

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 164**

51 Int. Cl.:

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

C07C 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2003 PCT/EP2003/04386**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2003 WO03103830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2003 E 03725106 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 1511562**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación de compuestos aromáticos**

30 Prioridad:

10.06.2002 DE 10225565

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

22.03.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**GRASS, MICHAEL;
KAIZIK, ALFRED;
BÜSCHKEN, WILFRIED;
TUCHLENSKI, AXEL;
MASCHMEYER, DIETRICH;
GAUDSCHUN, KURT-ALFRED y
BROCKSIEN, FRANK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 705 164 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 para la hidrogenación de compuestos aromáticos

5 La invención se refiere a la hidrogenación de compuestos aromáticos, en particular a la preparación de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos mediante hidrogenación en el núcleo de los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos.

Ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, tales como, por ejemplo, los ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, se emplean como componente de aceites lubricantes y como coadyuvante en el tratamiento de metales. Además, encuentran uso como plastificantes para poliolefinas y para PVC.

10 Para la plastificación de PVC se utilizan actualmente de manera predominante ésteres del ácido ftálico tales como, por ejemplo, el éster dibutílico, dioctílico, dinonílico o didecílico. Dado que a través del uso de estos ftalatos se discute de manera crecientemente controvertida en los últimos tiempos, se ha de temer que su empleo en materiales sintéticos pudiera ser limitado. Ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, de los que algunos ya se describen en la bibliografía como plastificantes para materiales sintéticos, podrían estar entonces a disposición como sustancias sustitutivas adecuadas.

15 En la mayoría de los casos, la vía más rentable para la preparación de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos es la hidrogenación en el núcleo de los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo, de los ftalatos arriba mencionados. Para ello, se conocen ya algunos procedimientos:

20 En los documentos US 5 286 898 y US 5 319 129 se describen procedimientos con los que tereftalato de dimetilo puede ser hidrogenado en catalizadores de Pd soportados, que están dotados de Ni, Pt y/o Ru, a temperaturas mayores que o iguales a 140 °C y a una presión entre 50 y 170 bares para dar el correspondiente tereftalato de hexahidrodimetilo.

El documento US 3 027 398 da a conocer la hidrogenación de tereftalato de dimetilo en catalizadores de Ru soportados a 110 hasta 140 °C y a 35 hasta 105 bares.

25 En el documento DE 28 23 165, ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos se hidrogenan en catalizadores de Ni, Ru, Rh y/o Pd soportados para dar los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos a 70 hasta 250 °C y a 30 hasta 200 bares. En este caso, se emplea un soporte macroporoso con un tamaño medio de poros de 70 nm y una superficie según BET de aprox. 30 m²/g.

30 En los documentos WO 99/32427 y WO 00/78704 se dan a conocer procedimientos para la hidrogenación de ésteres de ácidos bencenopolicarboxílicos para dar los correspondientes compuestos alicíclicos. En este caso, se emplean catalizadores con soporte que contienen un metal del subgrupo VIII solo o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del Sistema Periódico y presentan macroporos. Como metal preferido del subgrupo VIII se emplea rutenio. Para la hidrogenación se emplean tres tipos de catalizador diferentes que se diferencian esencialmente por su tamaño medio de poros y sus superficies según BET.

Catalizador I: diámetro medio de poros mayor que 50 nm y superficie según BET menor que 30 m²/g

35 Catalizador II: diámetro medio de poros de 5 a 20 nm y superficie según BET mayor que 50 m²/g

Catalizador III: diámetro medio de poros mayor que 100 nm y superficie según BET menor que 15 m²/g

Los catalizadores empleados para la hidrogenación en el núcleo de ácidos carboxílicos aromáticos o sus ésteres deben posibilitar una elevada velocidad de reacción, generar solo una pequeña porción de productos secundarios y presentar una vida útil prolongada.

40 La actividad y selectividad de catalizadores de hidrogenación depende de sus propiedades de la superficie tales como tamaño de poros, superficie según BET o concentración en superficie de los metales activos.

Ahora un catalizador está expuesto en un procedimiento hecho funcionar de manera continua a sollicitaciones mecánicas, térmicas y químicas que modifican el tamaño de los poros o bien la superficie según BET y, con ello, reducen la actividad y selectividad de este catalizador.

45 Así, en muchos catalizadores se ha de observar, junto a la abrasión mecánica, un aumento de los volúmenes y diámetros de poros mediante corrosión por ácidos.

- Ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos contienen a menudo pequeñas cantidades de ácidos carboxílicos, adicionalmente durante la hidrogenación en el núcleo de ésteres, resultan trazas de ácidos. Ésteres parciales de ácidos policarboxílicos o ácidos policarboxílicos como tales son de carácter ácido en virtud de su estructura. Por lo tanto, un catalizador de hidrogenación adecuado para un procedimiento continuo debería ser estable frente a ácidos bajo las condiciones de hidrogenación, también a temperaturas elevadas.
- Los catalizadores conocidos no cumplen todavía en relación con la actividad, selectividad o estabilidad, los requisitos deseados. Así, por ejemplo, es conocido que $\gamma\text{-Al}_2\text{-O}_3$ no es lo suficientemente estable a los ácidos a diferencia de $\alpha\text{-Al}_2\text{-O}_3$.
- Por lo tanto, existía la misión de desarrollar catalizadores para la hidrogenación en el núcleo de ácidos carboxílicos aromáticos y/o sus ésteres con perfiles de propiedades mejorados.
- Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que catalizadores que contienen al menos un metal del subgrupo octavo y que se componen de un material de soporte con un diámetro medio de los poros de 25 a 50 nm y una superficie específica mayor que $30\text{ m}^2/\text{g}$, hidrogenan ácidos carboxílicos aromáticos y/o sus ésteres (ésteres totales o parciales) de elevada selectividad y rendimiento espacio-tiempo sin reacciones secundarias dignas de mención para dar los correspondientes ácidos policarboxílicos alicíclicos o sus ésteres.
- Se da a conocer un catalizador para la hidrogenación de compuestos aromáticos para dar los correspondientes compuestos alicíclicos, que contiene al menos un metal del subgrupo octavo del Sistema Periódico o en un material de soporte, presentando el material de soporte un diámetro medio de los poros de 25 a 50 nm y una superficie específica mayor que $30\text{ m}^2/\text{g}$.
- Catalizadores de este tipo pueden utilizarse particularmente para la hidrogenación de compuestos aromáticos.
- Objeto de la presente invención es un procedimiento para la hidrogenación catalítica de ésteres alquílicos, cicloalquílicos, así como alcoxialquílicos de ácidos policarboxílicos aromáticos para dar los correspondientes compuestos de ácidos policarboxílicos alicíclicos, en donde los componentes alcohol de los ésteres son grupos alcoxialquilo, cicloalquilo y/o alquilo con 3 a 15 átomos de carbono, ramificados o no ramificados, en cada caso idénticos o diferentes, utilizando gases con contenido en hidrógeno en un catalizador que contiene al menos un metal del subgrupo octavo del Sistema Periódico o en un material de soporte, presentando el material de soporte un diámetro medio de los poros de 25 a 50 nm y una superficie específica mayor que $30\text{ m}^2/\text{g}$ y más del 90% del volumen total de poros de los materiales de soporte está constituido por mesoporos y microporos con un diámetro entre 0,1 y 50 nm.
- En principio, los catalizadores pueden contener todos los metales del subgrupo octavo del Sistema Periódico. Preferiblemente, como metales activos se emplean platino, rodio, paladio, cobalto, níquel o rutenio o una mezcla a base de dos o más de los mismos, empleándose particularmente rutenio como metal activo.
- Junto a los metales ya mencionados, en los catalizadores puede estar contenido adicionalmente al menos un metal del primer y/o séptimo subgrupo del Sistema Periódico de los Elementos. Preferiblemente, se emplea renio y/o cobre.
- El contenido de los metales activos, es decir, de los metales del primer y/o séptimo y/u octavo subgrupo asciende, por lo general a 0,1 hasta 30% en masa. El contenido en metales nobles, es decir, de los metales del octavo subgrupo (más exactamente: del quinto y sexto período), calculado como metal se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10% en masa, en particular en el intervalo de 0,8 a 5% en masa, de manera muy particularmente preferida entre 1 y 3% en masa.
- Para la preparación de los catalizadores se utilizan materiales de soporte con un diámetro medio de los poros que se encuentra en el intervalo de 25 a 50 nm. (La determinación del diámetro medio de los poros tiene lugar mediante porosimetría de Hg, en particular según la norma DIN 66133).
- En el caso de los materiales de soporte empleados puede diferenciarse entre microporos (diámetro de los poros menor que 2 nm), mesoporos (diámetro de los poros de 2 a 50 nm) y macroporos (diámetro de los poros mayor que 50 nm). Así, en relación con el tipo de poros se pueden emplear materiales de soporte con las siguientes combinaciones de poros.
- solamente mesoporos
 - microporos y mesoporos
 - mesoporos y macroporos
 - microporos y mesoporos y macroporos

e) microporos y macroporos.

5 Es decisivo para la preparación de los catalizadores que, independientemente de la distribución del tamaño de poros, el diámetro medio de los poros del material de soporte se encuentre entre 25 y 50 nm. Preferiblemente, el diámetro medio de los poros asciende a 25 hasta 40 nm, de manera muy particularmente preferida a 30 hasta 40 nm.

Por lo tanto, también pueden emplearse materiales de soporte con una elevada proporción de macroporos (> 550%), en la medida en que el diámetro medio de los poros oscile entre 25 y 50 nm, preferiblemente entre 25 y 40 nm, de manera muy particularmente preferida entre 30 y 40 nm.

10 La superficie específica del soporte (- determinada según el procedimiento BET mediante adsorción de nitrógeno, conforme a la norma DIN 66131) es mayor que 30 m²/g, preferiblemente, la superficie específica asciende a 30 hasta 90 m²/g o bien a 35 hasta 90 m²/g, en particular entre 40 y 60 m²/g.

Para la preparación de los catalizadores se utilizan materiales de soporte en los que más del 90%, en particular más del 95% del volumen total de poros está constituido por microporos y mesoporos, es decir, poros con un diámetro entre 0,1 y 50 nm, preferiblemente entre 0,1 y 20 nm.

15 Como soportes para la preparación de los catalizadores se emplean sólidos, cuyo diámetro medio de los poros y cuya superficie específica se encuentran en los intervalos arriba mencionados. Como soportes pueden utilizarse, por ejemplo, las siguientes sustancias: carbón activo, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio y/u óxido de zinc, o sus mezclas.

20 Preferiblemente, para la preparación de los catalizadores se utilizan soportes que son resistentes frente a ácidos carboxílicos bajo las condiciones de hidrogenación. Estos son, por ejemplo, carbón activo, carburo de silicio, dióxido de silicio, dióxido de titanio y/o dióxido de zirconio o bien mezclas a base de estos compuestos.

25 De manera muy particularmente preferida, como materiales de soporte se utilizan dióxidos de titanio. El dióxido de titanio se presenta en tres modificaciones (anatasa, rutilo, brookita), de los que anatasa y rutilo son los más frecuentes. Para la preparación de los catalizadores de acuerdo con la invención pueden utilizarse todas las modificaciones de dióxido de titanio, dióxidos de titanio en los que al menos se presentan una junto a otra dos modificaciones, o mezclas de diferentes dióxidos de titanio cuando se encuentran en el intervalo de acuerdo con la invención en relación con el diámetro medio de los poros y la superficie específica. Un material de soporte preferido es Aerolyst 7711[®] (producto comercializado por Degussa AG, Düsseldorf). Estos soportes se componen en un 15-20 % en masa de rutilo y en un 80-85 % en masa de anatasa. Otros soportes de dióxido de titanio que se adecuan para la preparación de los catalizadores son, por ejemplo, soportes que se preparan sobre la base de óxidos de titanio a partir de un procedimiento con ácido sulfúrico. Por norma general, contienen > 98% de anatasa.

35 Los catalizadores pueden obtenerse mediante la aplicación de al menos un metal del octavo subgrupo del Sistema Periódico y eventualmente al menos un metal del primer y/o séptimo subgrupo del Sistema Periódico sobre un soporte adecuado. También es posible preparar al mismo tiempo los metales activos y el soporte, es decir, emplear un catalizador completo.

40 La aplicación puede alcanzarse mediante impregnación del soporte en soluciones de sales de metales acuosas, tales como, p. ej., soluciones de sal de rutenio acuosas, mediante pulverización de correspondientes soluciones de sales de metales sobre el soporte o mediante otros procedimientos adecuados. Como sales de metales del primer, séptimo u octavo subgrupo del Sistema Periódico se adecuan los nitratos, nitratos de nitrosilo, haluros, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, complejos de cloro, complejos de nitrito o complejos de amina de los correspondientes metales, prefiriéndose los nitratos y nitratos de nitrosilo.

En el caso de catalizadores que junto al metal del octavo subgrupo del Sistema Periódico contienen aplicados además otros metales como metal activo, las sales de metales o bien soluciones de sales de metales pueden aplicarse al mismo tiempo o de manera sucesiva.

45 Los soportes revestidos o bien impregnados con la solución de sales de metales se secan a continuación, preferiblemente a temperaturas de 80 a 150 °C y, opcionalmente, se calcinan a temperaturas de 200 a 600 °C. En el caso de una impregnación separada, el catalizador se seca después de cada etapa de impregnación y se calcina opcionalmente, tal como se describe arriba. La secuencia en la que se aplican los componentes activos es en este caso libremente elegible.

Opcionalmente, la aplicación del o de los componentes activos, el secado y la calcinación pueden tener lugar en una operación, por ejemplo mediante pulverización de una solución acuosa de sales de metales sobre el soporte a temperaturas por encima de 200 °C.

5 Los catalizadores se llevan convenientemente a una forma que, en el caso de la hidrogenación ofrezca una escasa resistencia al flujo, tales como, por ejemplo, tabletas, cilindros, productos extrudidos en forma de barra continua o anillos. La conformación puede tener lugar en este caso opcionalmente en diferentes puntos de la preparación del catalizador.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación se lleva a cabo en fase líquida o en la fase gaseosa. La hidrogenación puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua en catalizadores suspendidos o dispuestos en piezas en un lecho fijo. En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere una hidrogenación continua en un catalizador dispuesto en el lecho fijo en el que, bajo las condiciones de reacción, la fase de producto/educto se encuentra principalmente en estado líquido.

15 Cuando la hidrogenación se lleva a cabo de forma continua en un catalizador dispuesto en un lecho fijo, es conveniente transformar el catalizador en la forma activa antes de la hidrogenación. Esto puede tener lugar mediante reducción del catalizador con gases con contenido en hidrógeno según un programa de temperaturas. En este caso, la reducción puede llevarse a cabo eventualmente en presencia de una fase líquida que escurre del catalizador. Como fase líquida puede emplearse en este caso un disolvente o el producto de hidrogenación.

20 Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden elegirse diferentes variantes de procedimiento. Puede llevarse a cabo de forma adiabática, politrópica o prácticamente isotérmica, es decir, con un aumento de la temperatura de típicamente menor que 10 °C, en una o varias etapas. En este último caso, todos los reactores, convenientemente reactores de tubos, se pueden hacer funcionar de forma adiabática o prácticamente isotérmica, así como uno o varios de forma adiabática y los otros prácticamente de forma isotérmica. Además, es posible hidrogenar los compuestos aromáticos en el paso directo o bajo el retorno del producto.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en isocorriente preferiblemente en la fase mixta líquido/gas o en la fase líquida en reactores trifásicos, distribuyéndose el gas de hidrogenación de manera en sí conocida en la corriente líquida de educto/producto. En interés de una distribución uniforme del líquido, de una evacuación mejorada del calor de la reacción y de un elevado rendimiento de espacio-tiempo, los reactores se hacen funcionar preferiblemente con elevadas sollicitaciones de líquido de 15 a 120, en particular de 25 a 80 m³ por cada m² de sección transversal del reactor vacío y hora. Si un reactor se hace funcionar en un paso directo, entonces la carga específica del catalizador (LHSV) puede adoptar valores entre 0,1 y 10 h⁻¹.

30 La hidrogenación puede llevarse a cabo en ausencia o preferiblemente en presencia de un disolvente. Como disolventes pueden emplearse todos los líquidos que formen con el educto y producto una solución homogénea que se comporten de modo inerte bajo las condiciones de hidrogenación y que se puedan separar fácilmente del producto. El disolvente puede ser también una mezcla de varias sustancias y contener eventualmente agua.

35 Por ejemplo, como disolventes pueden emplearse las siguientes sustancias: éteres de cadena lineal o cíclicos, tales como, por ejemplo, tetrahidrofurano o dioxano, así como alcoholes alifáticos, en los que el radical alquilo presenta 1 a 13 átomos de carbono.

Alcoholes utilizables de manera preferida son isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, 2-etilhexanol, nonanoles, mezclas de nonanoles técnicas, decanol, mezclas de decanoles técnicas, tridecanoles.

40 En el caso de empleo de alcoholes como disolvente puede ser conveniente utilizar aquel alcohol o aquella mezcla de alcoholes que se formaría durante la saponificación del producto. Con ello, quedaría excluida la formación de producto secundario por transesterificación. Otro disolvente preferido es el producto de hidrogenación propiamente dicho.

45 Mediante el uso de un disolvente se puede limitar la concentración de compuestos aromáticos en la entrada al reactor, con lo cual se puede alcanzar un mejor control de la temperatura en el reactor. Esto puede tener como consecuencia una minimización de reacciones secundarias y, por consiguiente, un aumento del rendimiento de producto. Preferiblemente, el contenido en compuestos aromáticos en la entrada al reactor oscila entre 1 y 35 %, en particular entre 5 y 25 %. El intervalo de concentraciones deseado puede ajustarse en el caso de reactores que son hechos funcionar un modo de bucle, mediante la relación de circulación (relación cuantitativa de producto de salida de hidrogenación retornado a educto).

50

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un intervalo de presiones de 3 a 300 bares, en particular entre 15 y 200 bares, de manera muy particularmente preferida entre 50 y 200 bares. Las temperaturas de hidrogenación oscilan entre 50 y 250, en particular entre 100 y 200 °C.

5 Como gases de hidrogenación pueden emplearse mezclas gaseosas con contenido en hidrógeno, arbitrarias, que no contienen cantidades nocivas de venenos de catalizador, tales como, por ejemplo, monóxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. El uso de gases inertes es opcional, preferiblemente el hidrógeno se emplea en una pureza mayor que 95 %, en particular mayor que 98 %. Componentes de gases inertes pueden ser, por ejemplo, nitrógeno o metano.

10 Los distintos reactores pueden cargarse con hidrógeno de reciente aportación. Con el fin de minimizar el consumo de hidrógeno y las pérdidas de producto de salida condicionadas por el gas de escape, es conveniente, sin embargo, utilizar el gas de escape de un reactor como gas de hidrogenación de otro reactor. Por ejemplo, en el caso de un procedimiento que se lleva a cabo en dos reactores conectados uno tras otro, ventajosamente se alimentará hidrógeno de reciente aportación al segundo reactor y se conducirá el gas de escape del segundo reactor al primer reactor. En este caso, la sustancia de partida y el gas de hidrogenación fluyen en una secuencia opuesta a través de los reactores. Es conveniente mantener el exceso de hidrógeno referido a la cantidad estequiométricamente
15 necesaria, por debajo de 30 %, en particular por debajo de 10 %, muy particularmente por debajo de 5 %.

20 Si ftalatos de nonilo o mezclas de ftalatos de nonilo se hacen reaccionar para dar los correspondientes ésteres del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, entonces la hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente en la fase mixta líquido/gas o en la fase líquida en dos reactores conectados uno tras otro. En este caso, el primer reactor se hace funcionar en un modo en bucle, es decir, una parte del producto de salida de hidrogenación del primer reactor se conduce junto con educto de reciente aportación por encima de la parte superior del primer reactor. La otra parte del producto de salida del primer reactor se hidrogena en un segundo reactor en paso directo. También es posible utilizar, en lugar de un reactor de bucle grande, varios reactores de bucle más pequeños que estén dispuestos en serie o en paralelo. Asimismo, es posible hacer funcionar, en lugar de un reactor grande, que es recorrido en un paso directo, varios reactores que están conectados entre sí en serie o en paralelo. Sin embargo, preferiblemente,
25 solo se utiliza un reactor de bucle y solo un reactor que es hecho funcionar en paso directo.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente bajo las siguientes condiciones: en la entrada del primer reactor (reactor de bucle), la concentración del educto oscila entre 5 y 30 % en masa, en particular entre 8 y 15 % en masa.

30 En el producto de salida de hidrogenación del primer reactor, la concentración del educto oscila entre 0,3 y 8 % en masa, en particular entre 1,5 y 4 % en masa.

La carga de catalizador específica (LHSV, litro de educto de reciente aportación por litro de catalizador por hora) en el reactor de bucle asciende a 0,1 hasta 5 h⁻¹, en particular a 0,5 hasta 3 h⁻¹.

La carga en superficie en el reactor de bucle se encuentra en el intervalo de 25 a 140 m³/m²/h, en particular en el intervalo de 50 a 90 m³/m²/h.

35 Las temperaturas de hidrogenación medias en el reactor de bucle son 70 a 150 °C, en particular 80 a 120 °C.

La presión de hidrogenación en el reactor de bucle asciende a 25 hasta 200 bares, en particular a 80 hasta 110 bares.

En el educto del segundo reactor, la concentración de educto es menor que 0,3 % en masa, en particular menor que 0,1 % en masa, muy particularmente menor que 0,05 % en masa.

40 La carga específica del catalizador en el segundo reactor (litro de ftalato de nonilo por litro de catalizador por hora) asciende a 1 hasta 8 h⁻¹, en particular a 2 hasta 5 h⁻¹.

En el segundo reactor, la temperatura media oscila entre 70 y 150 °C en particular entre 80 y 120 °C.

La presión de hidrogenación en el segundo reactor asciende a 25 hasta 200 bares, en particular a 80 hasta 100 bares.

45 Las variantes de procedimiento se adecuan, en particular, para la hidrogenación de ésteres del ácido ftálico, en particular para ftalatos de nonilo (como mezcla de isómeros "ftalato de isononilo", p. ej., VESTINOL 9 de OXENO GmbH).

- Según el procedimiento de acuerdo con la invención, ésteres alquílicos, cicloalquílicos, así como alcoxialquílicos de ácidos policarboxílicos aromáticos se hacen reaccionar para dar los correspondientes compuestos de ácidos policarboxílicos alicíclicos. En este caso, pueden hidrogenarse tanto ésteres completos como también ésteres parciales. Por éster completo se entiende un compuesto en el que todos los grupos ácido están esterificados.
- 5 Ésteres parciales son compuestos con al menos un grupo ácido libre (o eventualmente un grupo anhídrido) y al menos un grupo éster.
- Si en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean ésteres de ácidos policarboxílicos, estos contienen preferiblemente 2, 3 o 4 funciones éster.
- Los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención son preferiblemente ésteres de ácidos benceno-, difenil-, naftaleno- y/o antraceno-policarboxílicos, tales como, p. ej., ésteres alquílicos con 2 a 15 átomos de carbono. Los ácidos policarboxílicos alicíclicos o bien sus derivados obtenidos de esta manera se componen de uno o varios, eventualmente de anillos C₆ enlazados o condensados mediante un enlace C-C.
- El componente alcohol de los ésteres carboxílicos aromáticos se compone preferiblemente de grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxialquilo con 1 - 25 átomos de carbono, ramificados o no ramificados. Estos pueden ser iguales o diferentes en una molécula de un éster de ácido policarboxílico, es decir, pueden poseer isómeros o longitudes de cadena iguales o diferentes. Naturalmente, también pueden emplearse isómeros en relación con el modelo de sustitución del sistema aromático en forma de una mezcla, p. ej., una mezcla a base de ésteres del ácido ftálico y ésteres del ácido tereftálico.
- En una forma de realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de los ésteres de ácidos 1,2-; 1,3- o 1,4-bencenodicarboxílicos y/o de los ésteres de los ácidos 1,2,3-; 1,2,4- o 1,3,5-bencenotricarboxílicos, es decir, se obtienen los isómeros de los ésteres de ácidos 1,2-; 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos o de los ésteres de ácidos 1,2,3-; 1,3,5- o 1,2,4-ciclohexanotricarboxílicos
- En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse, por ejemplo, ésteres de los siguientes ácidos carboxílicos aromáticos: ácido 1,2-naftalendicarboxílico, ácido 1,3-naftalendicarboxílico, ácido 1,4-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 1,6-naftalendicarboxílico, ácido 1,7-naftalendicarboxílico, ácido 1,8-naftalendicarboxílico, ácido ftálico (ácido benceno-1,2-dicarboxílico), ácido isoftálico (ácido benceno-1,3-dicarboxílico), ácido tereftálico (ácido benceno-1,4-dicarboxílico), ácido benceno-1,2,3-tricarboxílico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimesínico), ácido benceno-1,2,3,4-tetracarboxílico. Además, pueden emplearse ácidos que se formen a partir de los ácidos mencionados mediante sustitución de uno o varios átomos de hidrógeno unidos en el núcleo aromático por grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxialquilo.
- Es posible utilizar ésteres alquílicos, cicloalquílicos, así como alcoxialquílicos, p. ej., de los ácidos arriba mencionados, comprendiendo estos radicales, independientemente uno de otro, 1 a 25, en particular 3 a 15, muy particularmente 8 a 13 átomos de C, en particular 9 átomos de C. Estos radicales pueden ser lineales o ramificados. Si un producto de partida tiene más de un grupo éster, entonces estos radicales pueden ser iguales o diferentes.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse como ésteres de un ácido policarboxílico aromático, por ejemplo, los siguientes compuestos: éster monometílico del ácido tereftálico, éster dimetílico del ácido tereftálico, éster dietílico del ácido tereftálico, éster di-n-propílico del ácido tereftálico, éster dibutílico del ácido tereftálico, éster diisobutílico del ácido tereftálico, éster di-terc.-butílico del ácido tereftálico, monoglicoléster del ácido tereftálico, diglicoléster del ácido tereftálico, éster n-octílico del ácido tereftálico, éster diisooctílico del ácido tereftálico, éster di-2-etilhexílico del ácido tereftálico, éster di-n-nonílico del ácido tereftálico, éster diisononílico del ácido tereftálico, éster di-n-decílico del ácido tereftálico, éster di-n-undecílico del ácido tereftálico, éster diisodecílico del ácido tereftálico, éster diisododecílico del ácido tereftálico, éster ditridecílico del ácido tereftálico, éster di-n-octadecílico del ácido tereftálico, éster diisooctadecílico del ácido tereftálico, éster di-n-eicosílico del ácido tereftálico, éster monociclohexílico del ácido tereftálico; éster monometílico del ácido ftálico, éster dimetílico del ácido ftálico, éster di-n-propílico del ácido ftálico, éster di-n-butílico del ácido ftálico, éster diisobutílico del ácido ftálico, éster di-terc.-butílico del ácido ftálico, monoglicoléster del ácido ftálico, diglicoléster del ácido ftálico, éster di-n-octílico del ácido tereftálico, éster diisooctílico del ácido ftálico, éster di-2-etilhexílico del ácido ftálico, éster di-n-nonílico del ácido ftálico, éster diisononílico del ácido ftálico, éster di-n-decílico del ácido ftálico, éster di-2-propilheptílico del ácido ftálico, éster diisodecílico del ácido ftálico, éster di-n-undecílico del ácido ftálico, éster diisoundecílico del ácido ftálico, éster ditridecílico del ácido ftálico, éster di-n-octadecílico del ácido ftálico, éster diisooctadecílico del ácido ftálico, éster di-n-eicosílico del ácido ftálico, éster monociclohexílico del ácido ftálico; éster diciclohexílico del ácido ftálico, éster monometílico del ácido isoftálico, éster dimetílico del ácido isoftálico, éster dimetílico del ácido isoftálico, éster dietílico del ácido isoftálico, éster di-n-propílico del ácido isoftálico, éster di-n-butílico del ácido isoftálico, éster

diisobutílico del ácido isoftálico, éster di-terc.-butílico del ácido isoftálico, monoglicoléster del ácido isoftálico, diglicoléster del ácido isoftálico, éster di-n-octílico del ácido isoftálico, éster diisooctílico del ácido isoftálico, éster di-2-etilhexílico del ácido isoftálico, éster di-n-nonílico del ácido isoftálico, éster diisononílico del ácido isoftálico, éster di-n-decílico del ácido isoftálico, éster diisodecílico del ácido isoftálico, éster di-n-undecílico del ácido isoftálico, éster di-isododecílico del ácido isoftálico, éster di-n-dodecílico del ácido isoftálico, éster ditridecílico del ácido isoftálico, éster di-n-octadecílico del ácido isoftálico, éster diisooctadecílico del ácido isoftálico, éster di-n-eicosílico del ácido isoftálico, éster monociclohexílico del ácido isoftálico.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar, en principio, también a ésteres del ácido benzoico. Entre ellos se entienden, junto a ésteres alquílicos del ácido benzoico, también benzoatos de dioles, tales como, por ejemplo, dibenzoato de glicol, benzoato de dietilenglicol, dibenzoato de trietilenglicol o dibenzoato de propilenglicol. Los componentes alcohol de los ésteres alquílicos del ácido benzoico pueden consistir en 1 a 25, preferiblemente 8 a 13 átomos de carbono, en cada caso lineales o ramificados.

También pueden emplearse mezclas a base de dos o más ésteres de ácidos policarboxílicos. Mezclas de este tipo pueden obtenerse, por ejemplo, por las siguientes vías:

- a) un ácido policarboxílico se esterifica parcialmente con un alcohol de modo que se presentan uno junto a otro ésteres totales y parciales.
- b) una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos se esterifica con un alcohol, formándose una mezcla de al menos dos ésteres completos.
- c) un ácido policarboxílico se combina con una mezcla de alcoholes, pudiendo resultar una mezcla correspondiente de los ésteres completos.
- d) un ácido policarboxílico se esterifica parcialmente con una mezcla de alcoholes.
- e) una mezcla de al menos dos ácidos carboxílicos se esterifica parcialmente con una mezcla de alcoholes.
- f) una mezcla a base de al menos dos ácidos policarboxílicos se esterifica parcialmente con una mezcla de alcoholes.

En el caso de las reacciones a) a f), en lugar de los ácidos policarboxílicos pueden emplearse también los correspondientes anhídridos.

A gran escala se preparan ésteres aromáticos, en particular los ésteres completos por la vía c) a menudo a partir de mezclas de alcoholes.

Correspondientes mezclas de alcoholes son, por ejemplo:

- mezclas de alcoholes C₅, preparadas a partir de butenos lineales por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;
- mezclas de alcoholes C₅, preparadas a partir de mezclas de buteno que contienen butenos lineales e isobuteno, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;
- mezclas de alcoholes C₆, preparadas a partir de un penteno o a partir de una mezcla de dos o más pentenos, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;
- mezclas de alcoholes C₇, preparadas a partir de trietileno o dipropeno o un isómero de hexeno u otra mezcla de isómeros de hexeno, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;
- mezclas de alcoholes C₈, tales como 2-etilhexanol (2 isómeros), preparadas por condensación con aldol de n-butiraldehído y subsiguiente hidrogenación;
- mezclas de alcoholes C₉, preparadas a partir de olefinas C₄ por dimerización, hidroformilación e hidrogenación. En este caso, para la preparación de los alcoholes C₉ se puede partir de isobuteno o de una mezcla de butenos lineales o de mezclas con butenos lineales e isobuteno. Las olefinas C₄ pueden dimerizarse con ayuda de diferentes catalizadores, tales como, por ejemplo, ácidos protónicos, zeolitas, compuestos de níquel metalorgánicos o contactos con contenido en níquel sólidos. La hidroformilación de las mezclas de olefinas C₈ puede tener lugar con ayuda de catalizadores de rodio o cobalto. Por lo tanto, existe una pluralidad de mezclas de alcoholes C₉ técnicas.
- Mezclas de alcoholes C₁₀, preparadas a partir de tripropileno por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación; 2-propilheptanol (2 isómeros) preparado por condensación con aldol de valeraldehído y subsiguiente hidrogenación;
- mezclas de alcoholes C₁₀, preparadas a partir de una mezcla de al menos dos aldehídos C₅ por condensación con aldol y subsiguiente hidrogenación;
- mezclas de alcoholes C₁₃, preparadas a partir de hexaetileno, tetrapropileno o tributeno por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación.

Otras mezclas de alcoholes pueden obtenerse mediante hidroformilación y subsiguiente hidrogenación a partir de olefinas o bien mezclas de olefinas que resultan, por ejemplo, en el caso de síntesis de Fischer-Tropsch, en el caso de deshidrogenaciones de hidrocarburos, reacciones de metátesis, en el caso de procedimientos de poligas u otros procesos técnicos.

Además de ello, también pueden emplearse mezclas de olefinas con olefinas de diferentes números de C para la preparación de mezclas de alcoholes.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse todas las mezclas de ésteres preparadas a partir de ácidos policarboxílicos aromáticos y las mezclas de alcoholes arriba mencionadas. De acuerdo con la invención, se emplean preferiblemente ésteres preparados a partir de ácido ftálico o anhídrido del ácido ftálico y una mezcla de alcoholes isoméricos con 6 a 13 átomos de C.

10 Ejemplos de ftalatos técnicos que se pueden emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención son los siguientes productos con los nombres comerciales: Vestinol C (ftalato de di-n-butilo) (CAS N° 84-74-2); Vestinol IB (ftalato de di-i-butilo) (CAS N° 84-69-5); Jayflex DINP (CAS N° 68515-48-0); Jayflex DIDP (CAS N° 68515-49-1); Palatinol 9P (68515-45-7); Vestinol 9 (CAS N° 28553-12-0); TOTM (CAS N° 3319-31-1); Linplast 68-TM: Palatinol N (CAS N° 28553-12-0); Jayflex DHP (CAS N° 68515-50-4); Jayflex DIOP (CAS N° 27554-26-3); Jayflex UDP (CAS N° 68515-47-9); Jayflex DIUP (CAS N° 85507-79-5); Jayflex DTD (CAS N° 68515-47-9); Jayflex L9P (CAS N° 68515-45-7); Jayflex L911P (CAS N° 68515-43-5); Jayflex L11P (CAS N° 3648-20-2); Witamol 110 (CAS N° 68515-51-5); Witamol 118 (ftalato de di-n-alquilo C8-C10) (CAS N° 71662-46-9); Unimoll BB (CAS N° 85-68-7); Linplast 1012 BP (CAS N° 90193-92-3); Linplast 13XP (CAS N° 27253-26-5); Linplast 610P (CAS N° 68515-51-5); Linplast 68 FP (CAS N° 68648-93-1); Linplast 812 HP (CAS N° 70693-30-0); Palatinol AH (CAS N° 117-81-7); Palatinol 711 (CAS N° 68515-42-4); Palatinol 911 (CAS N° 68515-43-5); Palatinol 11 (CAS N° 3648-20-2); Palatinol Z (CAS N° 26761-40-0); Palatinol DIPP (CAS N° 84777-06-0); Jayflex 77 (CAS N° 71888-89-6); Palatinol 10 P (CAS N° 533-54-0); Vestinol AH (CAS N° 117-81-7).

20 Se ha de señalar que en el caso de la hidrogenación en el núcleo de ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, a partir de cualquier isómero empleado pueden formarse al menos dos productos de hidrogenación estereoisoméricos. Las relaciones cuantitativas de los estereoisómeros que resultan en este caso entre sí dependen del catalizador utilizado y de las condiciones de hidrogenación.

25 Todos los productos de hidrogenación con relación o relaciones arbitrarias de los estereoisómeros entre sí pueden utilizarse sin separación.

30 Es posible el uso de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados de acuerdo con la invención como plastificantes en materiales sintéticos. Materiales sintéticos preferidos son PVC, homopolímeros y copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos, acrilatos con radicales alquilo unidos en el átomo de oxígeno del grupo éster de alcoholes ramificados o no ramificados con uno a diez átomos de carbono, estireno, acrilonitrilo, homopolímeros o copolímeros de olefinas cíclicas.

Como representantes de los grupos anteriores, se pueden mencionar, por ejemplo, los siguientes materiales sintéticos:

35 poliacrilatos con radicales alquilo con 4 a 8 átomos de C, iguales o diferentes, unidos en el átomo de oxígeno del grupo éster, en particular con el radical n-butilo, n-hexilo, n-octilo y 2-etilhexilo, y radical isononilo, polimetacrilato, poli(metacrilato de metilo), copolímeros de acrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímeros de metacrilato de metilo-metacrilato de butilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polietileno clorado, caucho de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno, elastómeros de estireno-butadieno, copolímeros de metacrilato de metilo-estireno-butadieno y/o nitrocelulosa.

40 Además de ello, los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados de acuerdo con la invención pueden emplearse para la modificación de mezclas de materiales sintéticos, por ejemplo la mezcla de una poliolefina con una poliamida.

45 Se dan a conocer mezclas a base de materiales sintéticos y los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados de acuerdo con la invención. Materiales sintéticos adecuados son los compuestos ya mencionados. Mezclas de este tipo contienen preferiblemente al menos 5 % en masa, de manera particularmente preferida 20-80 % en masa, de manera muy particularmente preferida 30-70 % en masa de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos.

50 Mezclas a base de materiales sintéticos, en particular PVC, que contienen uno o varios de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados de acuerdo con la invención, pueden estar contenidos, por ejemplo, en los siguientes productos o bien pueden utilizarse para su fabricación:

carcasas para aparatos electrónicos, tales como, por ejemplo, aparatos de cocina, carcasas de ordenador, carcasas y piezas componentes de tocadiscos y televisores, tuberías, aparatos, cables, recubrimientos de alambre, cintas aislantes, perfiles de ventanas, en obras interiores, en la construcción de vehículos y muebles, plastisoles, en revestimientos de suelo, artículos médicos, envases para alimentos, juntas, películas, películas compuestas, discos

de vinilo, cuero sintético, juguetes, recipientes de embalaje, películas de cinta autoadhesiva, vestimenta, revestimientos, como fibras para tejidos.

- 5 Junto a las aplicaciones arriba mencionadas, los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados de acuerdo con la invención pueden utilizarse como componente de aceite lubricante, como componente de líquidos de refrigeración y líquidos de tratamiento de metales. Asimismo, pueden emplearse como componentes en pinturas, barnices, tintas y pegamentos.

Los siguientes ejemplos han de explicar la invención sin limitar su espectro de aplicación que resulta de la descripción y de las reivindicaciones.

Ejemplos

- 10 En los siguientes Ejemplos se emplearon catalizadores que habían sido preparados a partir de los materiales de soporte enumerados en la Tabla 1 junto con los datos físicos relevantes para la invención.

Tabla 1: Propiedades de los soportes utilizados

Material	Superficie BET en g/m ² según DIN 66131 (adsorción de N ₂)	Diámetro medio de poros dp en nm según DIN 66133 (porosimetría de Hg)	Volumen total de poros en ml/g	Proporción del volumen de poros de los macroporos en %	Proporción del volumen de poros de la suma de meso- y microporos en %	Fabricante o denominación tipo
A: TiO ₂	48	34,2	0,46	<5	> 95	Degussa Aerolyst 7711
B: ZrO ₂ no conforme a la invención	56	25,1	0,29	> 55	< 45	Degussa H0907
C: α-Al ₂ -O no conforme a la invención	7	206,5	0,64	> 97	<3	Axence SP 512

- 15 El volumen total de poros se determinó a partir de la suma de los volúmenes de los poros con dp > 7,6 nm (determinado con la porosimetría de Hg) y poros con dp < 7,6 nm (determinados con el método de adsorción de N₂).

Preparación de los catalizadores de hidrogenación A, B y C

Para la preparación de catalizadores de hidrogenación a base de los soportes recogidos en la Tabla 1, los soportes se secaron primeramente a 80 °C. Después del secado, los soportes se impregnaron o secaron por pulverización con una solución acuosa de nitrato de rutenio(III) que contenía una concentración de 0,8 % en masa de rutenio.

- 20 Para la impregnación del soporte, la solución de Ru de ácido nítrico se diluyó con agua hasta un volumen correspondiente al volumen de poros del soporte.

La aplicación de la solución de Ru sobre el material de soporte tuvo lugar mediante goteo o, preferiblemente, mediante pulverización uniforme bajo circulación del soporte. Después del secado a 120 °C bajo nitrógeno, el soporte revestido con sal de rutenio se activo (redujo) en una mezcla de hidrógeno/nitrógeno (relación 1 : 9) a 200 °C a lo largo de 6 horas.

- 25

Observaciones: los catalizadores preparados de esta manera se designaron en el texto que sigue con las mismas letras en mayúscula que el soporte en el que se fundamentan, indicándose entre paréntesis a continuación el metal activo y su contenido.

Ejemplos de hidrogenación 1 – 5

Los ensayos de hidrogenación se llevaron a cabo según la siguiente prescripción general:

- 5 90,7 g del catalizador se dispusieron en una cestita de catalizador, se redujeron cuidadosamente en un reactor a presión de 1000 ml según la prescripción anterior en una corriente de hidrógeno y luego se mezclaron con 590 g de ftalato de diisononilo líquido (Vesinol 9, OXENO Olefinchemie GmbH). La hidrogenación del DINP tuvo lugar con hidrógeno puro. Después de la hidrogenación de la sustancia de partida, el reactor se descomprimió y la mezcla de reacción se analizó mediante cromatografía de gases en cuanto a su contenido de producto objeto éster diisononílico del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH). La conversión en DINP ascendió según ello siempre a < 99,9%.

Las condiciones del ensayo de los ejemplos de hidrogenación y sus resultados se recopilaron en la Tabla 2:

10 **Tabla 2: Hidrogenación de DINP/ejemplos de hidrogenación**

Ejemplos de hidrogenación	Catalizador	Educto	Presión en bares	Temperatura en °C	Tiempo de reacción en horas	Contenido en DINCH en %
1*	A (1 % Ru)	DINP	200	80	3,5	99,4
2*	A (1 % Ru)	DINP	200	120	1	99,2
3*	A (1 % Ru)	DINP	50	120	2,5	99,3
4	B (1 % Ru)	DINP	200	120	2	99,5
5	C (1 % Ru)	DINP	200	80	20	99,4

* conforme a la invención

Ejemplo 6: Hidrogenación de éster monoisononílico del ácido ftálico (de acuerdo con la invención)

- 15 444 g de anhídrido del ácido ftálico (3 moles) y 432 g de isononanol (3 moles) (precursor de Vestinol 9) se calentaron lentamente en un matraz redondo con termómetro interno, agitador y refrigerador de reflujo incorporado. A una temperatura de 117 °C comenzó la formación del monoéster, lo cual se hizo visible mediante un fuerte aumento de la temperatura. Inmediatamente después del aumento de la temperatura, se interrumpió la aportación de calor. Después de aproximadamente 10 minutos, se enfrió la tanda que entretanto había alcanzado su temperatura final de aproximadamente 150 °C. Por cromatografía de gases se pudo determinar una composición de aproximadamente 95 % en masa de monoéster, 3 % en masa de diéster, 0,5 % en masa de isononanol y 1,5 % en masa de ácido ftálico.

- 20 487 g (1,67 moles referidos a monoéster puro) de esta mezcla se mezclaron sin tratamiento adicional con 240 g (1,67 moles) de isononanol (precursor de Vestinol 9) y se cargaron, bajo una atmósfera de nitrógeno, en un reactor de 1000 ml Después de la adición de 70,7 g del catalizador A (1% de Ru) se hidrogenó a 200 bares y a 120 °C con hidrógeno. Después de finalizada la hidrogenación en el núcleo de los derivados de ácido carboxílico aromáticos, el reactor se descomprimió El producto de salida del reactor se transfirió a un sistema de aparatos de esterificación estándar, se mezcló con otros 120 g (0,83 moles) de isononanol y aproximadamente 0,07 g de titanato de tetrabutilo y se esterificó bajo condiciones estándares para formar ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo (DINCH).

Después de separar por destilación el alcohol en exceso, de la neutralización y del tratamiento del producto bruto por destilación con vapor de agua, pudo obtenerse DINCH con una pureza de 99,4%.

30 **Ejemplo 7: Estabilidad frente a ácidos del catalizador A**

- 35 En presencia de catalizador A (1 % de Ru), una solución acuosa saturada de ácido ftálico se hidrogenó a 100 °C y 100 bares para formar ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. Después de finalizada la hidrogenación, la solución se evacuó y el reactor, así como el catalizador se aclararon con metanol, isononanol y DINP. A continuación, se hidrogenó de nuevo DINP bajo condiciones análogas al Ejemplo 2. Se comprobó que la hidrogenación discurría con las mismas selectividades a al menos la misma actividad.

Tal como se puede observar de la Tabla 2, el catalizador A es claramente superior a los catalizadores B y C con respecto a su actividad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la hidrogenación catalítica de ésteres alquílicos, cicloalquílicos, así como alcoxialquílicos de ácidos policarboxílicos aromáticos para dar los correspondientes compuestos de ácidos policarboxílicos alicíclicos, en donde los componentes alcohol de los ésteres son grupos alcoxialquilo, cicloalquilo y/o alquilo con 3 a 15 átomos de carbono, ramificados o no ramificados, en cada caso idénticos o diferentes, utilizando gases con contenido en hidrógeno en un catalizador que contiene al menos un metal del subgrupo octavo del Sistema Periódico o en un material de soporte, caracterizado por que el material de soporte presenta un diámetro medio de los poros de 25 a 50 nm y una superficie específica mayor que 30 m²/g y más del 90% del volumen total de poros de los materiales de soporte está constituido por mesoporos y microporos con un diámetro entre 0,1 y 50 nm.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el material de soporte contiene carbón activo, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, aluminosilicato, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio y/u óxido de zinc, o sus mezclas.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el catalizador contiene adicionalmente al menos un metal del primer subgrupo del Sistema Periódico de los Elementos.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el catalizador contiene un metal del séptimo subgrupo del Sistema Periódico de los Elementos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos se emplean ésteres de ácidos benceno-, difenil-, naftaleno- y/o antraceno-policarboxílicos.

20