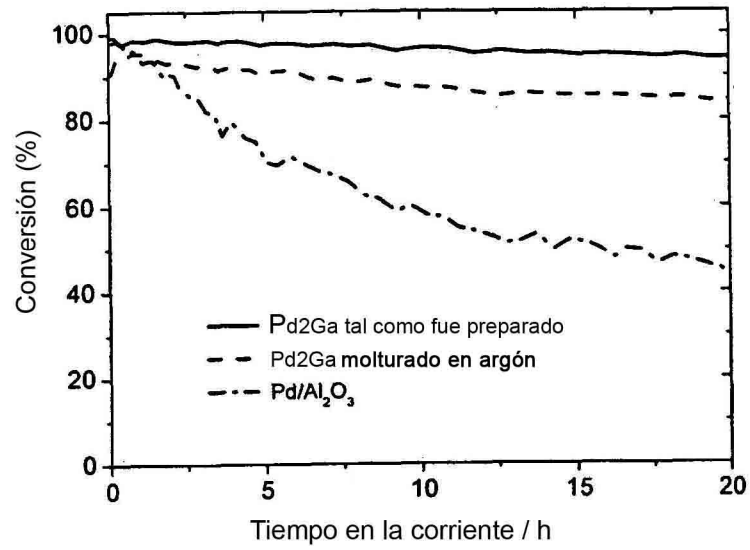


Fig. 4b

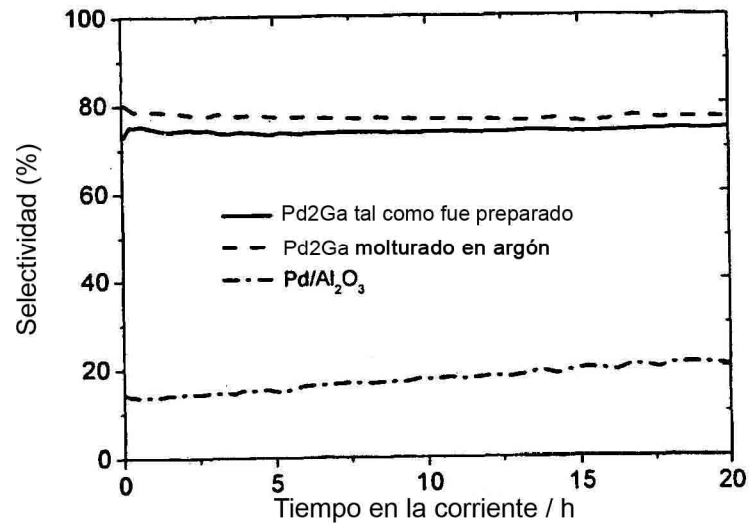


Fig. 5a

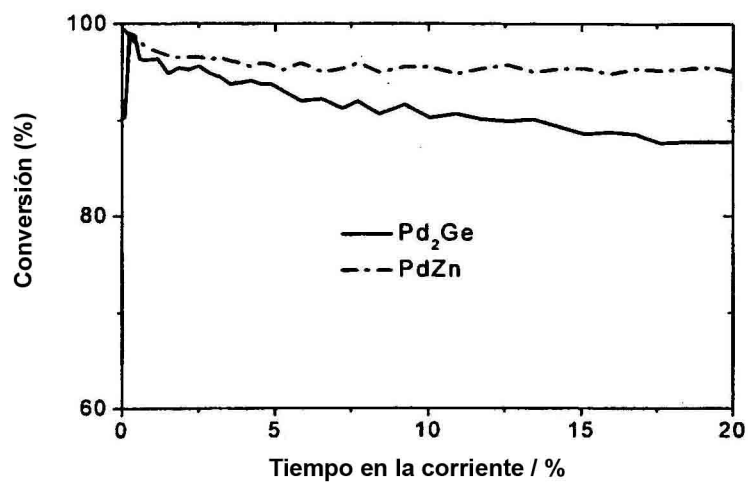


Fig. 5b

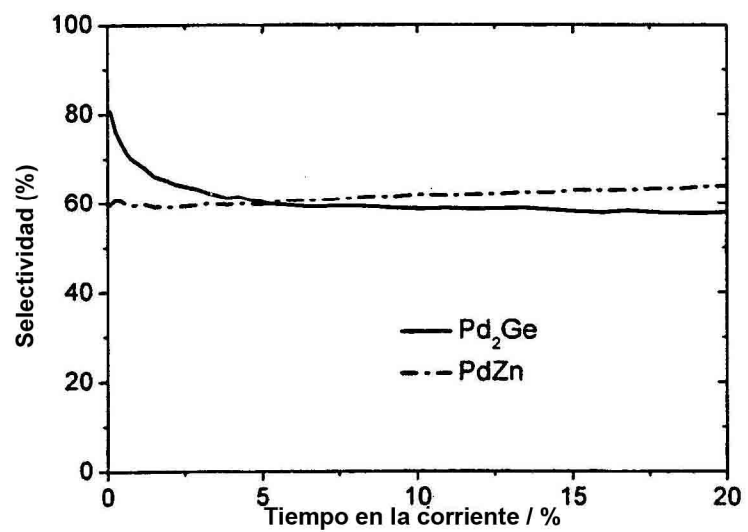


Fig. 6