

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 402**

51 Int. Cl.:

C07C 45/62 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07C 51/36 (2006.01)
C07C 67/303 (2006.01)
C07C 53/124 (2006.01)
C07C 53/126 (2006.01)
C07C 53/00 (2006.01)
C07C 69/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2010 PCT/EP2010/070371**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO2011076787**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10795388 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2516376**

54 Título: **Método para hidrogenar compuestos carbonílicos insaturados en 1,2**

30 Prioridad:

23.12.2009 US 282158 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.05.2017

73 Titular/es:

BIOFUEL-SOLUTION I MALMÖ AB (100.0%)
Rödclintsgatan 2 B
218 73 Tygelsjö, SE

72 Inventor/es:

HULTEBERG, CHRISTIAN y
BRANDIN, JAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 402 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

Método para hidrogenar compuestos carbonílicos insaturados en 1,2

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados en 1,2, tales como aldehídos insaturados en 1,2, a los compuestos carbonílicos saturados correspondientes, tales como aldehídos saturados, mediante el uso de un catalizador de paladio.

Antecedentes

10 Se emplean hidrogenaciones catalíticas para añadir hidrógeno sobre enlaces dobles y triples. Como ejemplo, se emplea la hidrogenación catalítica de aceites vegetales para cambiar las propiedades físicas, tales como el punto de fusión, de los aceites vegetales para obtener grasa semisólida adecuada para el uso en la industria alimentaria.

15 Las hidrogenaciones catalíticas también se usan habitualmente en las industrias químicas, tal como en procedimientos petroquímicos. Típicamente, en las hidrogenaciones catalíticas se usan como catalizadores metales nobles caros, tales como platino y paladio. Catalizadores diferentes pueden presentar diferente selectividad hacia diferentes tipos de enlaces dobles y triples. Además, el catalizador usado está soportado a menudo por un soporte, tal como carbón o alúmina. Típicamente, el soporte es poroso y el catalizador está distribuido homogéneamente por todo el soporte, es decir, tanto en superficies externas como internas, para aprovechar la ventaja de la gran área de superficie del soporte poroso.

20 El aldehído saturado propionaldehído, que es un pilar fundamental interesante en la industria petroquímica, puede obtenerse por hidrogenación selectiva en fase gaseosa del aldehído insaturado en 1,2 correspondiente, es decir, la acroleína.

25 Es bien sabido dentro de la técnica que el paladio (Pd) tiene la capacidad de catalizar selectivamente la hidrogenación de aldehídos insaturados en 1,2, tales como acroleína y crotonaldehído, a sus aldehídos saturados correspondientes, es decir, propionaldehído y butiraldehído (véase Rase, H.F. Handbook of Commercial Catalysts. Boca Raton, CRC Press LLC, 2000, págs. 168-169; ISBN 0-8493-9417-1). Los catalizadores empleados habitualmente para esta reacción son Pd sobre carbón al 5% en fase de suspensión y Pd al 0,5% sobre Al₂O₃.

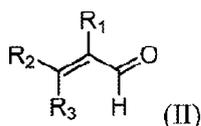
Como la mayoría de los catalizadores dentro de la técnica se han desarrollado para producir el alcohol insaturado (Claus, P. 1998, Topics in Catalysis, Vol. 5, págs. 51-62, P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D.Y. Murzin, 2005, Appl. Catal. A. Gen., Vol. 292, págs. 1-49, y R. Hirschl, F. Delbecq, P. Sautet, J. Hafner. 2003, Vol. 217, págs. 354-366), sería de interés un catalizador selectivo de bajo coste para la producción de los aldehídos saturados.

30 Además, la hidrogenación en fase gaseosa de, por ejemplo, acroleína en presencia de Pd sobre Al₂O₃ no es completamente selectiva hacia el propionaldehído, y se forma eteno, así como etano, además de propionaldehído. Por tanto, se desearía un procedimiento más selectivo.

35 Por tanto, hay una necesidad dentro de la técnica de un método para producir aldehídos saturados, tales como propionaldehído, a partir de aldehídos insaturados en 1,2, tales como acroleína, que venza las deficiencias mencionadas anteriormente.

Compendio

40 Por consiguiente, la presente invención busca mitigar, reducir, eliminar o eludir una o más de las deficiencias mencionadas anteriormente en la técnica y las desventajas, en solitario o en cualquier combinación, proporcionando un método para hidrogenar un enlace doble carbono-carbono conjugado con un carbono de carbonilo en un compuesto carbonílico insaturado en 1,2 en fase gaseosa, en donde el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 es un aldehído según la fórmula estructural (II),

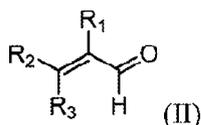


en donde R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄. El método comprende la etapa de:

45 - hacer pasar una corriente gaseosa que comprende un compuesto carbonílico insaturado en 1,2 a ser hidrogenado e hidrógeno sobre un catalizador de paladio que comprende un soporte y paladio, en donde dicho catalizador tiene una distribución heterogénea de paladio, estando el paladio concentrado en la superficie más exterior del catalizador, superficie más exterior que está expuesta al entorno;

en donde la temperatura sobre dicho catalizador es 120 a 200°C, tal como 170 a 190°C, y la presión sobre dicho catalizador es al menos 0,1 MPa, tal como 0,1 a 10 MPa, o 1 a 5 MPa.

Además, la presente invención busca también mitigar, reducir, eliminar o eludir una o más de las deficiencias mencionadas anteriormente en la técnica y las desventajas, en solitario o en cualquier combinación, usando un catalizador de paladio que comprende un soporte y paladio, en donde el catalizador tiene una distribución heterogénea de paladio, estando el paladio concentrado en la superficie más exterior del catalizador, superficie más exterior que está expuesta al entorno, en la hidrogenación en fase gaseosa de un enlace doble carbono-carbono conjugado con un carbono de carbonilo en un compuesto carbonílico insaturado en 1,2, en donde el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 es un aldehído según la fórmula estructural (II),



en donde R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄.

Al menos 95% en peso, tal como al menos 97,5, 99,0 o 99,5% en peso, del paladio en el catalizador, puede estar presente en o dentro de 1 mm, tal como dentro de 500 o 300 μm, de la superficie más exterior de dicho catalizador. El catalizador puede comprender entre 1% en peso y 0,01% en peso de paladio; y el soporte puede consistir esencialmente en alúmina (Al₂O₃).

Son ejemplos de compuestos carbonílicos insaturados en 1,2 según la fórmula estructural (II) la acroleína y el crotonaldehído.

Se definen rasgos ventajosos adicionales de la invención en las reivindicaciones dependientes. Además, los rasgos ventajosos de la invención se desarrollan en las realizaciones descritas en la presente memoria.

Realizaciones

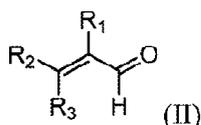
Durante un trabajo experimental se encontró inesperadamente que la actividad del Pd sobre Al₂O₃ en catalizar la hidrogenación en fase gaseosa de aldehídos insaturados en 1,2 es proporcional a la superficie exterior del gránulo del catalizador, no al área de superficie global, que incluye las áreas interiores del catalizador también. Como el área interior global del catalizador es significativamente más grande que el área exterior, esto sugiere poderosamente que la reacción, es decir, la hidrogenación en fase gaseosa de aldehídos insaturados en 1,2 a los aldehídos saturados correspondientes, es rápida por naturaleza. De hecho, se ha encontrado que la reacción es rápida incluso a temperaturas tan bajas como 100 a 150°C y a presiones tan bajas como 100 a 1.000 kPa (1 a 10 bar).

Se concibió por tanto que el catalizador empleado habitualmente, con una distribución homogénea de paladio por todo el catalizador, puede ser sustituido por un catalizador que tiene una distribución heterogénea de paladio en el catalizador. Un catalizador que tiene una distribución heterogénea de paladio en el catalizador puede ser un catalizador que comprende paladio y un soporte, en donde el paladio está concentrado en la superficie exterior del catalizador, que está expuesta al entorno. Los catalizadores con una distribución homogénea de paladio por todo el catalizador también pueden denominarse catalizadores impregnados homogéneamente. En tal catalizador con una distribución homogénea de paladio por todo el catalizador, el paladio se ha depositado en las superficies interiores, así como exteriores, del soporte. Depositando solamente el paladio en las superficies exteriores del soporte, puede obtenerse un catalizador con distribución heterogénea de paladio en el catalizador.

Los catalizadores con distribución heterogénea de la fase activa, p.ej., paladio, en donde la fase activa está concentrada en las superficies más externas o exteriores del catalizador, que están expuestas al entorno, se conocen dentro de la técnica, y se denominan a menudo catalizadores de cáscara de huevo [Applied Catalysis A: General 301 (2006) 138-142].

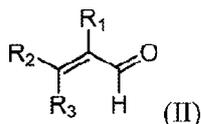
Como se ve a partir de las Fig. 1 y 2, se encontró que el uso de un catalizador de cáscara de huevo (0,18% en peso de Pd sobre Al₂O₃) en comparación con un catalizador homogéneo de la técnica (2% en peso de Pd sobre Al₂O₃), en la hidrogenación de acroleína, dio como resultado no sólo un rendimiento comparable, sino en realidad más alto de propionaldehído, a una carga de paladio en área de superficie exterior constante. Además, el rendimiento de subproductos fue más bajo, con el uso de significativamente menos paladio.

Por consiguiente, una realización se refiere al uso de un catalizador de paladio que comprende un soporte y paladio, en donde el catalizador tiene una distribución heterogénea de paladio, estando el paladio concentrado en la superficie más exterior del catalizador, superficie más exterior que está expuesta al entorno, en la hidrogenación en fase gaseosa de un enlace doble carbono-carbono conjugado con un carbono de carbonilo en un compuesto carbonílico insaturado en 1,2, en donde el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 es un aldehído insaturado en 1,2 representado por la siguiente fórmula estructural (II),



en donde R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄.

- 5 Además, otra realización se refiere a un método para hidrogenar un enlace doble carbono-carbono conjugado con un carbono de carbonilo en un compuesto carbonílico insaturado en 1,2, en donde el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 es un aldehído insaturado en 1,2 representado por la siguiente fórmula estructural (II),



en donde R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄, en fase gaseosa, que comprende la etapa de:

- 10 - hacer pasar una corriente gaseosa que comprende el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 a ser hidrogenado e hidrógeno sobre un catalizador de paladio que comprende un soporte y paladio, en donde el catalizador tiene una distribución heterogénea de paladio, estando el paladio concentrado en la superficie más exterior del catalizador, superficie más exterior que está expuesta al entorno,

15 en donde la temperatura sobre dicho catalizador es 120 a 200°C y la presión sobre dicho catalizador es al menos 0,1 MPa.

Un tipo de catalizadores de paladio que comprenden un soporte y paladio, en donde el catalizador tiene una distribución heterogénea de paladio, son los catalizadores de cáscara de huevo. En tales catalizadores el paladio está concentrado en la superficie más exterior del catalizador. La superficie más exterior del catalizador es la superficie que está expuesta al entorno.

- 20 En los catalizadores de paladio que tienen distribución homogénea de paladio, el paladio está presente en todo el catalizador, en la superficie más exterior así como en las superficies interiores. Las superficies interiores son típicamente superficies de los poros dentro del soporte.

25 Como se indicó, los catalizadores empleados en la hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados en 1,2 pueden tener una distribución heterogénea de paladio. En un catalizador con distribución heterogénea de paladio, el paladio puede estar concentrado en la superficie más exterior del catalizador. Según una realización, al menos 95% en peso, tal como al menos 97,5, 99,0 o 99,5% en peso, del paladio en el catalizador, puede estar presente en o dentro de 1 mm, tal como dentro de 500 o 300 μm, de la superficie más exterior del catalizador que tiene distribución heterogénea de paladio.

30 Además, en un catalizador que tiene distribución heterogénea de paladio, en forma de una partícula o partículas adheridas unas a otras, al menos 95% en peso, tal como al menos 97,5, 99,0 o 99,5% en peso, del paladio en el catalizador, puede estar presente en la superficie más exterior del catalizador, o dentro de una distancia de la superficie más exterior del catalizador no mayor que 1%, tal como no mayor que 0,1 o 0,01%, de la distancia entre la superficie exterior y el centro de gravedad de la partícula.

35 Aunque está distribuido heterogéneamente dentro del catalizador, la distribución de paladio en la superficie más exterior del catalizador puede ser esencialmente homogénea.

En un catalizador que tiene distribución heterogénea de paladio, en donde el paladio está concentrado en la superficie más exterior del catalizador, al menos 95,0% en peso del paladio en el catalizador, tal como al menos 97,5, 99,0% en peso o sustancialmente todo el paladio en el catalizador, puede estar concentrado en una periferia externa del catalizador que tiene un grosor no mayor que 400 μm.

40 Según una realización, la cantidad de paladio presente en el catalizador puede constituir no más que 1%, tal como no más que 0,5 o 0,1% en peso, del catalizador. Como puede requerirse una cierta cantidad de paladio para obtener una actividad catalítica suficiente, la cantidad de paladio presente en el catalizador puede ser al menos 0,01% en peso, tal como al menos 0,05 o 0,1% en peso.

45 Según una realización, el soporte comprende, tal como consiste esencialmente en, alúmina (Al₂O₃). El soporte también puede ser o comprender carbón activo. El catalizador en sí puede adoptar diversas formas, tales como gránulos en la forma de p.ej. esferas y ruedas con radios, extrudados, monolitos, y malla de alambre revestida por lavado. Típicamente, el catalizador es un gránulo que tiene un diámetro de 2 mm a 10 mm y un área de superficie

BET entre 25 y 300 g/m² con macro-, meso- y microporos. El catalizador también pueden ser extrudados con un diámetro de sección transversal de 2 mm a 10 mm, y similar área de superficie BET y distribución de tamaños de poro.

Según una realización, el catalizador consiste esencialmente en alúmina y paladio distribuido heterogéneamente.

- 5 Un soporte de alúmina, que es un tipo preferido de soporte, puede prepararse por métodos convencionales. Por ejemplo, durante la preparación del soporte, pueden amasarse y extruirse polvo de alúmina y agua, secarse después a 40 a 120°C, y calcinarse a 300 a 600°C durante 4 a 6 horas.

10 Un catalizador con distribución heterogénea de paladio, en donde el paladio está concentrado en la superficie más exterior del catalizador, puede obtenerse por técnicas de impregnación dentro de la técnica usada para obtener catalizadores de cáscara. Como ejemplo, el soporte de alúmina puede ser preimpregnado primero con un líquido miscible con una disolución salina que contiene paladio. Posteriormente, el soporte de alúmina preimpregnado puede ser impregnado con una disolución salina que contiene paladio, y el soporte de alúmina impregnado resultante puede ser lavado, secado y calcinado a 350 a 500°C durante 2 a 4 horas para obtener un catalizador de paladio de cáscara de huevo.

- 15 Además, aunque el soporte de alúmina puede ser alúmina en cualquier forma, la forma y es la forma preferida. Un líquido usado habitualmente para preimpregnar el soporte de alúmina es agua desionizada.

20 La temperatura a la que se realiza la hidrogenación puede ser de importancia. A una temperatura demasiado baja, tal como por debajo de 100°C, la hidrogenación será lenta. Además, una temperatura demasiado baja puede implicar que tenga que usarse una presión baja para mantener el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 en fase gaseosa, afectando negativamente así al flujo de masa. Por el contrario, a una temperatura demasiado alta, tal como por encima de 200°C, la formación de productos secundarios será demasiado extensa. Por consiguiente, la hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados en 1,2 puede realizarse típicamente a una temperatura de 120 a 200°C, tal como 170 a 190°C.

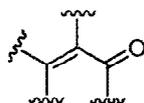
- 25 Además, la hidrogenación puede realizarse típicamente a o por encima de la presión atmosférica, es decir, una presión de al menos 0,1 MPa. La presión puede ser 0,1 a 10 MPa, tal como 1 a 5 MPa.

30 El hidrógeno se consume en una relación molar 1 a 1 en la hidrogenación selectiva de enlaces dobles carbono-carbono conjugados con un carbono de carbonilo en un compuesto carbonílico insaturado en 1,2. Por tanto, la cantidad molar de hidrógeno usado es típicamente al menos igual a la cantidad molar del compuesto carbonílico insaturado en 1,2 que se va a hidrogenar. Además, la cantidad molar de hidrógeno puede ser de 1 a 5 veces, por ejemplo de 1 a 2 veces, la cantidad molar de compuesto carbonílico insaturado en 1,2. Si se usa una relación sobreestequiométrica de hidrógeno, el exceso de hidrógeno puede ser separado de la corriente de producto. El hidrógeno separado puede ser reciclado después.

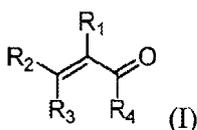
35 Aunque no necesario, la corriente gaseosa que comprende el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 a ser hidrogenado e hidrógeno, puede comprender además vapor. La corriente gaseosa puede obtenerse mezclando una corriente gaseosa que comprende vapor y un compuesto carbonílico insaturado en 1,2 con hidrógeno. Como ejemplo, una corriente gaseosa que comprende vapor y un compuesto carbonílico insaturado en 1,2, en donde el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 es acroleína, puede obtenerse por deshidratación de glicerol acuoso en fase gaseosa. La solicitud de patente internacional WO 2010/052208 describe diversos aspectos de la deshidratación de glicerol acuoso para obtener acroleína. Además, la solicitud de patente internacional WO 40 2006/087084 y la patente de EE.UU. 5.387.720 describen también varios aspectos de la conversión de glicerol en fase gaseosa a acroleína.

45 Como se describe en la presente memoria, los compuestos carbonílicos insaturados en 1,2 pueden ser hidrogenados a los compuestos carbonílicos saturados correspondientes mediante el uso de un catalizador de paladio que comprende un soporte y paladio, en donde el catalizador tiene una distribución heterogénea de paladio, estando el paladio concentrado en la superficie más exterior del catalizador, superficie más exterior que está expuesta al entorno.

Los compuestos carbonílicos insaturados en 1,2 son compuestos que comprenden el siguiente elemento estructural



50 en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del compuesto. Preferiblemente, los compuestos carbonílicos insaturados en 1,2 son compuestos que pueden ser representados por la siguiente fórmula estructural (I),



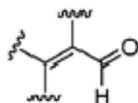
en donde

R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄; y

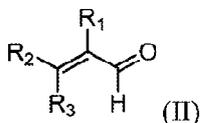
5 R₄ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, es decir, siendo el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 un aldehído, alquilo C₁₋₄, es decir, siendo el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 una cetona, OH, es decir, siendo el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 un ácido carboxílico, O-alquilo C₁₋₄, es decir, siendo el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 un éster de ácido carboxílico, y NR₅R₆, en donde R₅ y R₆, independientemente uno de otro, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄, es decir, siendo el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 una amida.

10 Aunque el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 también puede ser un compuesto tal como una cetona insaturada en 1,2, un éster de ácido carboxílico, un ácido carboxílico y una amida, típicamente es un aldehído insaturado en 1,2, tal como acroleína o crotonaldehído.

Los aldehídos insaturados en 1,2 son compuestos que comprenden el siguiente elemento estructural



15 en donde la línea ondulada indica el punto de unión al resto del compuesto. Preferiblemente, los aldehídos insaturados en 1,2 son compuestos que pueden representarse por la siguiente fórmula estructural (II),



en donde R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄. Los ejemplos preferidos de aldehídos insaturados en 1,2 son acroleína y crotonaldehído.

20 Una hidrogenación en fase gaseosa de un compuesto carbonílico insaturado en 1,2, descrito en la presente memoria, puede realizarse típicamente en un reactor. El reactor puede tener una entrada para introducir la corriente gaseosa que comprende el compuesto carbonílico insaturado en 1,2 e hidrógeno. Además, el reactor puede tener una salida para la efluencia del compuesto carbonílico saturado correspondiente del reactor. Como la hidrogenación es una reacción exotérmica, el reactor puede estar provisto con medios de enfriamiento para controlar la temperatura dentro del reactor. Un tipo preferido de reactor es un reactor de flujo, tal como un reactor tubular o un grupo de tubos dentro de un manto que contiene un medio de enfriamiento.

30 Como se mostró que la hidrogenación del compuesto carbonílico insaturado en 1,2 tiene lugar en la superficie exterior del catalizador, la velocidad de conversión del compuesto carbonílico insaturado en 1,2 es independiente de la difusión del compuesto carbonílico insaturado en 1,2 hacia el interior del catalizador. Por tanto, puede usarse un caudal de gas bastante alto, tal como una velocidad espacial horaria gaseosa (GHSV, definida como el flujo volumétrico de gas a temperatura y presión normales (-0,15°C, 101,32 KPa (273 K, 1 atm)) dividido por el volumen de catalizador) de al menos 10.000 h⁻¹.

35 Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que se limite a la forma específica expuesta en la presente memoria. Por el contrario, la invención está limitada solamente por las reivindicaciones acompañantes, y son igualmente posibles otras realizaciones distintas a las específicas anteriores dentro del alcance de estas reivindicaciones adjuntas, p.ej. diferentes a las descritas anteriormente.

40 En las reivindicaciones, el término "comprende/que comprende" no excluye la presencia de otros elementos o etapas. Adicionalmente, aunque pueden incluirse rasgos individuales en reivindicaciones diferentes, éstos posiblemente pueden ser combinados ventajosamente, y la inclusión en reivindicaciones diferentes no implica que una combinación de rasgos no sea factible y/o ventajosa.

Además, las referencias en singular no excluyen una pluralidad. Los términos "un", "una", "primero", "segundo", etc. no excluyen una pluralidad.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 representa los resultados obtenidos con un catalizador homogéneo a 200°C y 400 kPa(m) (4 bar(g)) de presión.

5 La Fig. 2 representa los resultados obtenidos con un catalizador de cáscara de huevo a 200°C y 400 kPa(m) (4 bar(g)) de presión.

La Fig. 3 representa una comparación del rendimiento de productos secundarios a 200°C y 400 kPa (4 bar) a una carga en área de superficie constante.

Parte experimental

10 Los ejemplos dados a continuación sólo pretenden ilustrar adicionalmente la invención, y de ninguna manera pretenden limitar el alcance de la invención, definida por las reivindicaciones adjuntas.

Se prepararon dos juegos de catalizadores usando métodos de preparación de humedad incipiente. Ambos catalizadores tenían la composición Pd sobre Al₂O₃, uno preparado homogéneamente (2% en peso de Pd sobre Al₂O₃) y uno donde el Pd se ha concentrado en la superficie más exterior del catalizador (0,18% en peso de Pd sobre Al₂O₃), denominado en lo sucesivo catalizador de "cáscara de huevo".

15 El catalizador con distribución de paladio homogénea se obtuvo preparando un gránulo de catalizador de alúmina y comercial con un diámetro medio de 5 mm de diámetro que tenía un área de superficie BET de 120 m²/g. El gránulo de catalizador se impregnó usando el método de humedad incipiente, con una disolución acuosa de 1 mol/l de Pd(NO₃)₂. La preparación resultante se secó a 120°C durante 3 h y después se calcinó a 500°C durante 3 h dando un catalizador que contenía 2% en peso de paladio.

20 De manera similar, el catalizador de cáscara de huevo se obtuvo preparando un gránulo de catalizador de alúmina y comercial con un diámetro medio de 5 mm de diámetro que tenía un área de superficie BET de 120 m²/g. Los gránulos de catalizador se remojaron durante 30 min en n-undecano, para llenar el sistema de poros del catalizador con el disolvente orgánico. Después, los gránulos de catalizador se secaron brevemente en una estufa a 120°C para evaporar una pequeña parte del disolvente orgánico en la superficie más exterior del gránulo de catalizador.
25 Después, el gránulo de catalizador se impregnó usando el método de humedad incipiente, con una disolución acuosa de 1 mol/l de Pd(NO₃)₂. La preparación resultante se secó a 120°C durante 3 h y después se calcinó a 500°C durante 3 h, dando como resultado un gránulo de tipo cáscara de huevo con un contenido de metal noble total de 0,18% en peso, estando el paladio situado en el 0,5% del volumen más exterior del catalizador.

30 Los catalizadores obtenidos se sometieron a investigación en fase gaseosa en diversas condiciones. Como ya se determinó que la reacción era de naturaleza rápida, los experimentos se realizaron a una carga en área de superficie constante. Los experimentos se ejecutaron a una relación aldehído a hidrógeno de 1:2 en una base molar, y a 500 kPa (5 bar) de presión de operación.

35 Se alimentó una disolución acuosa de acroleína al 10% en peso e hidrógeno a un precalentador, en donde se calentó la mezcla hasta aproximadamente 150°C. La corriente gaseosa mixta resultante se alimentó después a un reactor que comprendía el catalizador. Los catalizadores se ejecutaron durante un mínimo de 40 horas en corriente. En la Fig. 1, se representan los resultados obtenidos con el catalizador homogéneo, mientras que los resultados obtenidos con el catalizador de cáscara de huevo se representan en la Fig. 2.

40 Como se ve a partir de las Fig. 1 y 2, se obtuvo un rendimiento constantemente más alto de propionaldehído con el catalizador de cáscara de huevo. Además, los subproductos principales obtenidos con el catalizador preparado homogéneamente fueron etano y etileno (es decir, eteno). Como es evidente a partir de la Fig. 3, en donde se representa la formación de productos secundarios, se obtuvo menos etano y nada de eteno como productos secundarios con el catalizador de cáscara de huevo.

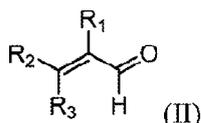
45 A partir de los experimentos, queda claro que el catalizador de cáscara de huevo, que comprende significativamente menos paladio, rinde al menos tan bien y lo más probablemente incluso mejor que el catalizador preparado homogéneamente. Ambos catalizadores pueden operar a cargas en área de superficie altas, correspondientes a 3.000 a 10.000 h⁻¹ en una configuración de tipo industrial (catalizadores de diámetro más grande, 4-6 mm de diámetro). Además, como ya se desarrolló, el catalizador de cáscara de huevo da lugar a menos cantidad y número de productos secundarios a la misma temperatura, en comparación con el catalizador impregnado homogéneamente. Por lo tanto, parece probable que el catalizador de cáscara de huevo puede operar a velocidades
50 espaciales más altas en una escala industrial.

REIVINDICACIONES

1. Un método para hidrogenar un enlace doble carbono-carbono conjugado con un carbono de carbonilo en un compuesto carbonílico insaturado en 1,2 en fase gaseosa, que comprende la etapa de:

- 5 - hacer pasar una corriente gaseosa que comprende dicho compuesto carbonílico insaturado en 1,2 a ser hidrogenado e hidrógeno sobre un catalizador de paladio que comprende un soporte y paladio, en donde dicho catalizador tiene una distribución heterogénea de paladio, estando el paladio concentrado en la superficie más exterior del catalizador, superficie más exterior que está expuesta al entorno;

en donde la temperatura sobre dicho catalizador es 120 a 200°C y la presión sobre dicho catalizador es al menos 0,1 MPa; y dicho compuesto carbonílico insaturado en 1,2 es un aldehído según la fórmula estructural (II),



en donde R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄.

2. El método según la reivindicación 1, en donde al menos 95% en peso del paladio en dicho catalizador está presente en o dentro de 1 mm de la superficie más exterior de dicho catalizador.

- 15 3. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador es una partícula o partículas unidas unas a otras, y al menos 95% en peso del paladio en el catalizador está presente en la superficie más exterior del catalizador, o dentro de una distancia de la superficie más exterior del catalizador no mayor que 1% de la distancia entre la superficie más exterior y el centro de gravedad de la partícula.

- 20 4. El método según la reivindicación 1, en donde al menos 95,0% en peso del paladio en el catalizador está concentrado en una periferia externa del catalizador que tiene un grosor no mayor que 400 μm.

5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador comprende no más que 1% en peso de paladio, pero al menos 0,01% en peso de paladio.

6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho soporte comprende alúmina (Al₂O₃).

- 25 7. El método según la reivindicación 6, en donde el catalizador consiste esencialmente en alúmina en la forma y y paladio distribuido heterogéneamente.

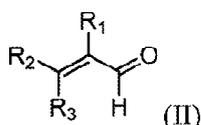
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura sobre dicho catalizador es 170 a 190°C y la presión sobre dicho catalizador es 0,1 a 10 MPa.

- 30 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad molar de hidrógeno es 1 a 5 veces la cantidad molar de compuesto carbonílico insaturado en 1,2.

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha corriente gaseosa comprende además vapor.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho aldehído es acroleína o crotonaldehído.

- 35 12. Uso de un catalizador de paladio que comprende un soporte y paladio, en donde el catalizador tiene una distribución heterogénea de paladio, estando el paladio concentrado en la superficie más exterior del catalizador, superficie más exterior que está expuesta al entorno, en la hidrogenación en fase gaseosa de un enlace doble carbono-carbono conjugado con un carbono de carbonilo en un compuesto carbonílico insaturado en 1,2, en donde dicho compuesto carbonílico insaturado en 1,2 es un aldehído según la fórmula estructural (II),



en donde R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁₋₄.

13. El uso según la reivindicación 12, en donde dicho catalizador comprende no más que 1% en peso de paladio,

pero al menos 0,01% en peso de paladio; y dicho soporte comprende alúmina (Al_2O_3).

14. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en donde dicho catalizador consiste esencialmente en alúmina en la forma y paladio distribuido heterogéneamente.

5 15. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde dicho aldehído es acroleína o crotonaldehído.

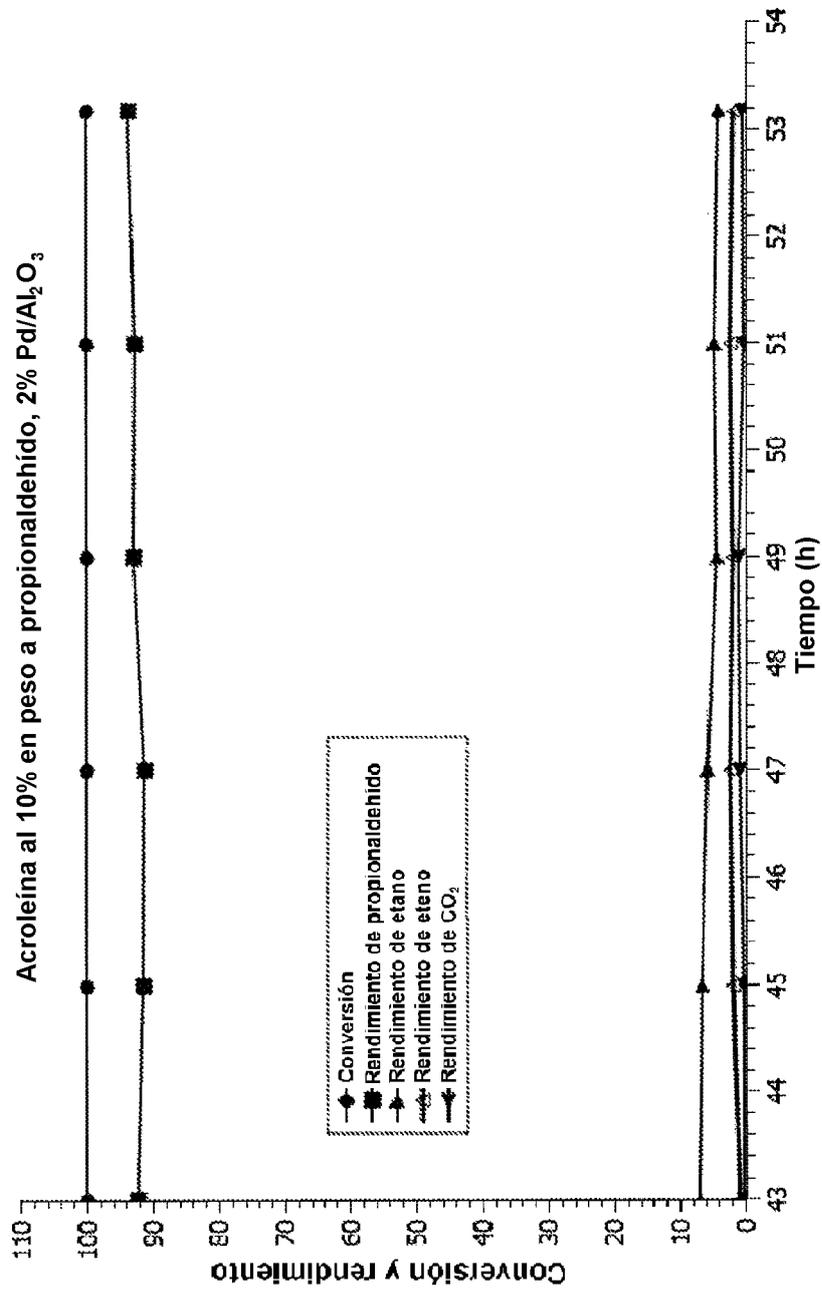


Fig.1

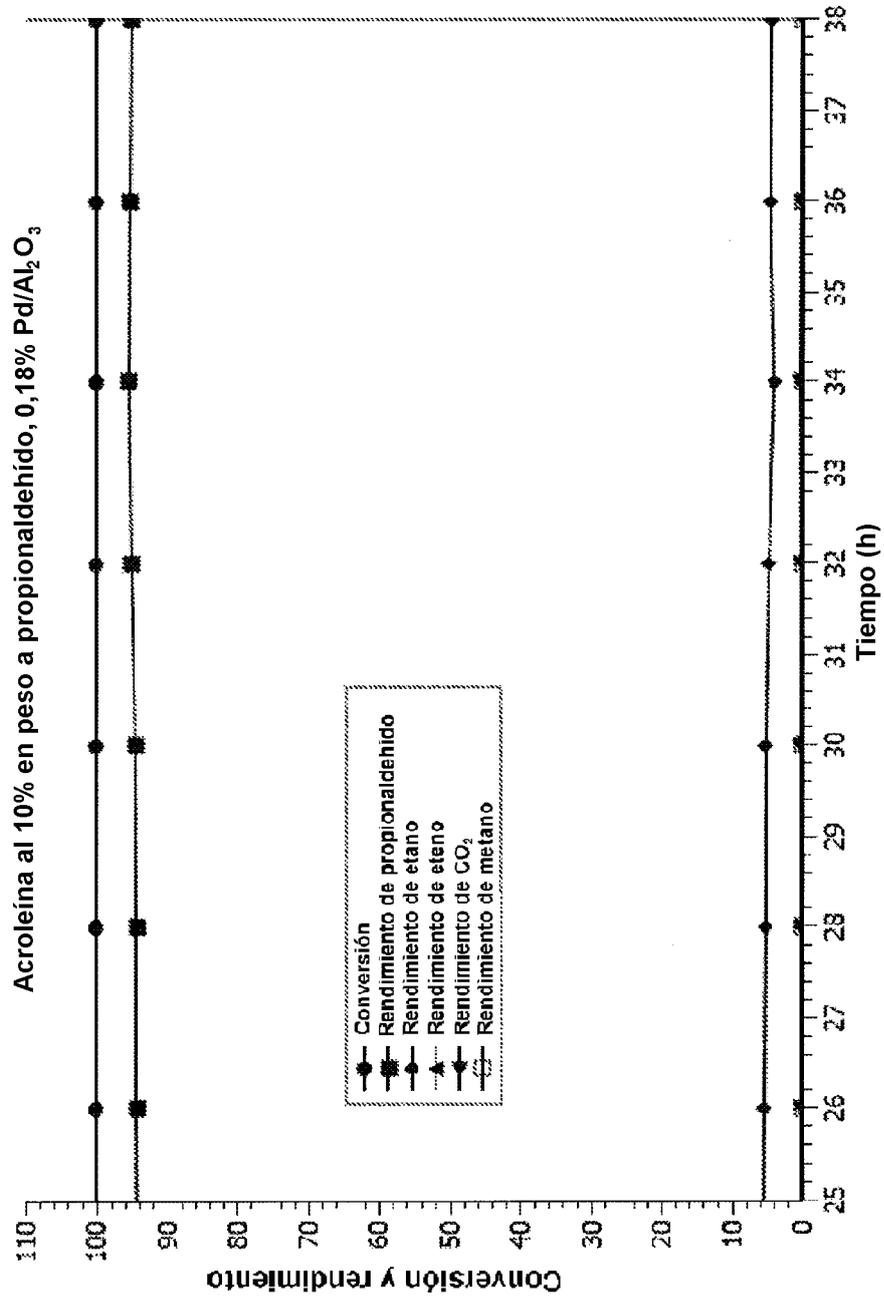


Fig 2.

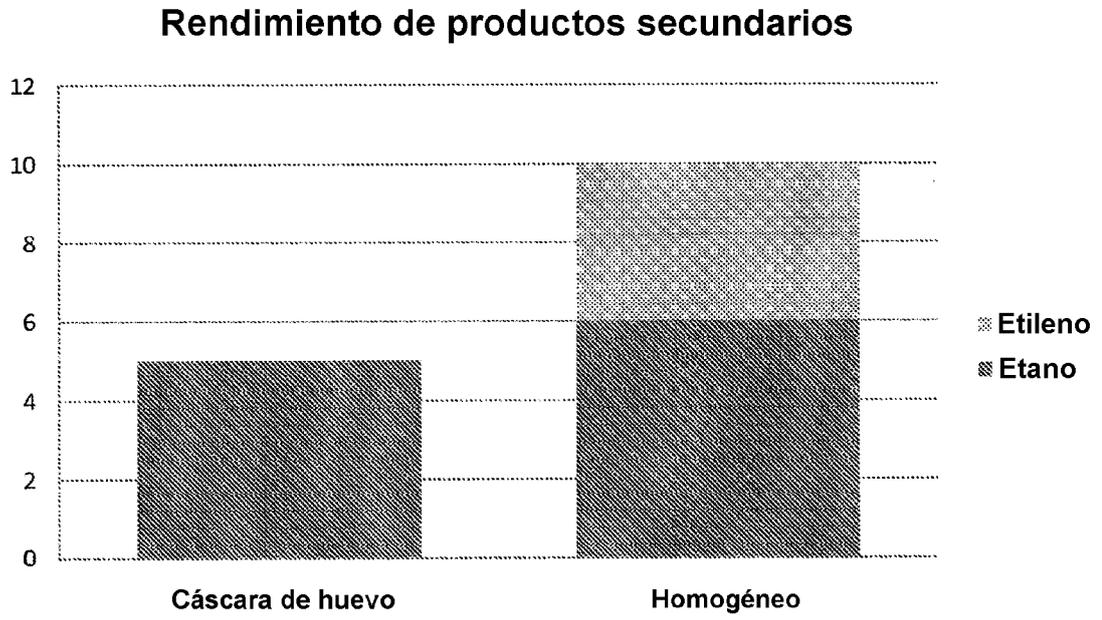


Fig. 3