

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 203**

51 Int. Cl.:

B01J 23/60 (2006.01)

B01J 35/06 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07C 5/09 (2006.01)

C07C 29/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2011 PCT/EP2011/061159**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12001166**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2011 E 11741538 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2588233**

54 Título: **Nuevo catalizador estructurado**

30 Prioridad:

01.07.2010 CH 10792010

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

20.09.2019

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

BONRATH, WERNER;

KIWI-MINSKER, LIOUBOV y

IOURANOV, IGOR

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 725 203 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

Nuevo catalizador estructurado

La presente invención se refiere a nuevos catalizadores estructurados a base de fibras metálicas sintetizadas (SMF, por sus siglas en inglés) recubiertas por una capa de óxido básico con nanopartículas de Pd, para reacciones de compuestos orgánicos con hidrógeno en presencia de dicho catalizador y una base orgánica, así como vitaminas, carotenoides, ingredientes de perfume y/o ingredientes de alimentos o piensos, preparados usando esta reacción.

Las hidrogenaciones catalíticas selectivas de alquinoles a alquenoles son procedimientos importantes en la industria de la química fina. Se sabe que los catalizadores a base de paladio proporcionan la selectividad y el rendimiento mayores. Se atribuye la formación preferente de alcoholes olefínicos a la mayor adsorción de alcoholes acetilénicos en comparación con el producto de semihidrogenación. Se sabe que el rendimiento catalítico del paladio está fuertemente influenciado por su dispersión, la naturaleza del soporte y el uso de activadores y aditivos. El diseño del catalizador teniendo en cuenta estos factores puede permitir un aumento de la producción del producto objetivo y la reutilización del catalizador.

En general, los átomos de paladio de bajo número de coordinación presentes en partículas pequeñas de 1 nm a 2 nm proporcionan demasiada adsorción de alquinoles, disminuyendo la frecuencia de recambio y la selectividad. Este fenómeno se conoce como efecto geométrico o «de conjunto». Las partículas de 7 nm a 10 nm de tamaño demuestran mejor rendimiento catalítico en hidrogenaciones de 2-butin-1,4-diol y 2-metil-3-butin-2-ol (MBY) cuando se compara con Pd altamente dispersado.

En la industria, como se describió antes, las hidrogenaciones normalmente se llevan a cabo en reactores de tipo tanque con agitación con catalizador Lindlar, (Pd al 5 %/CaCO₃ modificado por acetato de plomo) y, con frecuencia, con adición de quinolina. Siendo el catalizador Lindlar un polvo fino es difícil de manipular y requiere filtración después de la reacción. Con respecto a esto, los catalizadores estructurados son beneficiosos para la intensificación y la seguridad del procedimiento. Se usaron monolitos, membranas, rejillas metálicas, vidrio bidimensional y fibras de carbono como soportes catalíticos en hidrogenaciones en fase líquida. Los monolitos mostraron una selectividad similar, pero una actividad mucho menor por carga de paladio en comparación con un catalizador en suspensión en hidrogenaciones de 3-metil-1-pentín-3-ol y 2-butin-1,4-diol. El uso de membrana permeable al H₂ de Pd-Ru (9 : 1) bimetálica altamente selectiva en hidrogenación de 2-metil-3-butin-2-ol está limitado por el alto contenido de metal noble y la baja productividad por gramo de Pd. Las rejillas metálicas presentan la desventaja de una baja superficie específica geométrica de ~100 cm²/g. Los géneros de fibras de carbono activado usados en la hidrogenación de 2-butin-1,4-diol poseen una baja resistencia mecánica.

La producción de los catalizadores a base de metal estructurados conocidos en la técnica anterior requiere condiciones de reacción relativamente rigurosas. Las aleaciones usadas para dichos sistemas catalíticos normalmente contienen aluminio y tienen que calentarse a más de 1000 °C durante varias horas. Además, se usan disolventes orgánicos no acuosos y estabilizantes, tales como acetoina y/o monoetanolamina, para recubrir la superficie de la aleación.

La patente internacional WO2008/101603 describe un catalizador estructurado a base de fibras metálicas sintetizadas (SMF) recubiertas por una capa de ZnO impregnada con nanopartículas de Pd. Por otra parte, describe reacciones del material de partida orgánico con hidrógeno en presencia de dicho catalizador y también vitaminas, carotenoides, ingredientes de perfume y/o ingredientes de alimentos o piensos preparado usando esta reacción.

El objeto de la presente invención fue encontrar un catalizador estructurado, que tuviera propiedades catalíticas comparables con las conocidas de la técnica anterior, pero que fuera fácil de manipular y separar de la mezcla de reacción para su eventual reutilización y que pudiera producirse usando una menor temperatura y evitando disolventes, que no eran respetuosos con el medio ambiente.

Se encontró sorprendentemente que un catalizador estructurado a base de fibras metálicas sintetizadas recubiertas por una capa de óxido básico, que comprendía ZnO o ZnO y Al₂O₃, impregnado con nanopartículas de Pd y en donde el acero inoxidable estaba exento de Al resolvía las desventajas ya mencionadas.

Por ello, la presente invención se refiere a un catalizador estructurado a base de fibras metálicas sintetizadas (SMF) recubiertas por una capa de óxido básico impregnado con nanopartículas de Pd, caracterizado por que la SMF contiene acero inoxidable, en donde el acero inoxidable está exento de Al, y en donde la capa de óxido básico comprende ZnO o ZnO y Al₂O₃.

Se eligieron fibras metálicas sintetizadas (SMF) tridimensionales que consistían en microfibras metálicas como un soporte de catalizador estructurado. La SMF presenta alta conductividad térmica, que es una gran ventaja en hidrogenaciones exotérmicas, alta porosidad y permeabilidad. La matriz de fibra metálica también actúa como un mezclador estático a escala de micrómetros que elimina la canalización. Además, la alta resistencia mecánica y

estabilidad química y térmica, así como la fácil conformación hacen las SMF materiales de soporte adecuados cuando se desarrollan catalizadores persiguiendo la intensificación de la hidrogenación catalítica.

5 Por la expresión «exento de aluminio» se quiere decir que el acero inoxidable podía contener trazas de aluminio (Al). No se añade Al al acero inoxidable de manera intencionada. El contenido de Al es menor que un 0,1 % en peso (% en peso, basado en el peso total del acero inoxidable).

10 Se conoce SMF recubierta con una capa de estaño de ZnO como soporte eficaz para hidrogenación de 2-metil-3-butin-2-ol. Se depositaron nanopartículas de Pd del sol preparado de antemano y se calentó el material en atmósfera de hidrógeno para crear fase de Pd_yZn_x . La capa de ZnO actúa tanto como soporte básico como como activador de Pd. Se ensayó en el material de Pd/ZnO/SMF la estabilidad mecánica y su comportamiento catalítico se estudió en hidrogenación MBY.

También es posible recubrir la SMF mediante una mezcla de ZnO y Al_2O_3 y, opcionalmente, con otro u otros óxidos metálicos más. Ese otro óxido metálico puede ser, por ejemplo, MgO, MnO, Cr_2O_3 , CuO y Fe_2O_3 .

15 El término «catalizador estructurado» como se usa en la presente memoria se refiere a catalizadores en donde está controlada la organización espacial del catalizador. Los catalizadores estructurados son conocidos en la técnica, véase por ejemplo, *Chimia* 56(4), 2002, 159-163. Ejemplos de catalizadores estructurados son construcciones portadoras cerámicas (panales) y estructuras fibrosas, especialmente materiales filamentosos (de tejido o no). Preferiblemente, los materiales de fibra metálica, que están exentos de Al, se usan para los catalizadores de la presente invención. Las fibras individuales de estos materiales tienen preferiblemente un diámetro de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 100 μm , especialmente un diámetro no mayor que aproximadamente 20 μm . Los materiales pueden ser tratados químicamente para modificar la superficie específica y/o pueden tener un recubrimiento, por ejemplo, de óxidos metálicos tales como Al, Ti, Mg, Zn, etc.

En una realización preferida de la presente invención, la SMF consiste en acero inoxidable, que opcionalmente puede preoxidarse.

25 En el contexto de la presente invención, el término «acero inoxidable» está de acuerdo con la norma estándar definida en EN 10088:2005. El acero inoxidable comprende al menos un 10,5 % en peso de cromo (Cr). El contenido puede ser hasta un 26 % en peso. Algunos tipos de acero inoxidable también comprenden Ni, Mn, C, Mo, Ti y/o Nb.

En una realización más de la presente invención, las nanopartículas de Pd son nanopartículas de Pd^0 .

30 Una realización más de la presente invención se refiere a un catalizador estructurado, en donde una porción de las nanopartículas de Pd está en la fase de Pd_yM_x , en donde M es Zn o Zn y Al y opcionalmente Cr, Mn, Co y/o Mg y en donde la fase de Pd_yM_x está formada preferiblemente por activación térmica en una atmósfera de hidrógeno.

Normalmente, las nanopartículas de Pd tienen un tamaño entre 0,5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 2 nm y 20 nm, más preferiblemente entre 2 nm y 15 nm, especialmente preferido entre 5 nm y 12 nm y lo más preferiblemente entre 7 nm y 10 nm. También es posible que la capa de ZnO sea una capa de ZnO de estructura granular.

35 El catalizador comprende normalmente entre un 0,001 % y 5 %, en peso, de nanopartículas de Pd, preferiblemente entre un 0,01 % y 2 %, en peso, más preferiblemente entre un 0,05 % y 1 %, en peso, y lo más preferiblemente entre un 0,1 % y 0,3 %, en peso, basado en el peso del catalizador.

40 La presente invención se refiere además a un catalizador estructurado como se definió anteriormente, en donde el catalizador contiene entre un 0,01 % y 20 %, en peso, de ZnO y/o MgO (o una mezcla de óxidos, tales como Al_2O_3 , MnO, Cr_2O_3 , CuO y Fe_2O_3), preferiblemente entre un 0,1 % y 10 %, en peso, más preferiblemente entre un 1,5 % y 10 %, en peso, y lo más preferiblemente entre un 2 % y 8 %, en peso, basado en el peso total del catalizador.

La producción de catalizador estructurado normalmente comprende las siguientes etapas:

- 1) pretratamiento (limpieza y calcinación) del soporte de acero inoxidable
- 2) recubrimiento del soporte de acero inoxidable por un óxido de metal
- 3) síntesis y deposición de las nanopartículas de Pd sobre el soporte de acero inoxidable recubierto
- 45 4) postratamiento del catalizador.

La etapa 1) se hace normalmente para eliminar toda la contaminación de la superficie de acero inoxidable. Puede usarse cualquier método adecuado para ese fin. Un método adecuado es el tratamiento del acero inoxidable con tolueno a ebullición durante al menos 30 minutos. Después, se seca el acero inoxidable. El acero inoxidable, que se usa en la presente invención es después oxidado en aire a una temperatura menor que 600 °C. Normalmente, esta

etapa se hace a una temperatura de alrededor de 450 °C. (¡Las aleaciones de la técnica anterior normalmente requieren una temperatura mayor que 1000 °C!).

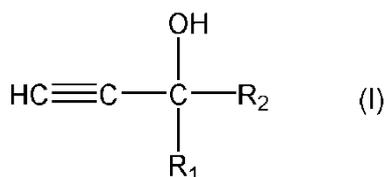
5 Por lo tanto, una realización más de la presente invención es un procedimiento para la producción de catalizadores estructurados como se definió anteriormente, en donde en el pretratamiento, la temperatura de reacción (tratamiento) es menor que 600 °C, preferiblemente alrededor de 450 °C.

10 La etapa 2) se lleva a cabo entonces en agua. El precursor de recubrimiento se disuelve en agua. Normalmente, se sumerge el acero inoxidable en esa disolución, seguido por una etapa de secado y al menos una etapa de calcinación. Por lo tanto, una realización más de la presente invención es un procedimiento para la producción de catalizadores estructurados como se definió anteriormente, en donde en la etapa de recubrimiento, se usa agua como disolvente.

15 La etapa 3) se hace según métodos conocidos. Normalmente, se disuelve una sal de Pd adecuada (tal como, por ejemplo, PdCl₂) con agente estabilizante (tal como, por ejemplo, Na₂MoO₄·H₂O) y se reduce por H₂ dando un sol Pd de paladio estable. El sol Pd de paladio obtenido se diluye con agua y se pone el acero inoxidable tratado de la etapa 1) y la etapa 2) en dicha disolución durante un cierto tiempo. Después se seca el acero inoxidable así tratado. Se lleva a cabo la etapa 4) según métodos conocidos. Normalmente, el material obtenido de la etapa 3) se trata en un flujo gaseoso que contiene hidrógeno a 300 °C.

El catalizador estructurado según la presente invención se usa en procedimientos de hidrogenación de material orgánico. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para hacer reaccionar un material de partida orgánico con hidrógeno en presencia del catalizador como se definió anteriormente.

20 Preferiblemente, el material orgánico de partida en estas reacciones comprende un triple enlace carbono-carbono. Más preferiblemente, el material orgánico de partida es un alquino. Los materiales orgánicos de partida especialmente preferidos son compuestos de fórmula (I),



en donde

25 R₁ es H, un resto alquilo C₅ - C₃₅ lineal o ramificado o un resto alqueno C₅ - C₃₅ lineal o ramificado, en donde la cadena C puede ser sustituida y

R₂ es alquilo C₁ - C₄ lineal o ramificado, en donde la cadena C puede ser sustituida.

Los compuestos de fórmula (I) preferidos son aquellos en donde:

30 R₁ es H, un resto alquilo C₅ - C₃₀ lineal o ramificado o un resto alqueno C₅ - C₃₀ lineal o ramificado, en donde la cadena C puede ser sustituida y

R₂ es un resto alquilo C₁ - C₄ lineal o ramificado, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida.

Compuestos de fórmula (I) más preferidos son aquellos en donde:

R₁ es H, un resto alquilo C₆ - C₁₆ lineal o ramificado o un resto alqueno C₆ - C₁₆ lineal o ramificado, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida y

35 R₂ es un resto alquilo C₁ - C₂, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida.

Los compuestos de fórmula (I) más preferidos son aquellos en donde:

R₁ es un resto alquilo-C₆, -C₁₁ o -C₁₆ lineal o ramificado o un resto alqueno-C₆, -C₁₁ o -C₁₆ lineal o ramificado y

R₂ es un resto alquilo C₁ - C₂.

40 Ejemplos de compuestos especialmente preferidos, que se usan en un procedimiento como se describió anteriormente son 2-metil-3-butin-2-ol (MBY) y deshidroisofitol (DIP).

La hidrogenación según la presente invención puede llevarse a cabo en condiciones usadas convencionalmente para hidrogenaciones.

El procedimiento según la presente invención, en donde se usa el catalizador estructurado como se definió anteriormente, se lleva a cabo normalmente a una presión entre 110 kPa (1,1 bar) y 3000 kPa (30 bar), preferiblemente entre 110 kPa (1,1 bar) y 1500 kPa (15 bar), más preferiblemente entre 150 kPa (1,5 bar) y 1000 kPa (10 bar) y lo más preferiblemente entre 200 kPa (2 bar) y 800 kPa (8 bar).

- 5 El procedimiento según la presente invención, en donde se usa el catalizador estructurado como se definió anteriormente, se lleva a cabo a una temperatura de reacción entre -23 °C y 147 °C (250 K y 420 K), preferiblemente entre 0 °C y 107 °C (273 K y 380 K), más preferiblemente entre 1 °C y 77 °C (274 K y 350 K) y lo más preferiblemente entre 22 °C y 57 °C (295 K y 330 K).

- 10 El procedimiento según la presente invención, en donde se usa el catalizador estructurado como se definió anteriormente, puede comprender además la adición de al menos una base orgánica a la reacción, preferiblemente 3,6-ditio-1,8-octandiol, tiofeno, sulfuro de dipropilo, tetrahidrotiofeno, quinolina, piridina y dietilaminoetanol. En el caso de que se usen dichas bases, la(s) base(s) y el Pd tienen una relación entre 1 : 1 y 500 : 1, preferiblemente entre 2 : 1 y 150 : 1, más preferiblemente entre 5 : 1 y 50 : 1 y lo más preferiblemente entre 10 : 1 y 30 : 1.

- 15 El procedimiento según la presente invención, en donde se usa el catalizador estructurado como se definió anteriormente, en donde se hace reaccionar el material orgánico de partida con hidrógeno en presencia del catalizador como se definió anteriormente y, opcionalmente, en presencia de un disolvente, en donde el disolvente es preferiblemente agua.

- 20 El procedimiento según la presente invención, en donde se usa el catalizador estructurado como se definió anteriormente, normalmente comprende además la separación del catalizador después de la reacción y la exposición del catalizador usado a radiación de ultrasonidos, preferiblemente en un recipiente que contiene alcohol, tal como, por ejemplo, etanol.

El producto de reacción, que se obtiene por un procedimiento según la presente invención, en donde se usa el catalizador estructurado como se definió anteriormente, es preferiblemente como un compuesto intermedio de vitamina, carotenoide, ingrediente de perfume y/o ingrediente de alimento.

- 25 Los siguientes ejemplos ilustran la invención además sin limitarla. Todos los porcentajes y las partes que se proporcionan están referidas al peso y las temperaturas se proporcionan en K o en °C, cuando se indique de otro modo.

Ejemplos

Materiales

- 30 Fibras metálicas sintetizadas (SMF_{SS}), acero inoxidable 316L, 40FP3 (disponible en South-west Screen & Filters SA (ahora Bekaert SA, Bélgica))

Ejemplo 1 Pd al 0,19 %/(Al₂O₃+ZnO) al 5 %/ SMF_{SS}

Etapa 1): pretratamiento

- 35 Para retirar la contaminación, se trataron paneles de SMF_{SS} (10 cm x 10 cm, m = 6 g - 7 g) en tolueno a ebullición durante 0,5 horas y se secaron al aire. Después se oxidó la SMF_{SS} en aire a 450 °C durante 3 horas. Después de dejar enfriar a temperatura ambiente, se almacenó la SMF_{SS} tratada en una atmósfera seca.

Etapa 2): Recubrimiento de soporte con óxido mixto

- 40 Se recubrieron por inmersión los paneles de SMF_{SS} limpiados como se describió en la etapa 1) por capa de ZnO+Al₂O₃ (relación Zn : Al = 1 : 1). Se preparó una disolución de precursor de ZnO+Al₂O₃ como sigue: se disolvieron 200 g de Al(NO₃)₃·9H₂O en 700 ml de agua destilada. Se calentó la disolución hasta 95 °C. Se añadieron a la disolución 43,4 g de ZnO. Se mantuvieron el calentamiento y la agitación hasta que se disolvió completamente el ZnO. Después se dejó enfriar la disolución a temperatura ambiente. Se efectuó deposición de una capa de ZnO+Al₂O₃ (relación Zn : Al = 1 : 1) sumergiendo paneles de SMF_{SS} en la disolución de precursor de ZnO+Al₂O₃ seguido por secado en aire a temperatura ambiente (1 hora) y calcinación a 450 °C (1 hora, gradiente de temperatura - 2 C°/min). Se repitió el ciclo de inmersión-secado-calcinación 2 veces para depositar ~5 % en peso de ZnO+Al₂O₃ (relación Zn : Al = 1 : 1). Se almacenó (ZnO+Al₂O₃) al 5 %/SMF_{SS} preparado en atmósfera seca.

- 45 Etapa 3): Síntesis de nanopartículas de Pd y deposición de las nanopartículas de Pd

- 50 Se preparó disolución de nanopartículas de Pd como sigue: se disolvieron 0,121 g de Na₂MoO₄·H₂O y 0,088 g de PdCl₂ en 20 ml de agua desionizada con calentamiento (90 °C - 95 °C) y agitación (barra magnética). Se continuó con el calentamiento y la agitación hasta evaporación completa del agua para disolver completamente el PdCl₂. El ciclo de evaporación y disolución se repitió dos veces. Finalmente, se añadieron 50 ml de agua desionizada para

disolver el residuo. Se formó un sol de Pd burbujeando hidrógeno (250 ml/min) durante 1 hora por la disolución de precursor de Pd filtrada a temperatura ambiente. Con ello, el color de la disolución cambió de pardo a negro.

5 Se diluyeron 50 ml de sol de Pd así obtenido por agua desionizada hasta 4 l en un vaso de precipitados. La disolución obtenida era negra y opaca. El panel de SMF_{SS} recubierto como se preparó en las etapas 1) y 2) se sumergió completamente en el sol y se mantuvo con agitación (barra magnética) durante 2 horas. Para proporcionar homogeneidad de la deposición de nanopartículas de Pd, se giraron los paneles cada 15 minutos durante 180 °C. Durante el procedimiento, la disolución llegó a ser casi transparente e incolora. El color de los paneles de SMF se volvió gris oscuro. Después de la deposición del Pd, se enjuagaron los catalizadores con agua y se secaron en condiciones ambientales durante una hora. Se encontró que el contenido de Pd resultante era un 0,19 % en peso. 10 Los materiales preparados se almacenaron en una atmósfera seca.

Etapas 4): Postratamiento

El catalizador así producido se sometió a un tratamiento reductor con temperatura (300 °C; gradiente de temperatura - 10 °C/min) en atmósfera de H₂-Ar (relación - 1 : 9; caudal total - 450 ml/min) durante 2 horas. Después de dejarlo enfriar bajo el flujo de H₂-Ar, los catalizadores se almacenaron en atmósfera seca.

15 **Ejemplo 2: Pd al 0,2 % / (ZnO+MgO+Al₂O₃) al 5 %/SMF_{SS}**

Todas las etapas se llevaron a cabo de manera análoga al ejemplo 1 excepto la etapa 2).

El recubrimiento del soporte se hizo usando un sistema de recubrimiento diferente. Se recubrió por inmersión la SMF_{SS} por capa de ZnO+MgO+Al₂O₃ (relación molar Zn : Mg : Al 1 : 1 : 2). La disolución de precursor de ZnO+MgO+Al₂O₃ se preparó como sigue: se disolvieron 200 g de Al(NO₃)₃•9H₂O en 700 ml de agua destilada. Se calentó la disolución hasta 95 °C. Se añadieron a la disolución 11,0 g de MgO y 21,7 g de ZnO. Se mantuvo el calentamiento y la agitación hasta que se disolvieron completamente MgO y ZnO. Se dejó enfriar después la disolución a temperatura ambiente. 20

Se efectuó la deposición de la capa de ZnO+MgO+Al₂O₃ (relación molar Zn : Mg : Al 1 : 1 : 2) sumergiendo paneles de SMF_{SS} en la disolución de precursor de ZnO+MgO+Al₂O₃ seguido por secado al aire a temperatura ambiente (1 hora) y calcinación a 450 °C (1 hora, gradiente de temperatura - 2 °C/min). Se repitió el ciclo inmersión-secado-calcinación 2 veces para depositar ~5 % en peso de ZnO+MgO+Al₂O₃ (relación molar Mg : Al 1 : 1 : 2). Se almacenó el (ZnO+MgO+Al₂O₃) al 5 % / SMF_{SS} en una atmósfera seca. 25

Ejemplo 3: Pd al 0,2 % / (ZnO) al 5 % / SMF_{SS}

Todas las etapas se llevaron a cabo de manera análoga al ejemplo 1 excepto la etapa 2). El recubrimiento del soporte se hizo usando un sistema de recubrimiento diferente. Se recubrió por inmersión la SMF_{SS} por una capa de ZnO. 30

Ejemplo 4: Pd al 0,2 % / (Cr₂O₃+Al₂O₃+ZnO) al 5 %/SMF_{SS}

Se repitieron las etapas según el ejemplo 1, pero en la etapa de recubrimiento se añadió dicha cantidad de Cr(NO₃)₃ de manera que el 10 % en peso de la capa de óxido fuera Cr₂O₃.

35 **Ejemplo 5: Pd al 0,2 % / (MnO+Al₂O₃+ZnO) al 5 % /SMF_{SS}**

Se repitieron las etapas según el ejemplo 1, pero en la etapa de recubrimiento se añadió dicha cantidad de Mn(NO₃)₂ de manera que el 10 % en peso de la capa de óxido fuera MnO.

Ejemplo 6: Pd al 0,2 % / (CuO+Al₂O₃+ZnO) al 5 % /SMF_{SS}

Se repitieron las etapas según el ejemplo 1, pero en la etapa de recubrimiento se añadió dicha cantidad de Cu(NO₃)₂ de manera que el 10 % en peso de la capa de óxido fuera CuO. 40

Ejemplo 7: Hidrogenación DIP selectiva

Observaciones generales

Se llevaron a cabo hidrogenaciones en un reactor de acero inoxidable discontinuo (autoclave de 150 ml o 250 ml, Buchi AG, Uster, Suiza) provisto de una camisa de calentamiento y un sistema de suministro de hidrógeno. Se puso el catalizador estructurado (0,8 g - 1,6 g) entre dos mallas de metal (2 x (4 cm - 8,5 cm)) fijadas en el agitador de eje hueco con autogaseado. Se pusieron deflectores en el interior del reactor para eliminar la formación de agitación vorticial. Se cargó el reactor con un sustrato y catalizador, se purgó con N₂. Se purgó el reactor a la temperatura de trabajo con hidrógeno y se presurizó. Durante el transcurso de la reacción, se mantuvo constante la presión en el reactor. Los experimentos se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de 65 °C a 80 °C y una presión de hidrógeno en el intervalo de 400 kPa a 800 kPa (4 bar a 8 bar) H₂ con agitación intensa en el intervalo de 188 rad/s a 50

209 rad/s (1800 rpm a 2000 rpm). Se controlaron la temperatura y la presión con la ayuda de un sensor de temperatura Pt-100 y sensor de presión, respectivamente. El consumo de hidrógeno, la temperatura de la reacción, la presión de la reacción y la velocidad de agitación se vigilaron y se registraron de manera continua durante la reacción con ayuda de un ordenador. Las muestras de las mezclas de reacción se extrajeron periódicamente del reactor por un tubo de muestreo y se analizaron por GC.

Se definió la producción del producto como $Y = \text{mol}_{\text{sustrato}} (\text{convertido en el producto}) / \text{mol}_{\text{sustrato}} (\text{introducido}) \cdot 100 \%$, conversión como $X = \text{mol}_{\text{sustrato}} (\text{reaccionado}) / \text{mol}_{\text{sustrato}} (\text{introducido}) \cdot 100 \%$, selectividad al producto como $S = Y/X \cdot 100 \%$.

Se llevaron a cabo reacciones de hidrogenación DIP selectivas exentas de disolvente en un reactor de acero inoxidable semicontinuo (150 ml, Büchi AG) provisto de camisa de calentamiento y un sistema de suministro de hidrógeno. Se pusieron los catalizadores de SMF entre dos rejillas fijadas en un agitador de eje hueco con autogaseado. Se llevaron a cabo los experimentos a 80 °C y presión de H₂ de 0,4 MPa con agitación en un intervalo de 188 rad/s a 209 rad/s (1800 rpm a 2000 rpm). En algunos experimentos, se añadió el modificador 2,2'-etilenoditiodietanol a la mezcla de reacción ($C_{\text{mod}} = 5,9 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-2} \%$ en peso).

15 Tabla 1.

Nº	Catalizador	m_{cat} (g)	Modificador de la reacción	R_{ini} (mol/mol _{Pd} ·s)	Selectividad (%)
1	Pd al 0,19 %/(Al ₂ O ₃ +ZnO) al 5 %/SMF _{SS}	0,64	-	2,41	91,1 (X = 15 %)
2	Pd al 0,19 %/(Al ₂ O ₃ +ZnO) al 5 %/SMF _{SS}	0,64	2,2'-etilenoditiodietanol, 10 mg	1,60	96,0 (X = 97 %)
3	Pd al 0,06 % / Al ₂ O ₃ +ZnO) al 5 %/SMF _{SS}	0,65	2,2'-etilenoditiodietanol 10 mg	3,46	95,5 (X = 97 %)
4	Pd al 0,2 % / (Cr ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +ZnO) al 5 % /SMF _{SS}	0,59	-	6,49	92,2 (X = 70 %)
5	Pd al 0,2 % / (Cr ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +ZnO) al 5 % /SMF _{SS}	0,59	2,2'-etilenoditiodietanol 10 mg	1,32	97,0 (X = 98 %)
6	Pd al 0,2 % / (CuO+Al ₂ O ₃ +ZnO) al 5 % /SMF _{SS}	0,61	-	3,0	91,6 (X = 15 %)
7	Pd al 0,2 % / (MnO+Al ₂ O ₃ +ZnO) al 5 % /SMF _{SS}	0,63	-	3,05	90,7 (X = 15 %)

Ejemplo 8: Pd al 0,2 % / ZnO al 5 %/SMF_{SS}

Se repitió el sistema catalítico del ejemplo 3, pero en vez de usar PdCl₂ se usó Pd(CH₃COO)₂.

Tabla 2. Catalizadores estructurados preparados usando Pd(CH₃COO)₂ en hidrogenación DIP selectiva.

Nº	Catalizador	m_{cat} (g)	Modificador de la reacción	R_{ini} (mol/mol _{Pd} ·s)	Selectividad (%)
8a	Pd al 0,15 % / <u>ZnO</u> al 5 % /SMF _{SS} (PdAc ₂)	0,59	-	9,8	88,2 (X = 95 %)
8b	Pd al 0,15 % / <u>ZnO</u> al 5 % /SMF _{SS} (PdAc ₂)	0,59	2,2'-etilenoditiodietanol, 12 mg	4,8	94,2 (X = 99 %)
8c	Pd al 0,15 % / <u>ZnO</u> al 5 % /SMF _{SS} (PdAc ₂)	0,59	2,2'-etilenoditiodietanol, 25 mg	4,1	95,5 (X = 95 %)

Ejemplo 9: Hidrogenación MBY

Se llevó a cabo hidrogenación selectiva exenta de disolvente de 2-metil-3-buten-2-ol (MBY) a 2-metil-3-buten-2-ol (MBE) en un reactor de 250 ml a 65 °C con presión de H₂ (400 kPa (4 bar)) usando 200 ml de MBY y los catalizadores (1,0 g - 1,6 g) preparados como se describe en el ejemplo 3.

5 **Ejemplo 10: Hidrogenación de 2-buten-1,4-diol**

Se llevó a cabo hidrogenación selectiva exenta de disolvente de 2-buten-1,4-diol (B₃D) a 2-buten-1,4-diol (B₂D) en un reactor de 150 ml a 80 °C con una presión de H₂ (1500 kPa (15 bar)) usando 100 ml de B₃D fundido y los catalizadores (0,6 g - 1,0 g) preparados como se describe en el ejemplo 1.

Tabla 3. Rendimiento de los catalizadores estructurados

Nº	<u>m_{cat}</u> (g)	<u>R_{ini}</u> (mol/molPd·s)	Selectividad (%)
9	1,53	4,55	97,3 (x = 97 %)
10	0,65	2,41	98,8 (x = 99 %)

10

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador estructurado a base de fibras metálicas sintetizadas (SMF) recubiertas por una capa de óxido básico impregnada con nanopartículas de Pd, caracterizado por que la SMF contiene acero inoxidable, en donde el acero inoxidable está exento de Al, y en donde la capa de óxido básico comprende ZnO o ZnO y Al₂O₃.
- 5 2. El catalizador según la reivindicación 1, en donde al menos otro óxido metálico es parte de la capa de óxido básico, preferiblemente, Cr, Mn, Cu o Mg.
3. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la aleación es preoxidada.
4. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, en donde las nanopartículas de Pd son nanopartículas de Pd⁰.
- 10 5. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, en donde una porción de las nanopartículas de Pd está en una fase de Pd_yM_x, en donde M es Zn o Zn y Al y opcionalmente Cr, Mn, Cu y/o Mg y en donde la fase de Pd_yM_x se forma por activación en atmósfera de hidrógeno.
6. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5, en donde las nanopartículas de Pd tienen un tamaño entre 0,5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 2 nm y 20 nm, más preferiblemente entre 5 nm y 12 nm y lo más preferiblemente entre 7 nm y 10 nm.
- 15 7. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, que contiene entre un 0,001 % y 5 %, en peso, de nanopartículas de Pd, preferiblemente entre un 0,01 % y 2 %, en peso, más preferiblemente entre un 0,05 % y 1 % en peso y lo más preferiblemente entre un 0,1 % y 0,3 %, en peso, basado en el peso del catalizador.
8. El catalizador de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, que contiene entre un 0,01 % y 20 %, en peso, de ZnO y/o MgO y opcionalmente Cr, Mn, Cu y/o Al, preferiblemente entre un 0,1 % y 10 %, en peso, más preferiblemente entre un 1,5 % y 10 %, en peso, y lo más preferiblemente entre un 2 % y 8 %, en peso, basado en el peso del catalizador.
- 20 9. Un procedimiento para hacer reaccionar un material orgánico de partida con hidrógeno en presencia del catalizador según las reivindicaciones precedentes 1 a 8.
- 25 10. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde el material orgánico de partida comprende un triple enlace carbono-carbono.
11. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde el material orgánico de partida es un alquino.
12. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde el material orgánico de partida es un compuesto de fórmula
- $$\begin{array}{c}
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{R}_2 \\
 | \\
 \text{R}_1
 \end{array}
 \quad (\text{I})$$
- (I)
- 30 en donde
- R₁ es H, un resto alquilo C₅ - C₃₅ lineal o ramificado o un resto alqueno C₅ - C₃₅ lineal o ramificado, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida y
- R₂ es alquilo C₁ - C₄ lineal o ramificado, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en donde
- 35 R₁ es H, un resto alquilo C₅ - C₃₀ lineal o ramificado o un resto alqueno C₅ - C₃₀ lineal o ramificado, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida y
- R₂ es un resto alquilo C₁ - C₄ lineal o ramificado, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida.
14. El procedimiento según la reivindicación 12, en donde
- 40 R₁ es H, un resto alquilo C₆ - C₁₆ lineal o ramificado o un resto alqueno C₆ - C₁₆ lineal o ramificado, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida y
- R₂ es un resto alquilo C₁ - C₂, en donde la cadena carbonada puede ser sustituida.

15. El procedimiento según la reivindicación 12, en donde
- R₁ es un resto alquilo-C₆, -C₁₁ o -C₁₆ lineal o ramificado o un resto alqueno-C₆, -C₁₁ o -C₁₆ lineal o ramificado y
- R₂ es un resto alquilo C₁ – C₂.
- 5 16. El procedimiento según la reivindicación 12, en donde el material orgánico de partida se elige del grupo que consiste en 2-metil-3-butin-2-ol (MBY) y deshidroisofitol (DIP).
17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en donde la presión está en el intervalo entre 110 kPa (1,1 bar) y 3000 kPa (30 bar), preferiblemente entre 110 kPa (1,1 bar) y 1500 kPa (15 bar), más preferiblemente entre 150 kPa (1,5 bar) y 1000 kPa (10 bar) y lo más preferiblemente entre 200 kPa (2 bar) y 800 kPa (8 bar).
- 10 18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en donde la temperatura de la reacción está en el intervalo entre -23 °C y 147 °C (250 K y 420 K), preferiblemente entre 0 °C y 107 °C (273 K y 380 K), más preferiblemente entre 1 °C y 77 °C (274 K y 350 K) y lo más preferiblemente entre 22 °C y 62 °C (295 K y 335 K).
- 15 19. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18, que comprende además añadir al menos una base orgánica a la reacción, preferiblemente 3,6-ditio-1,8-octandiol, tiofeno, sulfuro de dipropilo, tetrahidrotiofeno, quinolina, piridina y dietilaminoetanol.
20. El procedimiento según la reivindicación 19, en donde la quinolina y el Pd tienen una relación entre 1 : 1 y 500 : 1, preferiblemente entre 2 : 1 y 150 : 1, más preferiblemente entre 5 : 1 y 50 : 1 y lo más preferiblemente entre 10 : 1 y 30 : 1.
- 20 21. El procedimiento para hacer reaccionar un material orgánico de partida con hidrógeno en presencia del catalizador según la reivindicación 1 y opcionalmente un disolvente.
22. El procedimiento según la reivindicación 21, en donde el disolvente es agua.
23. El procedimiento según la reivindicación 9, que comprende además la separación del catalizador después de la reacción y la exposición del catalizador usado a radiación de ultrasonidos, preferiblemente en un recipiente que contiene alcohol.
- 25 24. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde el producto de reacción es un compuesto intermedio de una vitamina, un carotenoide, un ingrediente de perfume y/o un ingrediente de alimento.