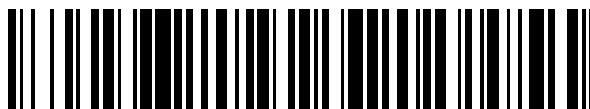


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 542**

51 Int. Cl.:

B01J 23/50	(2006.01) C07C 33/03	(2006.01)
B01J 35/06	(2006.01)	
B01J 35/00	(2006.01)	
B01J 37/02	(2006.01)	
B01J 37/08	(2006.01)	
B01J 37/12	(2006.01)	
B01J 37/18	(2006.01)	
C07C 29/17	(2006.01)	
B01J 23/66	(2006.01)	
C07C 33/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2012** **PCT/EP2012/071221**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013** **WO13060821**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012** **E 12775714 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 2771110**

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación de un acetileno aplicando un catalizador de Pd/Ag soportado sobre fibras metálicas**

30 Prioridad:

27.10.2011 EP 11186918

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BONRATH, WERNER;
KIWI-MINSKER, LIOBOV y
IOURANOV, IGOR

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 655 542 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 de un acetileno aplicando un catalizador de Pd/Ag soportado sobre fibras metálicas

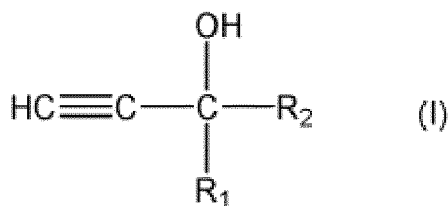
- 5 El propósito de la presente invención era encontrar un catalizador estructurado con selectividad mejorada en la semihidrogenación de material de partida orgánico.

Las semihidrogenaciones catalíticas (=hidrogenaciones catalíticas selectivas) de alquinos a alquenos son procesos importantes en la industria de los productos químicos finos. Se conoce que los catalizadores a base de Pd proporcionan la mayor selectividad y rendimiento. La formación preferencial de alcoholes olefinicos se atribuye a la adsorción más intensa de alcoholes acetilénicos en comparación con el producto de semihidrogenación. Se conoce que el comportamiento catalítico del paladio está muy influenciado por su dispersión, la naturaleza del soporte y el uso de promotores y aditivos.

- 15 El documento WO 00/43337A1 da a conocer un procedimiento para hidrogenar selectivamente una impureza en una alimentación que contiene hidrocarburos, que comprende hidrogenar selectivamente dicha impureza en presencia de un catalizador de hidrogenación selectiva soportado sobre un soporte particulado, estando soportado dicho catalizador soportado sobre una estructura de malla, siendo dicha estructura de malla una red tridimensional formada por una pluralidad de capas de fibras que están orientadas aleatoriamente en las capas.

20 El documento EP 827944A1 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación de hidrocarburos C2-8 poliinsaturados C2-8 en fluidos que los contienen mediante el contacto con una empaquetadura de catalizador en presencia de hidrógeno libre, en el que la empaquetadura de catalizador puede producirse aplicando al menos una sustancia activa como catalizador y/o promotor sobre tejido, materiales textiles tejidos o láminas como material de soporte.

El documento WO2001/092280 da a conocer un procedimiento de reacción de compuestos de fórmula (I)



30 en la que

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

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

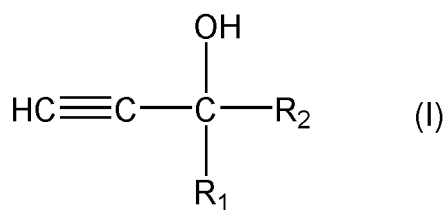
con hidrógeno en presencia de un catalizador estructurado a base de fibras metálicas sinterizadas (SMF) recubiertas con una capa de ZnO con nanopartículas de Pd.

40 Debido a la importancia de tales hidrogenaciones catalíticas selectivas, siempre existe la necesidad de mejorar estas hidrogenaciones catalíticas selectivas.

45 Sorprendentemente, se ha encontrado que un catalizador estructurado a base de fibras metálicas sinterizadas (SMF) recubiertas con una capa de óxido de metal no ácida impregnada con nanopartículas de Pd y Ag, muestra propiedades mejoradas en tales hidrogenaciones catalíticas selectivas.

50 Sorprendentemente, la hidrogenación catalítica selectiva usando un catalizador estructurado según la presente invención puede llevarse a cabo sin ningún modificador orgánico, que se usan habitualmente en tales procedimientos. Tales modificadores orgánicos son bases orgánicas que comprenden átomos de S y/o N. Ejemplos de tales modificadores son 6-ditio-1,8-octanodiol, tiofeno, sulfuro de dipropilo, tetrahidrotiofeno, quinolina, piridina y dietilaminoetanol.

55 Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento (P) de reacción de un compuesto de fórmula (I)



en la que

5 R_1 es un resto alquilo $\text{C}_5\text{-C}_{35}$ lineal o ramificado o alquenoilo $\text{C}_5\text{-C}_{35}$ lineal o ramificado, en el que las cadenas de C pueden estar sustituidas, y

R_2 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, en el que la cadena de C puede estar sustituida,

10 con hidrógeno en presencia de

(i) un catalizador estructurado a base de fibras metálicas sinterizadas (SMF) recubiertas con una capa de óxido de metal no ácida impregnada con nanopartículas de Pd y Ag, caracterizado porque la razón de las nanopartículas de Pd:Ag es de 1:1 a 10:1, en el que no se usa ningún modificador orgánico.

15 El término "catalizador estructurado" tal como se usa en el presente documento se refiere a catalizadores en los que la posición espacial del catalizador está controlada. En la técnica se conocen catalizadores estructurados, véase, por ejemplo, *Chimia* 56(4), 2002, 159-163. Ejemplos de catalizadores estructurados son construcciones portadoras cerámicas y estructuras fibrosas, especialmente materiales filamentosos (tejidos o no). En la presente invención
20 pueden usarse todos los tipos de materiales filamentosos. Las fibras pueden ser de materia orgánica o inorgánica. Ejemplos son: materiales textiles de vellón o filtros de fibras de carbono activado, fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de óxidos compuestos y fibras metálicas. Se prefieren los materiales de fibras metálicas. Las fibras individuales de estos materiales tienen preferiblemente un diámetro de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 100 μm , especialmente un diámetro de no más de aproximadamente 20 μm . Los materiales pueden tratarse
25 químicamente para modificar el área superficial específica y/o pueden tener un recubrimiento, por ejemplo de óxidos de metal tales como Al, Ti, Mg, Zn, etc. Además, las SMF también pueden comprender una aleación, en la que la aleación está libre de Al.

Preferiblemente, una aleación de este tipo es acero inoxidable.

30 Además, las SMF pueden consistir en una aleación de FeCrAl, que opcionalmente puede oxidarse previamente.

La capa de óxido de metal, que recubre las SMF, es no ácida. La capa de óxido de metal es básica o anfótera. Las capas de óxido de metal no ácidas adecuadas comprenden Zn, Cr, Mn, Cu o Al. Preferiblemente, la capa de óxido
35 de metal comprende ZnO y opcionalmente al menos un óxido de metal adicional, en el que el metal se elige del grupo que consiste en Cr, Mn, Mg, Cu y Al.

Las SMF se recubren preferiblemente con una capa delgada de ZnO y opcionalmente al menos un óxido de metal adicional (Cr, Mn, Mg, Cu y Al).

40 El recubrimiento de las SMF se realiza mediante procesos conocidos comúnmente, tal como por ejemplo recubrimiento por inmersión.

En una realización preferida, la capa de ZnO es una capa de ZnO con estructura granular.

45 Habitualmente, el catalizador de la presente invención comprende entre el 0,01 y el 20% en peso (% en peso), basado en el peso total del catalizador, de ZnO, preferiblemente entre el 0,1 y el 10% en peso, más preferiblemente entre el 1,5 y el 10% en peso y lo más preferiblemente entre el 2 y el 8% en peso.

50 Las SMF recubiertas se impregnan entonces con nanopartículas de Pd y Ag. Las nanopartículas se sintetizan mediante métodos conocidos comúnmente, por ejemplo mediante la reducción con disolución de precursor usando, por ejemplo, poli(N-vinil-2-pirrolidona) o Na_2MoO_4 como estabilizadores.

Habitualmente, las nanopartículas de Pd, que están en la capa de óxido de metal no ácida, tienen un tamaño medio
55 de partícula de entre 0,5 y 20 nm, preferiblemente de entre 2 y 15 nm, más preferiblemente de entre 5 y 12 nm y lo más preferiblemente de entre 7 y 10 nm.

Habitualmente, las nanopartículas de Ag, que están en la capa de óxido de metal no ácida, tienen un tamaño medio de partícula de entre 0,5 y 10 nm, preferiblemente de entre 2 y 10 nm, más preferiblemente de entre 5 y 10 nm y lo más preferiblemente de entre 7 y 10 nm.

5 Preferiblemente, las nanopartículas de Pd y las de Ag tienen tamaños medios de partícula similares. La razón de las nanopartículas de Pd y Ag depositadas sobre la capa de óxido de metal no ácida va desde 1:1 hasta 10:1. Preferiblemente, la razón de las nanopartículas de Pd y Ag va desde 1,5:1 hasta 8:1, más preferiblemente desde 2:1 hasta 5:1.

10 El catalizador según la presente invención comprende entre el 0,001 y el 5% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd y Ag, preferiblemente entre el 0,01 y el 2% en peso, más preferiblemente entre el 0,05 y el 1% en peso y lo más preferiblemente entre el 0,1 y el 0,3% en peso.

15 El catalizador también puede comprender metales adicionales. Estos co-metales son, por ejemplo, Pb, Mn, Cu, Bi, Sn, Au, Zn y Cd.

El catalizador habitualmente se activa antes de su uso. La activación se realiza usando procesos ampliamente conocidos.

20 El catalizador de la presente invención se usa en la hidrogenación catalítica selectiva de material de partida orgánico, especialmente de material de partida orgánico que comprende un triple enlace carbono-carbono, más especialmente de compuestos de alquínol.

25 Una realización preferida es un catalizador estructurado (SC), a base de fibras metálicas sinterizadas recubiertas con una capa de óxido de metal anfótera o básica que comprende entre el 0,01 y el 20% en peso, basado en el peso total del catalizador, de ZnO y opcionalmente al menos un óxido de metal adicional, en la que el metal se elige del grupo que consiste en Cr, Mn, Mg, Cu y Al, e impregnada con nanopartículas de Pd y Ag, en la que la razón de las nanopartículas de Pd:Ag depositadas sobre la capa de óxido de metal anfótera o básica va desde 1:1 hasta 10:1, y en la que el SC comprende entre el 0,001 y el 5% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd y Ag.

Se prefiere que la capa de ZnO del SC tenga estructura granular.

35 También se prefiere que el tamaño medio de partícula de las nanopartículas de Pd y Ag del SC sea de entre 0,5 y 20 nm (más preferiblemente entre 2 y 15 nm, incluso más preferiblemente entre 5 y 12 nm, lo más preferiblemente entre 7 y 10 nm). Además se prefiere que las nanopartículas de Pd y Ag del SC tengan los mismos tamaños medios de partícula.

40 Una realización más preferida es un catalizador estructurado (SC'), a base de fibras metálicas sinterizadas recubiertas con una capa de óxido de metal anfótera o básica que comprende entre el 0,1 y el 10% en peso, basado en el peso total del catalizador, de ZnO y opcionalmente al menos un óxido de metal adicional, en la que el metal se elige del grupo que consiste en Cr, Mn, Mg, Cu y Al, e impregnada con nanopartículas de Pd y Ag, en la que la razón de las nanopartículas de Pd:Ag depositadas sobre la capa de óxido de metal anfótera o básica va desde 1,5:1 hasta 8:1 y en la que el SC' comprende entre el 0,01 y el 2% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd y Ag.

Se prefiere que la capa de ZnO del SC' tenga estructura granular.

50 También se prefiere que el tamaño medio de partícula de las nanopartículas de Pd y Ag del SC' sea de entre 0,5 y 20 nm (más preferiblemente entre 2 y 15 nm, incluso más preferiblemente entre 5 y 12 nm, lo más preferiblemente entre 7 y 10 nm). Además se prefiere que las nanopartículas de Pd y Ag del SC' tengan los mismos tamaños medios de partícula.

55 Una realización incluso más preferida es un catalizador estructurado (SC''), a base de fibras metálicas sinterizadas recubiertas con una capa de óxido de metal anfótera o básica que comprende entre el 1,5 y el 10% en peso, basado en el peso total del catalizador, de ZnO y opcionalmente al menos un óxido de metal adicional, en la que el metal se elige del grupo que consiste en Cr, Mn, Mg, Cu y Al, e impregnada con nanopartículas de Pd y Ag, en la que la razón de las nanopartículas de Pd:Ag depositadas sobre la capa de óxido de metal anfótera o básica va desde 2:1 hasta 5:1 y en la que el SC'' comprende entre el 0,05 y el 1% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd y Ag.

Se prefiere que la capa de ZnO del SC'' tenga estructura granular.

65 También se prefiere que el tamaño medio de partícula de las nanopartículas de Pd y Ag del SC'' sea de entre 0,5 y 20 nm (más preferiblemente entre 2 y 15 nm, incluso más preferiblemente entre 5 y 12 nm, lo más preferiblemente

entre 7 y 10 nm). Además se prefiere que las nanopartículas de Pd y Ag del SC" tengan los mismos tamaños medios de partícula.

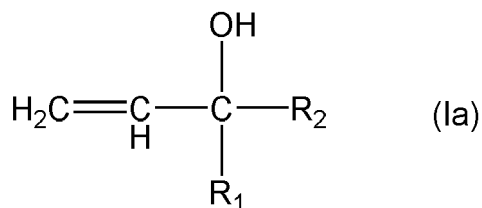
La realización más preferida es un catalizador estructurado (SC""), a base de fibras metálicas sinterizadas recubiertas con una capa de óxido de metal anfótera o básica que comprende entre el 2 y el 8% en peso, basado en el peso total del catalizador, de ZnO y opcionalmente al menos un óxido de metal adicional, en la que el metal se elige del grupo que consiste en Cr, Mn, Mg, Cu y Al, e impregnadas con nanopartículas de Pd y Ag, en la que la razón de las nanopartículas de Pd:Ag depositadas sobre la capa de óxido de metal anfótera o básica va desde 2:1 hasta 5:1 y en la que el SC"" comprende entre el 0,1 y el 0,3% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd y Ag.

Se prefiere que la capa de ZnO de SC"" tenga estructura granular.

También se prefiere que el tamaño medio de partícula de las nanopartículas de Pd y Ag del SC"" sea de entre 0,5 y 20 nm (más preferiblemente entre 2 y 15 nm, incluso más preferiblemente entre 5 y 12 nm, lo más preferiblemente entre 7 y 10 nm). Además se prefiere que las nanopartículas de Pd y Ag del SC"" tengan los mismos tamaños medios de partícula.

Es sorprendente que se obtenga una selectividad mejorada de las hidrogenaciones catalíticas selectivas. La selectividad de una hidrogenación catalítica selectiva de este tipo es mejor que la obtenida mediante un catalizador que comprende nanopartículas de Pd solo (o una cantidad muy alta de Pd) o la obtenida mediante un catalizador que comprende nanopartículas de Au en vez de nanopartículas de Ag.

Un compuesto de fórmula (Ia)



en la que todos los sustituyentes tienen los mismos significados que los definidos para el compuesto de fórmula (I) es el producto de reacción obtenido de este procedimiento (P).

En un procedimiento preferido (P") se usan compuestos de fórmula (I), en la que R₁ es un resto alquilo C₅-C₃₀ lineal o ramificado o un resto alquenoilo C₅-C₃₀ lineal o ramificado, en el que la cadena de C puede estar sustituida, y R₂ es un resto alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, en el que la cadena de C puede estar sustituida.

En un procedimiento más preferido (P'") se usan compuestos de fórmula (I), en la que R₁ es un resto alquilo C₆-C₁₆ lineal o ramificado o un resto alquenoilo C₆-C₁₆ lineal o ramificado, en el que la cadena de C puede estar sustituida, y R₂ es un resto alquilo C₁-C₂, en el que la cadena de C puede estar sustituida.

En el procedimiento más preferido (P'") se usan compuestos de fórmula (I), en la que R₁ es un resto alquilo C₆, C₁₁ o C₁₆ lineal o ramificado o un resto alquenoilo C₆, C₁₁ o C₁₆ lineal o ramificado, y R₂ es un resto alquilo C₁-C₂.

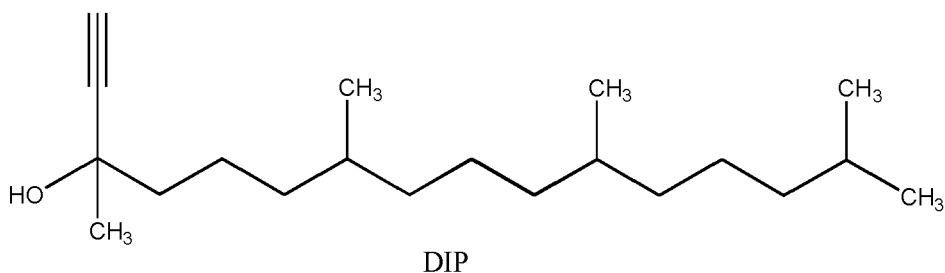
Se prefieren los procedimientos (P), (P'), (P''), (P'') y (P''), en los que se usa SC como catalizador.

Se prefieren más los procedimientos (P), (P'), (P''), (P'') y (P''), en los que se usa SC' como catalizador.

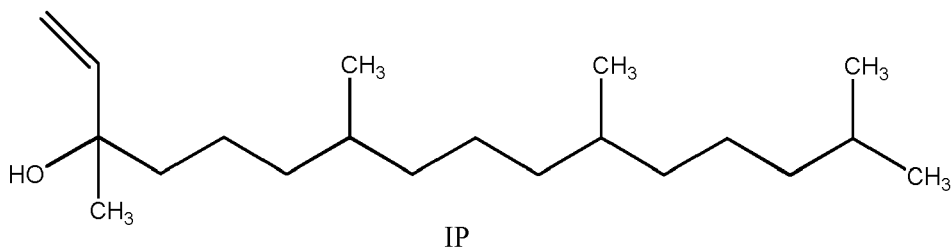
Se prefieren incluso más los procedimientos (P), (P'), (P''), (P'') y (P''), en los que se usa SC" como catalizador.

Lo más preferidos son los procedimientos (P), (P'), (P''), (P'') y (P''), en los que se usa SC"" como catalizador.

Se prefiere especialmente la hidrogenación catalítica selectiva de deshidroisofitol (DIP)

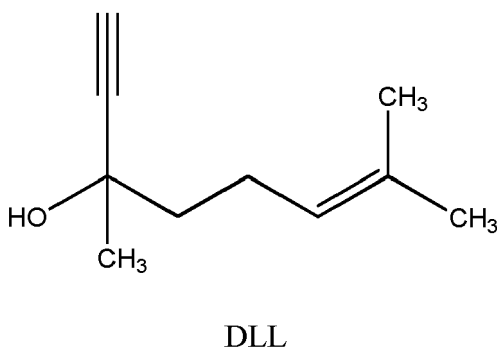


para dar isofitol (IP)

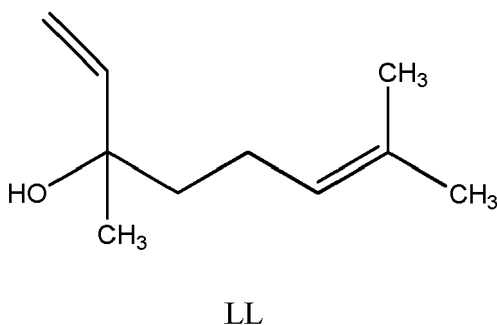


usando un catalizador estructurado (SC, SC', SC'' o SC''') tal como se dio a conocer anteriormente.

También se prefiere especialmente la hidrogenación catalítica selectiva de deshidrolinalool (DLL)



para dar linalool (LL)



usando un catalizador estructurado (SC, SC', SC'' o SC''') tal como se dio a conocer anteriormente. Para ambas de estas reacciones, son aplicables todas las preferencias para el catalizador estructurado. Preferiblemente, en estos procedimientos se usan el SC, más preferiblemente el SC', incluso más preferiblemente el SC'' y lo más preferiblemente el SC'''.

La hidrogenación catalítica selectiva según la presente invención puede llevarse a cabo en las condiciones usadas convencionalmente para las hidrogenaciones. De manera adecuada, la hidrogenación catalítica selectiva se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 MPa y a una temperatura de aproximadamente 250 K a aproximadamente 500 K. La hidrogenación catalítica selectiva puede llevarse a cabo por lotes o en modo continuo.

Preferiblemente, la presión usada para la hidrogenación catalítica selectiva es de entre 1,1 y 30 bar, más preferiblemente de entre 1,1 y 15 bar, incluso más preferiblemente de entre 1,5 y 10 bar y lo más preferiblemente de entre 2 y 8 bar.

- 5 Preferiblemente, la temperatura de reacción para la hidrogenación catalítica selectiva es de entre 250 K y 420 K, más preferiblemente de entre 273 K y 380 K, incluso más preferiblemente de entre 274 K y 350 K y lo más preferiblemente de entre 295 y 335 K.

La hidrogenación catalítica selectiva puede llevarse a cabo con o sin a disolvente.

- 10 Los productos de reacción obtenidos mediante estas hidrogenaciones catalíticas selectivas son productos intermedios útiles en la síntesis de una vitaminas, carotenoides, componentes de perfume y/o ingredientes alimenticios.

- 15 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. Todas las partes y porcentajes se refieren al peso (si no se establece lo contrario) y la temperatura se proporciona en grados Celsius (si no se establece lo contrario).

Ejemplos

- 20 Preparación de catalizador

Ejemplo 1: Pd(Ag) al 0,2%/ZnO al 5%/SMF (razón molar de Pd:Ag = 3,5)

Materiales

- 25 Fibras metálicas sinterizadas (SMF_{Fecral}), Fecralloy, 40FP3 están disponibles de Southwest Screen & Filters SA (ahora Bekaert SA, Bélgica). Todos los productos químicos usados (>99%) se adquirieron de Aldrich y se usaron tal como se recibieron. Todos los gases (>99,5%) se suministraron por Carbagas.

- 30 Etapas 1: Pretratamiento

Con el fin de eliminar contaminaciones, se trataron paneles de SMF_{Fecral} (10x10 cm, m=6-7 g) en tolueno en ebullición durante 0,5 h y se secaron al aire. Entonces se secaron las SMF_{Fecral} en aire a 600°C durante 3 horas. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se almacenaron las SMF_{Fecral} tratadas en una atmósfera seca.

35

Etapas 2: Recubrimiento de soporte con óxido de Zn

- Los paneles de SMF_{Fecral} limpiados tal como se describió en la etapa 1 se recubrieron mediante inmersión con una capa de óxido de Zn. Se preparó una disolución de precursor de ZnO tal como sigue: se disuelven 18,3 g de monoetanolamina y 12,8 g de acetoina en 0,75 l de *i*-propanol. Entonces se añadieron 65,8 g de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O a la mezcla y se disolvió con agitación. Se realizó una deposición de capa de ZnO sumergiendo paneles de SMF_{Fecral} en la disolución de precursor de ZnO, seguido por su secado en aire a temperatura ambiente (0,5 h) y calcinación a 600°C (0,5 h). El ciclo de inmersión-secado-calcinación se repitió 6 veces hasta depositar ~5% en peso de ZnO. Los paneles de SMF_{Fecral} recubiertos se recoció entonces posteriormente a 900°C durante 15 min. Las ZnO al 5%/SMF_{Fecral} preparadas se almacenaron en una atmósfera seca.

45

Etapas 3: Síntesis de nanopartículas de Pd(Ag) y deposición de las nanopartículas de Pd(Ag)

- Se prepararon nanopartículas de sol de Pd tal como sigue: se disolvieron 0,277 g de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (K 30, M~50000) y 0,156 g de ácido ascórbico en 15 ml de agua (disolución 1) caliente (95-98°C). En otro vaso de precipitados se disolvieron 0,088 g de PdCl₂ y 0,058 g de NaCl en 10 ml de agua caliente (disolución 2). La disolución 2 se añadió rápidamente a la disolución 1 con agitación. El color de la disolución cambió inmediatamente de marrón a negro indicando la formación de nanopartículas de Pd. La disolución coloidal obtenida se mantuvo con agitación y calentamiento durante 3 horas. Entonces, el sol se enfrió y se diluyó con 75 ml de acetona. Se dejó reposar la mezcla durante la noche sin agitación. Se desechó la fase líquida incolora. Se disolvió el residuo viscoso negro en 12,5 ml de agua dando un sol de Pd estable. Con el fin de modificar las nanopartículas de Pd sintetizadas con Ag (razón molar de Pd:Ag = 3,5:1), se preparó la disolución 3 tal como sigue: se disolvieron 0,026 g de KAg(CN)₂ en 1 ml de agua y se añadieron 0,03 g de N₂H₄ acuoso al 20%. La disolución 3 se añadió rápidamente con agitación al sol de Pd preparado. La disolución final se mantuvo con agitación durante 2 horas. El sol de Pd/Ag(3,5:1) preparado era estable durante meses. Se impregnaron paneles de SMF_{FeCrAl} recubiertos con ZnO (2 piezas, 10x10 cm, ~14 g) con el sol de Pd/Ag(3,5:1) preparado y se secaron en aire a temperatura ambiente. El ciclo de impregnación-secado se repitió 2 veces con el fin de alcanzar una carga de Pd del 0,2% en peso.

60

Etapas 4: Postratamiento/activación

65

Se calcinaron los paneles de Pd(Ag) al 0,2%/ZnO al 5%/SMF_{FeCrAl} en aire a 600°C (2 horas) y entonces se redujeron en un flujo del 10% de H₂+90% de Ar (caudal - 450 ml/min) a 300°C (2 horas). En ocasiones, con el fin de mejorar el comportamiento del catalizador, el ciclo de oxidación-reducción se repitió varias veces.

5 Ejemplo 2: Pd(Au) al 0,2%/ZnO al 5% SMF (razón molar de Pd:Ag = 3,5)

Se preparó este catalizador en analogía con el catalizador del ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de KAg(CN)₂ se usó una cantidad equimolar de KAuC(CN)₂.

10 Procedimiento de hidrogenación

Hidrogenación de deshidroisofitol (DIP) para dar isofitol (IP) con el catalizador del ejemplo 1

15 En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, equipado con un agitador, control de temperatura y de presión, se añadieron aproximadamente 0,8 g de catalizador del ejemplo 1 y 70 g de DIP. Se calentó el reactor a presión de hidrógeno hasta 95°C y 4 bar (presión absoluta) y se agitó la mezcla de reacción (con 2000 rpm). Al final (x=99%) así como durante la reacción (x=50% y x=95%), se recogió y analizó el producto de reacción bruto.

20 La selectividad para esta hidrogenación medida a x=50% era del 96,5%. La selectividad para esta hidrogenación medida a x=95% era del 96,0%. La selectividad para esta hidrogenación medida a x=99% era del 94,4%.

Hidrogenación de deshidroisofitol (DIP) para dar isofitol (IP) con el catalizador del ejemplo 2

25 En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, equipado con un agitador, control de temperatura y de presión, se añadieron aproximadamente 0,8 g de catalizador del ejemplo 2 y 70 g de DIP. Se calentó el reactor a presión de hidrógeno hasta 95°C y 4 bar (presión absoluta) y se agitó la mezcla de reacción (con 2000 rpm). Al final (x=99%) así como durante la reacción (x=50% y x=95%), se recogió y analizó el producto de reacción bruto.

30 La selectividad para esta hidrogenación medida a x=50% era del 95,9%. La selectividad para esta hidrogenación medida a x=95% era del 86,4%. La selectividad para esta hidrogenación medida a x=99% era del 76,0%.

Hidrogenación de metilbutinol (MBY), de manera discontinua (=por lotes)

35 En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, equipado con un agitador, control de temperatura y de presión, se añadieron aproximadamente 1,5 g de catalizador del ejemplo 1 y 285 g de MBY. Se calentó el reactor a presión de hidrógeno hasta 65°C y 4 bar (presión absoluta) y se agitó la mezcla de reacción (con 1050 rpm). Al final (x=99%) así como durante la reacción, se recogió y analizó el producto de reacción bruto.

40 La selectividad para esta hidrogenación medida a x=99% era del 90%.

Hidrogenación de metilbutinol (MBY), de manera continua

45 Se añadieron MBY (46,6 g) y MBE (187 g) a un reactor de 500 ml (esta mezcla se empleó con el fin de iniciar la reacción a una conversión del 80%). En una cesta de rejilla metálica que estaba unida al impulsor de arrastre de gas se pusieron 6 tiras de catalizador de SMF (Pd(Ag) al 0,2%/ZnO al 5%/SMF_{Fecraloy}) con un peso total de 1,77 g. Posteriormente, se presurizó el reactor 3 veces con 4 bar de H₂. Tras liberar la presión, se calentó la mezcla de reacción agitada (500 rpm) hasta 65°C. Posteriormente, se inició la reacción agitando la mezcla a 1700 rpm. La alimentación de MBY y el flujo de producto se ajustaron de tal manera que el peso del reactor permaneciera constante y la conversión fuese de aproximadamente el 80% durante el transcurso de la hidrogenación. Se tomaron

50 muestras y se analizaron mediante CG para monitorizar la reacción.

Conversión: 82%

Selectividad: 93%

Tiempo de reacción 300 h:

55

Hidrogenación de deshidrolinalool (DLL), de manera discontinua

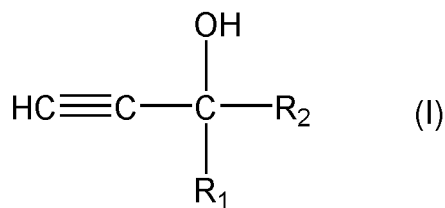
60 Se añadió DLL (285 g, 1,87 mol) a un reactor de 500 ml. En una cesta de rejilla metálica que estaba unida al impulsor de arrastre de gas se pusieron 6 tiras de catalizador de SMF (Pd(Ag) al 0,2%/ZnO al 5%/SMF_{Fecraloy}) con un peso total de 1,49 g. Entonces se cerró el reactor y se presurizó 3 veces con 4 bar de N₂. Tras liberar la presión, se calentó la mezcla de reacción agitada (400 rpm) hasta 65° C. Cuando se alcanzaron 65°C, se detuvo el agitador y se presurizó el reactor 4 veces con 4 bar de H₂. Posteriormente, se inició la reacción agitando la mezcla a 1050 rpm. Se tomaron muestras a los 120 y 1678 minutos y se analizaron mediante CG para monitorizar la reacción.

Tabla: *Resultados de la hidrogenación discontinua de DLL para dar LL*

Tiempo de reacción [min]	Actividad [$\text{mmol H}_2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]	Conversión [%]	Selectividad [%]
120	$15,8 \times 10^{-3}$	7,2	96
1678	$13,6 \times 10^{-3}$	95,6	96

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de hidrogenación de un compuesto de fórmula (I)



en la que

R_1 es un resto alquilo $\text{C}_5\text{-C}_{35}$ lineal o ramificado o alquenoilo $\text{C}_5\text{-C}_{35}$ lineal o ramificado, en el que las cadenas de C pueden estar sustituidas, y

R_2 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, en el que la cadena de C puede estar sustituida,

con hidrógeno en presencia de un catalizador estructurado a base de fibras metálicas sinterizadas (SMF) recubiertas con una capa de óxido de metal no ácida impregnada con nanopartículas de Pd y Ag, caracterizado porque la razón de Pd:nanopartículas de Ag es de 1:1 a 10:1,

en el que las nanopartículas de Pd tienen un tamaño medio de partícula de entre 0,5 y 20 nm y en el que las nanopartículas de Ag tienen un tamaño medio de partícula de entre 0,5 y 10 nm,

en el que no se usa ningún modificador orgánico.

2.- Procedimiento de hidrogenación según la reivindicación 1, en el que las SMF consisten en una aleación libre de Al.

3.- Procedimiento de hidrogenación según la reivindicación 2, en el que la aleación es acero inoxidable.

4.- Procedimiento de hidrogenación según la reivindicación 1, en el que las SMF consisten en una aleación de FeCrAl.

5.- Procedimiento de hidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de óxido de metal no ácida comprende ZnO y opcionalmente al menos un óxido de metal adicional, en el que el metal se elige del grupo que consiste en Cr, Mn, Mg, Cu y Al.

6.- Procedimiento de hidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador comprende entre el 0,01 y el 20% en peso, basado en el peso total del catalizador, de ZnO, preferiblemente entre el 0,1 y el 10% en peso, más preferiblemente entre el 1,5 y el 10% en peso y lo más preferiblemente entre el 2 y el 8% en peso.

7.- Procedimiento de hidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanopartículas de Pd tienen un tamaño medio de partícula de entre 2 y 15 nm, más preferiblemente de entre 5 y 12 nm y lo más preferiblemente de entre 7 y 10 nm.

8.- Procedimiento de hidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanopartículas de Ag tienen un tamaño medio de partícula de entre 2 y 10 nm, más preferiblemente de entre 5 y 10 nm y lo más preferiblemente de entre 7 y 10 nm.

9.- Procedimiento de hidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón de las nanopartículas de Pd y Ag va desde 1,5:1 hasta 8:1, preferiblemente desde 2:1 hasta 5:1.

10.- Procedimiento de hidrogenación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende entre el 0,001 y el 5% en peso, basado en el peso total del catalizador, de las nanopartículas de Pd y Ag, preferiblemente entre el 0,01 y el 2% en peso, más preferiblemente entre el 0,05 y el 1% en peso y lo más preferiblemente entre el 0,1 y el 0,3% en peso.

11.- Procedimiento de hidrogenación según la reivindicación 1, en el que la hidrogenación se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 MPa y a una temperatura de aproximadamente 250 K a aproximadamente 500 K.