

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 404**

51 Int. Cl.:

B01J 37/03	(2006.01)
B01J 37/10	(2006.01)
B01J 21/06	(2006.01)
B01J 23/89	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01)
C07C 5/11	(2006.01)
C07C 13/20	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2013 PCT/IB2013/059195**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14057417**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2013 E 13803243 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 2906345**

54 Título: **Catalizador a base de rutenio y uso del mismo en la hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos o poliinsaturados**

30 Prioridad:

12.10.2012 IT MI20121724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.07.2020

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**MASI, FRANCESCO;
SOMMAZZI, ANNA;
BENCINI, ELENA;
RONCHIN, LUCIO;
TONIOLO, LUIGI y
VAVASORI, ANDREA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 774 404 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

Catalizador a base de rutenio y uso del mismo en la hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos o poliinsaturados

5 La presente invención se refiere a un nuevo catalizador basado en rutenio y su uso en la hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos o poliinsaturados.

10 Más específicamente, la presente invención se refiere a un nuevo catalizador basado en rutenio y su uso en la hidrogenación selectiva de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno y/o tolueno y xilenos o compuestos poliinsaturados tales como dienos o carbonilos α , β -insaturados.

15 La reacción de hidrogenación selectiva de benceno a ciclohexeno, por ejemplo, se ha convertido en parte del rango de reacciones de interés en la química industrial debido a la importancia de esta olefina como producto intermedio de numerosos procesos relacionados con la producción de materiales poliméricos.

20 Como se sabe, la reacción de hidrogenación selectiva de benceno a ciclohexeno es una reacción heterogénea de gas/líquido/sólido que tiene lugar en presencia de un catalizador heterogéneo que consiste esencialmente en rutenio soportado sobre un sólido inerte, insoluble en el medio de reacción. La fase líquida está, a su vez, compuesta de dos fases, una fase orgánica y una fase acuosa, favoreciendo esta última la desorción del ciclohexeno de la superficie del catalizador.

25 En la literatura científica, existen numerosos documentos relacionados con la preparación de sistemas catalíticos basados en rutenio, adecuados para la hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados. Se pueden mencionar, por ejemplo, las patentes de EE. UU. US 4,734,536 y US 5,589,600 las cuales se refieren a catalizadores de rutenio soportados en zirconia y métodos para su preparación.

30 El documento MI2010A001988 (EP2446963) describe un nuevo catalizador basado en rutenio que comprende un portador de zirconia, óxido de hierro como promotor y, como promotor adicional, al menos un óxido de un metal seleccionado de los de los grupos IB, IIB y IIIA.

El Solicitante ahora ha encontrado nuevos catalizadores basados en rutenio que contienen promotores adicionales basados en Ti, V, Zr y/o Hf los cuales son particularmente activos en reacciones de hidrogenación selectivas.

35 Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un catalizador adecuado para la hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos o poliinsaturados, que comprende:

- un portador de zirconia (ZrO_2)

40 - rutenio

- óxido de hierro (Fe_2O_3)

45 - al menos un promotor (A) seleccionado de los óxidos de metales de grupos IB, IIB y IIIA

al menos un promotor (B) que contiene V, Ti, Hf, Zr o una mezcla de los mismos, obtenido por hidrólisis de al menos un precursor P-B seleccionado de los siguientes arenos metálicos:

50 $V^o(areno)_2$ (I)

$V(areno)_2 AlCl_4$ (II)

$M(\eta^6-areno)_p Al_q X_r$ (III)

55 $M(\eta^6-areno)_p Al_q X_r R_s$ (IV)

en donde:

60 - V representa vanadio,

- Al representa aluminio,

- M representa circonio (Zr), hafnio (Hf), titanio (Ti) o mezclas de los mismos, preferiblemente titanio o circonio;

65 - areno representa un benceno, o un benceno sustituido por 1 a 6 grupos alquilo C1-C6 lineales o ramificados, o mezclas de los mismos;

- X representa un átomo de halógeno, seleccionado de cloro, bromo, flúor, yodo, preferiblemente cloro;
 - R representa un grupo alquilo C1-C15 lineal o ramificado;
 - p representa un número que va desde 1 hasta 2;
 - q es un número que va desde 2 hasta 6, preferiblemente desde 2 hasta 3;
 - r es un número que va desde 8 hasta 20, preferiblemente desde 8 hasta 11;
 - p' representa un número que va desde 1 hasta 2;
 - q' es un número que va desde 2 hasta 6, preferiblemente desde 2 hasta 3;
 - r' es un número que va desde 2 hasta 20, preferiblemente desde 6 hasta 9;
 - s es un número que va desde 1 hasta 6, preferiblemente 2.
- Para los propósitos de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los rangos numéricos siempre incluyen los extremos, a menos que se especifique otra cosa.
- El contenido de rutenio en el sistema catalítico, expresado como elemento metálico, varía del 20 al 55% en peso, con respecto al peso del catalizador final. En el catalizador final, el rutenio está en forma de rutenio metálico.
- El óxido de hierro varía del 1 al 20% en peso con respecto al peso del catalizador final.
- El promotor (A) se selecciona preferiblemente de óxido de galio (Ga_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxido de cobre (CuO) y mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, se usa una mezcla de óxido de galio y óxido de zinc, o una mezcla de óxido de cobre y óxido de zinc; Se prefiere particularmente una mezcla de óxido de galio y óxido de zinc. Los promotores (A) están presentes en cantidades que varían del 1 al 20% en peso con respecto al rutenio metálico. La relación molar entre el promotor (A) y cada uno de los otros promotores (A) presentes en el catalizador, expresada como relación molar entre los óxidos, varía de 0.5 a 1.5, preferiblemente de 0.9 a 1.1.
- Los promotores (B) que contienen Ti, Zr, Hf y/o V, derivan de uno o más de los precursores P-B seleccionados de los arenos metálicos mencionados anteriormente que tienen la fórmula (I), (II), (III) y (IV), y se generan a partir de estos durante la preparación del catalizador, en particular por hidrólisis. Dicha hidrólisis, como se describe con mayor detalle a continuación, tiene lugar durante la etapa de preparación subsecuente a la precipitación de los óxidos de hierro y metales de los grupos IB, IIB y IIIA.
- Los metales Ti, Zr, Hf y V están presentes en el catalizador final en cantidades que varían del 0.2 al 5% en peso, expresadas como el peso del metal con respecto al peso del catalizador.
- Cuando está presente más de un metal seleccionado de Ti, Zr, Hf y V, la relación molar entre uno de dichos metales y cada uno de los otros metales Ti, Zr, Hf y V presentes en los catalizadores, varía de 0.5 a 2.
- Los arenos de vanadio que tienen la fórmula general (I) y (II) y su preparación se describen, por ejemplo, en las patentes EP0398402, EP0437897, EP0525857.
- Los compuestos que tienen la fórmula (IV) y su preparación se describen, por ejemplo, en EP 684263, en MI2010A002400, en MI2010A002401 y en "The crystal structure of $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2(\text{AlClEt})_2$ and the catalytic activity of the $(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{TiAl}_2\text{Cl}_8\text{Et}_x$ ($x=0-4$) complexes towards butadiene" en Journal of Organometallic Chemistry (1992), Vol. 430, 317-325.
- Los compuestos que tienen la fórmula (III) y su preparación también se describen en: Biagini et al. Journal of Organometallic Chemistry 1988, 355, 99; en Calderazzo et al. Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions. (1990) páginas 1813-1817, en MI2010A002400 y en MI2010A002401.
- Los compuestos que tienen la fórmula general (III) también se pueden obtener de acuerdo con procesos conocidos en la técnica, como se describe, por ejemplo, por Troyanov et al. en "Synthesis of arene Ti and Zr complexes and their reactivity towards air: crystal structure of $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2\text{Zr}(\text{AlCl}_4)](\text{Al}_2\text{Cl}_7)$ and $\text{TiCl}_3(\text{OPh})$ ". Journal of Organometallic Chemistry (1995), Vol. 494, C4-C7; o en "The synthesis and crystal structure of the n-benzenzirconium(III) bromoaluminate complex $\{(\mu_2\text{-Br})_3[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Zr}(\mu_2\text{-Br})_2\text{-AlBr}_2]_2(\text{Al}_2\text{Br}_7)\cdot 2.5\text{C}_6\text{H}_6$ and the n-benzen-zirconium(II) iodoaluminate complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Zr}(\mu_2\text{-I})_2\text{AlI}_2](\text{Al}_3\text{I}_{10})\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ ", Organometallic Chemistry en la USSR (1989), Vol. 2(6), páginas 732-736; o en "The synthesis and crystal structure of the n-mesitylenezirconium(II) bromide complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2\text{Zr}(\mu\text{-Br})_2\text{AlBr}_2](\text{Al}_2\text{Br}_7)$ and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2\text{Zr}(\mu\text{-Br})_2\text{AlBr}_2](\text{Al}_3\text{OBr}_8)$ ", Organometallic Chemistry

en la USSR (1992), Vol. 5(5), páginas 527-530; "Arene Complexes of Titanium and Zirconium in Low Oxidation States: Crystal Structures of β -(η^6 -C₆H₆)Ti(AlI₄)₂, [η^6 -(C₆Me₆)₃Zr₃Br₆](Al₂OBr₈)(Al₂Br₇)·(C₆H₆), [η^6 -C₆H₃Me₃)₃Zr₃Br₆](Al₃OBr₈)₃, and [η^6 -C₆H₆)₂Zr(AlBr₄)](Al₂Br₇)·2(C₆H₆)," Russian Journal of Coordination Chemistry (1997), Vol. 23, No. 12, páginas 836-843; "Syntheses and Crystal Structures of [η^6 -Diarene) Ti-bis(tetrachloroaluminate) Complexes, Diarene = Biphenyl or 3,5,3',5'-Tetramethyl-biphenyl", Z. Anorg. Allg. Chem. (2001), vol. 627, 1423-1425; "Arene complexes of titanium and zirconium. Synthesis and structure" in Journal of Organometallic Chemistry (1994), Vol. 475, 139-147: (η^6 -arene) Ti(AlCl₄)₂, {[η^6 -[(C₆H₆)₃]Zr(μ -Br₂)AlBr₂]₂}(Al₂Br₇); "Preparation of Halogen-modified Ti(II) Arene Complexes and their Electronic Spectra" en Transition Met. Chem. (1978), vol. 3, 127-130; "AreneTitanium(II) Complexes of formula Ar·TiCl₂·Al₂Cl₆ in Journal of Organometallic Chemistry (1975), Vol. 87, 295-299; "The synthesis of Titanium(II) complexes containing methylbenzen ligands" en Journal of Organometallic Chemistry (1973), Vol. 54, 203-205.

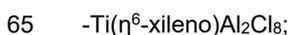
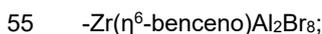
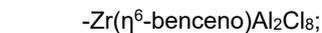
El catalizador a base de rutenio, objeto de la presente invención, se puede preparar precipitando, en diversas etapas y en una cierta sucesión, las sales hidrolizables de los metales individuales y añadiendo uno o más precursores P-B seleccionados de los listados anteriormente.

En particular, el proceso de preparación de los catalizadores de la presente invención comprende:

- una fase de precipitación en una solución acuosa básica de un alcoholato de zirconio que precipita en forma de ZrO₂ finamente subdividido,
- una fase de precipitación del óxido de hierro y los óxidos promotores (A) mediante la adición de las sales hidrolizables correspondientes,
- una fase de adición de uno o más precursores P-B de los promotores (B), en donde el precursor del promotor (B) se selecciona de arenos metálicos que tienen la fórmula general (I), (II), (III), (IV)) o mezclas de los mismos, indicados anteriormente,
- una fase de adición de una sal hidrolizable de rutenio,
- tratamiento hidrotérmico de la suspensión resultante de las fases anteriores.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en los arenos metálicos que tienen la fórmula general (I), (II), (III) o (IV), dichos arenos se pueden seleccionar preferiblemente de: benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), hexametilbenceno o mezclas de los mismos. Se prefieren benceno, tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno).

Ejemplos específicos del areno metálico que tiene la fórmula general (III), utilizada en la presente invención, son, por ejemplo:



-Ti(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₈;

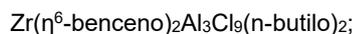
-Ti(η^6 -benceno)Al₂Br₈;

5 -Ti(η^6 -tolueno)Al₂Br₈;

-Ti(η^6 -mesitilen)Al₂Br₈.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en el metal alquil-areno que tiene la fórmula general (IV) dicho grupo R puede seleccionarse preferiblemente de: etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-tridecilo. Se prefieren etilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, n-pentilo, n-octilo, n-tridecilo.

15 Ejemplos específicos del alquil-areno metálico que tiene la fórmula general (IV), usado en la presente invención, son, por ejemplo:



20 Zr(η^6 -benceno)₂Al₃Cl₉(n-octilo)₂;

- Zr(η^6 -mesitilen)₂Al₃Cl₉(butilo)₂;

- Zr(η^6 -mesitilen)₂Al₃Cl₉(n-octilo)₂;

25 - Zr(η^6 -tolueno)₂Al₃Cl₉(butilo)₂;

- Zr(η^6 -tolueno)₂Al₃Cl₉(n-octilo)₂;

30 - Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₆(n-octilo)₂;

- Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₆(n-octilo)₂;

- Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₃(n-octilo)₅;

35 - Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₅(n-octilo)₃;

- Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₄(n-octilo)₄;

- Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₆(n-octilo)₂;

40 - Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₃(n-octilo)₅;

- Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₅(n-octilo)₃;

45 - Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₄(n-octilo)₄;

- Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₆(n-octilo)₂;

- Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₃(n-octilo)₅;

50 - Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₅(n-octilo)₃;

- Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₄(n-octilo)₄;

55 - Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₆(n-butilo)₂;

- Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₆(iso-butilo)₂;

- Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₃(n-butilo)₅;

60 - Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₅(n-butilo)₃;

- Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₄(n-butilo)₄;

65 - Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₄(etile)₄;

- Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₆(n-butilo)₂;
- Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₃(n-butilo)₅;
- 5 - Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₅(n-butilo)₃;
- Zr(η^6 -tolueno)Al₂Cl₄(n-butilo)₄;
- 10 - Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₆(n-butilo)₂;
- Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₆(sec-butilo)₂;
- Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₆(iso-butilo)₂;
- 15 - Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₆(n-pentilo)₂;
- Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₆(ethilo)₂;
- Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₃(n-butilo)₅;
- 20 - Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₅(n-butilo)₃;
- Zr(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₄(n-butilo)₄;
- 25 - Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₆(n-octilo)₂;
- Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₆(n-octilo)₂;
- Zr(η^6 -benceno)Al₂Cl₃(n-octilo)₅;
- 30 - Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₅(n-octilo)₃;
- Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₄(n-octilo)₄;
- 35 - Ti(η^6 -tolueno)Al₂Cl₆(n-octilo)₂;
- Ti(η^6 -tolueno)Al₂Cl₃(n-octilo)₅;
- Ti(η^6 -tolueno)Al₂Cl₅(n-octilo)₃;
- 40 - Ti(η^6 -tolueno)Al₂Cl₄(n-octilo)₄;
- Ti(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₆(n-octilo)₂;
- 45 - Ti(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₃(n-octilo)₅;
- Ti(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₅(n-octilo)₃;
- Ti(η^6 -mesitilen)Al₂Cl₄(n-octilo)₄;
- 50 - Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₆(n-butilo)₂;
- Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₆(iso-butilo)₂;
- 55 - Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₃(n-butilo)₅;
- Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₅(n-butilo)₃;
- Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₄(n-butilo)₄;
- 60 - Ti(η^6 -benceno)Al₂Cl₄(ethilo)₄;
- Ti(η^6 -tolueno)Al₂Cl₆(n-butilo)₂;
- 65 - Ti(η^6 -tolueno)Al₂Cl₃(n-butilo)₅;

- $\text{Ti}(\eta^6\text{-tolueno})\text{Al}_2\text{Cl}_5(\text{n-butilo})_3$;

- $\text{Ti}(\eta^6\text{-tolueno})\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{n-butilo})_4$;

5 - $\text{Ti}(\eta^6\text{-mesitilen})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{n-butilo})_2$;

- $\text{Ti}(\eta^6\text{-mesitilen})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{sec-butilo})_2$;

10 - $\text{Ti}(\eta^6\text{-mesitilen})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{iso-butilo})_2$;

- $\text{Ti}(\eta^6\text{-mesitilen})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{n-pentilo})_2$;

- $\text{Ti}(\eta^6\text{-mesitilen})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{ethilo})_2$;

15 - $\text{Ti}(\eta^6\text{-mesitilen})\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{n-butilo})_5$;

- $\text{Ti}(\eta^6\text{-mesitilen})\text{Al}_2\text{Cl}_5(\text{n-butilo})_3$;

20 - $\text{Ti}(\eta^6\text{-mesitilen})\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{n-butilo})_4$.

En particular, las siguientes etapas son afectadas:

25 (a) se añade un alcoholato de zirconio en una solución de alcohol, preferiblemente una solución del alcohol correspondiente al alcoholato, a una solución acuosa básica, preferiblemente una solución de KOH, obteniendo la formación de un precipitado de ZrO_2 ;

(b) se agrega una sal de hierro hidrolizable y al menos una sal hidrolizable de un metal seleccionado de metales de los grupos IB, IIB y IIIA;

30 (c) el precipitado se separa y se seca;

(d) el sólido resultante del secado se resuspende en un solvente seleccionado de benceno, tolueno y xilenos y se añaden a la suspensión resultante uno o más precursores P-B de promotores (B), seleccionados de metal-arenos que tienen la fórmula (I), (II), (III) o (IV) en solución del mismo solvente,;

35 (e) el sólido resultante de la etapa anterior se separa, se redispersa en una solución acuosa de una base, preferiblemente KOH, y se agrega una sal hidrolizable de rutenio, obteniendo la precipitación de un sólido;

40 (f) el sólido obtenido en la etapa anterior se separa, se redispersa en agua y se mantiene en un autoclave bajo condiciones hidrotérmicas, preferiblemente a una temperatura que varía de 120 a 180°C y una presión de hidrógeno que varía de 3 a 6 MPa;

(g) el sólido obtenido en la etapa (f) se separa.

45 En la etapa (a), un aspecto preferido es usar $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ en isopropanol. Esta etapa se efectúa bajo agitación, y el precipitado de ZrO_2 que se forma se subdivide finamente.

50 Las sales hidrolizables que se agregan a esta suspensión precipitan en forma de óxidos, generando así óxido de hierro y los promotores (A). Las sales hidrolizables que pueden usarse de manera adecuada son todas sales hidrolizables de hierro y metales de los grupos IB, IIB, IIIA. Se usan preferiblemente sales de Fe, Ga, Cu y Zn y en particular los cloruros y sulfatos relativos. Se pueden usar, por ejemplo, heptahidrato de FeCl_3 , hidrato de $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, heptahidrato de ZnSO_4 , ZnCl_2 , pentahidrato de CuCl_2 .

55 El sólido así obtenido se separa de la fase acuosa, por ejemplo por centrifugación, y se seca, por ejemplo en un horno, a una temperatura que varía de 90 y 110°C.

El benceno se usa preferiblemente en la etapa (d) como solvente.

60 La suspensión obtenida en la etapa (d) se deja preferiblemente bajo agitación a temperatura ambiente durante un tiempo que varía de 12 a 48 horas, luego se agrega agua y el sólido se recupera por centrifugación, se lava, por ejemplo con éter etílico, y se seca en un horno a una temperatura que varía de 95 y 150°C.

65 En la etapa (e), la sal hidrolizable de Ru puede seleccionarse de cloruro y nitrato de nitrosilo y, por ejemplo, es RuCl_3 . La base, en particular la potasa, se usa en una concentración que varía de 5 y 20%, por ejemplo 10% en peso. La suspensión se calienta hasta 80°C y luego se deja digerir durante un período que varía de 12 a 48 horas, por ejemplo 20 horas.

5 Sin adherirse a ninguna teoría, se cree que durante la etapa (d), la adsorción tiene lugar de los precursores P-B en el portador obtenido en las etapas a-c y comienza una primera descomposición, del tipo rédox, de los precursores P-B. Entonces se considera que en la etapa (e), la hidrólisis completa tiene lugar de dichos precursores P-B por parte de la solución acuosa de potasa. La precipitación subsecuente del precursor de Ru sobre el portador así obtenido es entonces decisiva para la reactividad final del catalizador.

10 En las etapas (f) y (g), el sólido obtenido se separa, por ejemplo, por centrifugación. Al final de la etapa (f), la suspensión se descarga del autoclave y se deja bajo agitación para obtener la pasivación de Ru. El sólido es entonces aislado y secado.

La fase activa del catalizador se obtiene mediante reducción con hidrógeno, preferiblemente operando a una temperatura que varía de 120 a 180°C y una presión que varía de 20 a 80 bares.

15 Un objeto de la presente invención también se refiere a los catalizadores obtenidos con el método de preparación descrito anteriormente.

20 Los precursores P-B de los promotores (B) que tienen la fórmula (III) o (IV) se pueden preparar de acuerdo con MI2010A002400, extendiéndose también a Ti lo que se ha descrito para Hf y Zr: en particular, los compuestos que tienen la fórmula (IV) se obtienen operando en presencia de un agente alquilante, mientras que para la preparación de los compuestos que tienen la fórmula (III), se puede usar el mismo tipo de proceso, pero sin adoptar ningún agente alquilante. Dicho proceso de preparación de los precursores de fórmula (III) y (IV) comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:

25 (i) al menos un haluro metálico que tiene la fórmula general (a):



en donde:

- 30 - M representa circonio (Zr), titanio (Ti), hafnio (Hf) o mezclas de los mismos, se prefiere el zirconio;
 - X representa un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor y yodo, preferiblemente cloro;

35 (ii) metal de aluminio;

(iii) opcionalmente al menos un haluro de aluminio que tiene la fórmula general (b):



40 en donde X representa un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo y yodo, preferiblemente cloro;

(iv) al menos un areno;

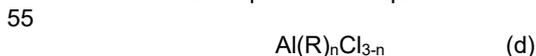
45 (v) posiblemente al menos un agente alquilante seleccionado de:

- alquilos metálicos que tienen la fórmula general (c):



50 en donde M_1 representa aluminio, magnesio, zinc, litio; R representa un grupo alquilo C1-C15 lineal o ramificado; m es 1, 2 o 3;

- cloruros de alquil aluminio que tiene fórmula general (d):



en donde R representa un grupo alquilo C1-C15 lineal o ramificado; n es 1 o 2.

60 Dicho areno se selecciona preferiblemente de: benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), hexametilbenceno, o mezclas de los mismos. Se prefieren benceno, tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno) o mezclas de los mismos.

65 Dichos alquilos metálicos, cuando se usan, pueden seleccionarse preferiblemente de n-butil-litio, sec-butil-litio, tert-butil-litio, iso-butil-litio, n-pentil-litio, tri-etilo de aluminio, tri-iso-butilo de aluminio, tri-octilo de aluminio, butil-octil-magnesio, o mezclas de los mismos.

Dichos cloruros de alquilo de aluminio, cuando se usan, pueden seleccionarse preferiblemente de: cloruro de di-etil-aluminio, dicloruro de mono-etil-aluminio, dicloruro de n-octil-aluminio, cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-iso-butil-aluminio, dicloruro de iso-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, o mezclas de los mismos.

5 Dicho proceso de preparación del precursor del promotor (B) se puede llevar a cabo operando en una relación molar entre el aluminio presente en el haluro de aluminio que tiene la fórmula general (b) y el metal presente en el haluro metálico que tiene la fórmula general (a), variando de 1 a 4, preferiblemente de 1.5 a 3.

10 De acuerdo con una realización adicional, el proceso de preparación en particular del precursor que tiene la fórmula (IV), puede llevarse a cabo operando en una relación molar entre el metal presente en los alquilos metálicos que tienen la fórmula general (c) y el metal presente en el metal haluro que tiene la fórmula general (a), que varía de 0.5 a 10, preferiblemente entre 1 y 2.

15 De acuerdo con una realización adicional, dicho proceso de preparación del precursor que tiene la fórmula (IV) se puede llevar a cabo operando en una relación molar entre el aluminio presente en los cloruros de alquilo de aluminio que tienen la fórmula general (d) y el metal presente en el haluro metálico que tiene fórmula general (a), que varía de 1 a 6, preferiblemente de 2 a 3.

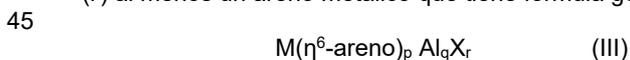
20 De acuerdo con una realización, dicho proceso de preparación del precursor del promotor (B) se puede llevar a cabo en presencia de un solvente orgánico, preferiblemente un solvente de hidrocarburo alifático o aromático tal como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, mezclas de hexanos, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, benceno, tolueno, xileno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno).

25 De acuerdo con una realización, dicho proceso de preparación del precursor (III) o (IV) puede llevarse a cabo a una temperatura que varía desde la temperatura ambiente (20-25°C) hasta la temperatura de reflujo de la suspensión obtenida poniendo los componentes anteriores (i), (ii), (iv), opcionalmente (v) y (iii) en contacto, preferiblemente a la temperatura de reflujo de la suspensión obtenida poniendo en contacto los componentes anteriores.

30 De acuerdo con una realización, dicho proceso de preparación del precursor (III) o (IV) se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que varía de 1 hora a 25 horas, preferiblemente de 3 a 24 horas. Al final del proceso anterior, la precipitación del metal alquil areno (IV) o metal areno (III) se puede obtener en forma de un sólido, por ejemplo mediante la adición de un solvente orgánico tal como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano; o se puede obtener una solución que comprende dicho metal alquil areno (iv), o dicho metal areno (III) o un aceite que comprende dicho metal alquil areno (IV) o dicho metal areno (III). Dicha solución y dicho aceite pueden filtrarse para eliminar el metal de aluminio en exceso.

35 Alternativamente, el metal alquil areno que tiene la fórmula general (IV) puede obtenerse, de acuerdo con MI2010A002400 o MI2010A002401, a través de un proceso que comprende hacer reaccionar un areno metálico con al menos un agente alquilante, extendiéndose también a Ti lo que se ha descrito para Hf y Zr. Dicho proceso para la preparación de un alquil areno metálico que tiene la fórmula general (IV) comprende poner en contacto los siguientes componentes:

(i') al menos un areno metálico que tiene fórmula general (III) :



en donde:

50 - M representa zirconio (Zr), titanio (Ti), hafnio (Hf), o mezclas de los mismos, preferiblemente zirconio;
 - areno representa un benceno o un benceno sustituido con 1 o 6 grupos alquilo C1-C6 lineales o ramificados o mezclas de los mismos;

55 - X representa un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor y yodo, preferiblemente cloro;
 - q es un número que va desde 2 hasta 6, preferiblemente 3 cuando p es igual a 2, y preferiblemente 2 cuando p es igual a 1;

60 - r es un número que va desde 8 hasta 20, preferiblemente 11 cuando p es igual a 2, 8 cuando p es igual a 1;
 - p es un número entre 1 y 2

(ii') al menos un agente alquilante seleccionado de:

65 - alquilos metálicos que tienen la fórmula general (c):



en donde M representa aluminio, magnesio, zinc, litio; R representa un grupo alquilo C1-C15 lineal o ramificado; m es 1, 2 o 3;

- cloruros de alquil aluminio que tienen la fórmula general (d):



en donde R representa un grupo alquilo C1-C15 lineal o ramificado; n es 1 o 2.

Las preparaciones de los arenos que tienen la fórmula (III) se indican en las referencias descritas en las páginas anteriores, o dichos compuestos que tienen la fórmula (III) se pueden preparar de acuerdo con MI2010A002400, en ausencia del agente alquilante. Es posible operar, por ejemplo, poniendo en contacto los siguientes componentes, bajo condiciones de reacción: metal de aluminio, tricloruro de aluminio, tetracloruro metálico y el areno preseleccionado. Dichos componentes pueden hacerse reaccionar a una temperatura que varía desde la temperatura ambiente (20°C-25°C) hasta la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción obtenida poniendo dichos componentes en contacto. Al final de la reacción, se puede obtener una suspensión que comprende dicho areno metálico, o un sistema bifásico (producto crudo de reacción) que se puede filtrar con el fin de eliminar el metal de aluminio inalterado en exceso, obteniendo una solución a partir de la cual dicho areno metálico en forma sólida se separa, por ejemplo, mediante precipitación en un solvente de hidrocarburo, preferiblemente alifático (por ejemplo, n-heptano), o no se puede filtrar.

El proceso anterior para la preparación de un alquil areno metálico que tiene la fórmula general (IV) que comprende poner los componentes (i') y (ii') en contacto, se puede llevar a cabo operando en una relación molar entre el metal presente en los alquilos metálicos que tienen fórmula general (c) o el aluminio presente en los cloruros de aluminio que tienen la fórmula general (d) y el metal presente en el areno metálico que tiene la fórmula general (III), que varía de 1 a 20, preferiblemente de 1.2 a 15.

Dichos alquilos metálicos (c) pueden seleccionarse preferiblemente de: n-butilo de litio, sec-butilo-litio, tert-butil-litio, iso-butil-litio, n-pentil-litio, tri-etilo de aluminio, tri-iso-butilo de aluminio, tri-octilo de aluminio, butil-octil-magnesio, o mezclas de los mismos.

Dichos cloruros de alquilo de aluminio (d) pueden seleccionarse preferiblemente de: cloruro de di-etil-aluminio, dicloruro de mono-etil-aluminio, dicloruro de n-octil-aluminio, cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-iso-butil-aluminio, dicloruro de iso-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, o mezclas de los mismos.

El proceso de preparación mencionado anteriormente del precursor (IV) del promotor (B), que comprende poner en contacto los componentes (i') y (ii'), se puede llevar a cabo en presencia de un solvente orgánico, preferiblemente un alifático o solvente de hidrocarburo aromático, seleccionado de los descritos anteriormente, y bajo las mismas condiciones operativas (es decir, temperatura, tiempo) descritas anteriormente, para el proceso que comprende poner los componentes (i), (ii), (iv), opcionalmente (v) y (iii), en contacto. Al final de este proceso, la precipitación del alquil areno metálico se puede obtener en forma de un sólido (por ejemplo, por medio de un solvente orgánico tal como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano), o una solución que comprende dicho alquil areno metálico o un aceite que comprende dicho alquil areno metálico.

Los catalizadores de la presente invención pueden usarse convenientemente en la hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos o poliinsaturados. Los compuestos aromáticos que se pueden hidrogenar selectivamente utilizando el catalizador objeto de la presente invención son, por ejemplo, benceno, tolueno, xilenos, fenol, bisfenilo, bisfenol A, naftaleno, antraceno.

Los compuestos poliinsaturados que se pueden hidrogenar selectivamente usando el catalizador objeto de la presente invención son dienos, tales como 1,3-butadieno o isopreno, o compuestos de carbonilo α,β -insaturados tales como acroleína, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, 1,3-buteno-2-ona, acrilamida, acrilonitrilo.

El catalizador, objeto de la presente invención, puede usarse preferiblemente en la hidrogenación selectiva de benceno a ciclohexeno.

Un objeto adicional de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un proceso para la hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos o poliinsaturados que comprende poner compuestos aromáticos o poliinsaturados en contacto con hidrógeno en presencia del catalizador de la presente invención que contiene:

un portador de zirconia (ZrO_2)

- rutenio

- óxido de hierro (Fe_2O_3)

5 - al menos un promotor (A) seleccionado de los óxidos de metales de grupos IB, IIB y IIIA

- al menos un promotor (B) que contiene V, Ti, Hf, Zr o una mezcla de los mismos, obtenido por hidrólisis de al menos un precursor P-B seleccionado de los siguientes arenos metálicos:

10 - $\text{V}^\circ(\text{areno})_2$ (I)

$\text{V}(\text{areno})_2 \text{AlCl}_4$ (II)

15 $\text{M}(\eta^6\text{-areno})_p \text{Al}_q \text{X}_r$ (III)

$\text{M}(\eta^6\text{-areno})_{p'} \text{Al}_q \text{X}_r \text{R}_s$ (IV)

en donde:

20 V representa vanadio,

- Al representa aluminio,

- M representa zirconio (Zr), hafnio (Hf), titanio (Ti) o mezclas de los mismos, preferiblemente zirconio;

25 - areno representa un benceno, o un benceno sustituido por 1 a 6 grupos alquilo C1-C6 lineales o ramificados, o mezclas de los mismos;

- X representa un átomo de halógeno, seleccionado de cloro, bromo, flúor, yodo, preferiblemente cloro;

30 - R representa un grupo alquilo C1-C15 lineal o ramificado;

- p representa un número que va desde 1 hasta 2;

35 - q es un número que va desde 2 hasta 6, preferiblemente desde 2 hasta 3;

- r es un número que va desde 8 hasta 20, preferiblemente desde 8 hasta 11;

- p' representa un número que va desde 1 hasta 2;

40 - q' es un número que va desde 2 hasta 6, preferiblemente desde 2 hasta 3;

- r' es un número que va desde 2 hasta 20, preferiblemente desde 6 hasta 9;

45 - s es un número que va desde 1 hasta 6, preferiblemente 2.

En particular, dicho proceso puede incluir:

50 1. cargar el catalizador heterogéneo de la presente invención en una solución acuosa que contiene un hidróxido alcalino, comprendiendo dicho catalizador una zirconia, rutenio, portador de óxido de hierro, uno o más óxidos promotores (B) seleccionados de los óxidos de metales del grupo IB, IIB, IIIA y mezclas de los mismos, y uno o más promotores (B) que contienen Ti, Zr, V o Hf derivados de los precursores P-B que tienen las fórmulas (I), (II), (III) de acuerdo con lo que se ha indicado previamente;

55 2. cargar el compuesto aromático o poliinsaturado en la solución acuosa, bajo agitación;

3. hacer reaccionar el compuesto aromático o poliinsaturado disperso con un flujo continuo de hidrógeno;

60 4. al final de la reacción, recuperar el compuesto hidrogenado selectivamente separando la mezcla de la fase orgánica de la fase acuosa y la destilación de la fase orgánica.

En la etapa 1, el hidróxido está preferiblemente en una cantidad que varía de 5 a 15% en peso con respecto al peso total de la solución, preferiblemente dicho hidróxido es hidróxido de potasio.

65 Un aspecto preferido es que la reacción se lleva a cabo en presencia de un sulfato metálico, preferiblemente sulfato de zinc, a una concentración que varía de 1 10⁻⁵ a 5.0 moles/litro con respecto a la fase acuosa sola.

De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, el proceso de hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos, tales como benceno o compuestos poliinsaturados, se lleva a cabo en un autoclave. La temperatura varía preferiblemente de 120 a 180°C y la presión preferiblemente varía de 4 a 6 MPa. En particular, bajo las condiciones mencionadas anteriormente, para maximizar el rendimiento, por ejemplo, a ciclohexeno y minimizar el rendimiento, por ejemplo, a ciclohexano, los tiempos de reacción varían preferiblemente de 40 a 80 minutos.

A continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización práctica.

Ejemplo 1-Síntesis de Ti(η^6 -benceno)(AlCl₄)₂ (P-B-1)

Se añaden 6.72 g (504 mmoles) de AlCl₃ y TiCl₄ sublimados (4.55 g, 24 mmoles) a una suspensión de aluminio en forma de polvo (3.95 g, 146 mmoles) en benceno (150 ml). La mezcla se deja a temperatura de reflujo (120°C) durante 20 horas. Luego se filtra sobre un tabique poroso y la solución obtenida se reduce subsecuentemente a aproximadamente 30 ml por evaporación del solvente al vacío. Se añaden 150 ml de n-heptano al residuo y la mezcla obtenida se coloca en un refrigerador a aproximadamente 4°C, durante 24 horas. El sólido de color púrpura precipitado se recupera por filtración rápida de la suspensión, se lava con heptano y se seca al vacío.

Tras el análisis elemental de ICP, dicho sólido demuestra tener el siguiente contenido de metal (% en peso): Ti 10.3%, Al 12.5%, mientras que el contenido de Cl, determinado mediante valoración potenciométrica, demuestra ser igual a 62.8%.

Ejemplo 2 - Síntesis de Zr(η^6 -benceno)₂(Al₃Cl₁₁) (P-B-2)

Una suspensión de aluminio en forma de polvo (5.06 g, 187.5 mmoles) en benceno (430 ml) se trató con AlCl₃ sublimado fresco (8.60 g, 64.5 mmoles) y ZrCl₄ (7.16 g, 30.74 mmoles). La mezcla se dejó a temperatura de reflujo (120°C) durante 24 horas. La suspensión se filtró luego bajo calor en un filtro G3, y la solución obtenida se redujo posteriormente a aproximadamente 100 ml por evaporación del solvente al vacío. Se añadieron 150 ml de n-heptano anhidro al residuo y la mezcla se dejó bajo agitación vigorosa durante aproximadamente 1 hora y luego se colocó en un refrigerador a aproximadamente 4°C, durante 24 horas. El sólido oscuro precipitado se recuperó por filtración rápida de la suspensión fría, se lavó con benceno y se secó al vacío, obteniendo 10.5 g.

Tras el análisis elemental de ICP, dicho sólido demostró tener el siguiente contenido de metal (% en peso): Zr 11.7%, Al 12.8%, mientras que el contenido de Cl, determinado mediante valoración potenciométrica, resultó ser igual al 55%.

El análisis UV-Vis (benceno) reveló las siguientes tres bandas: a 366 nm (débil), a 416 nm (intenso), a 492 nm (débil).

Ejemplo 3 - preparación del catalizador

Se introducen 40 ml de una solución de KOH al 10% en un matraz de 250 ml y luego se agregan rápidamente 1 ml de Zr(OPr)₄ al 70% en i-PrOH bajo agitación. La formación de ZrO₂ es prácticamente inmediata. Se deja digerir bajo agitación durante 15 minutos. Los siguientes productos se agregan rápidamente a la suspensión, en secuencia: 10 ml de una solución de FeCl₃·7H₂O al 4% en peso, se deja homogeneizar durante 15 minutos, luego 10 ml de H₂O con 60 mg de Ga₂(SO₄)₃·H₂O dispersado en el mismo, y finalmente 10 ml de una solución de ZnSO₄·H₂O al 0.6% en peso. La suspensión se deja bajo agitación vigorosa durante 15 minutos adicionales, subsecuentemente se centrifuga a 2000 revoluciones durante 10 minutos y el precipitado se recupera y se seca. El sólido se transfiere a una caja seca en una atmósfera anhidra y sin oxígeno, y luego se redispersa en benceno anhidro bajo agitación. Se añaden 10 ml de una solución del precursor P-B-1 preparado en el Ejemplo 1 y el precursor P-B-2 en benceno (100 mg + 100 mg en 10 ml) a la dispersión así obtenida y la suspensión se deja bajo agitación durante 20 horas a temperatura ambiente. La suspensión se extrae de la caja seca y se agrega agua, el sólido finalmente se centrifuga a 2000 revoluciones durante 10 minutos. El sólido se lava con éter, se centrifuga nuevamente y se seca en un horno a 100°C. El sólido se dispersa subsecuentemente en una solución acuosa de KOH al 10% y se agrega a esto una solución de RuCl₃ (10 ml al 3.2% como Ru). La suspensión se lleva entonces a una temperatura de 80°C, siempre bajo agitación, en 60 minutos, por medio de un baño de aceite regulado por termostato, y se deja a esta temperatura durante 1 hora.

La agitación y el calentamiento se interrumpen y el sólido se deja enfriar y reposar durante 18 horas. Después de este período, el líquido sobrenadante se elimina después de la centrifugación a 2000 revoluciones durante 10 minutos. El sólido se dispersa en 40 ml de H₂O y se transfiere a un autoclave de 250 ml recubierto con PTFE. El reactor se presuriza con 40 atmósferas de H₂ y se lleva a una temperatura de 150°C en una hora bajo agitación (5000 revoluciones por minuto), obteniendo una presión final de 50 atmósferas. El sistema se deja bajo estas condiciones de temperatura y presión bajo agitación mecánica durante 1 hora, luego se deja enfriar lentamente y se asienta durante 18 horas. El autoclave se despresuriza y la suspensión del catalizador se transfiere a un vaso al que se añaden 40 ml de H₂O. Toda la mezcla se deja bajo agitación en aire durante 5 horas para obtener partículas pasivadas de Ru y evitar fenómenos de oxidación. El sólido finalmente se separa del líquido mediante centrifugación a 2000 revoluciones

durante 10 minutos y se seca bajo vacío con una bomba giratoria a 3 torr durante 20 horas. Se obtuvieron aproximadamente 0.9 g de catalizador con 40% de Ru de esta preparación, que se conservan en un secador.

Ejemplo 4

5 Para las pruebas de hidrogenación de benceno, se utilizó un reactor de 250 ml (autoclave), del tipo semicontinuo, hecho de Hastelloy C4, equipado con un vaso de PTFE con 4 espigones. La agitación está garantizada por una turbina de autosucción hecha de Hastelloy C4 conectada a un sistema de arrastre magnético. La regulación del termostato del reactor está asegurada por un baño de aceite equipado con un sistema de regulación de temperatura, conectado
10 directamente a una termorresistencia ubicada dentro del mismo reactor. La carga de benceno se efectúa mediante la introducción de un autoclave de carga regulado por termostato a la temperatura de reacción.

15 Se cargan en el reactor 40 ml de una solución acuosa de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al 18% y 120 mg de catalizador basado en Ru, como se preparó previamente en el ejemplo 3. El benceno se carga en el autoclave de carga y todo el sistema se purga de aire con N_2 , luego con H_2 y se presuriza a 30 bar de H_2 . La temperatura de los autoclaves se lleva entonces hasta 150°C en una hora y la presión aumenta hasta aproximadamente 40 bar, el sistema se deja bajo estas condiciones de temperatura y presión durante 1 hora antes de comenzar la reacción, para permitir una reducción en la capa de pasivación de Ru y subsecuentemente la activación del catalizador. La presión en el autoclave de reacción se lleva a 50 bar y los dos autoclaves se comunican entre sí. El benceno fluye rápidamente hacia el reactor principal y luego se establece una velocidad de agitación de 1500 revoluciones por minuto. La presión en el reactor se mantiene constante por medio de un regulador de presión.

25 La cinética de reacción es seguida por un muestreo de la fase orgánica. El muestreo se efectúa interrumpiendo la agitación y la muestra se analiza mediante cromatografía de gases.

La Figura 1 indica la tendencia de concentración frente al tiempo para reactivos y productos en la fase orgánica relacionada con el catalizador del Ejemplo 3. La Tabla 1 indica la tasa de reacción inicial (r_0), el % de selectividad inicial y el % de rendimiento.

30 La tasa de reacción inicial (r_0) es la tasa de reacción extrapolada en el tiempo 0 expresada en $10^2 \text{ mol (benceno) L}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$.

La selectividad inicial es la selectividad en moles de ciclohexeno con respecto al % de moles convertidos extrapolados en el tiempo 0.

35 El rendimiento se refiere a los moles de ciclohexeno con respecto al % de moles total.

Ejemplo 5

40 Se realiza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, utilizando una solución que contenga solo el precursor P-B-1 obtenido en el Ejemplo 1 (100 mg de P-B-1 en 10 ml de benceno). La Tabla 1 indica la tasa inicial r_0 , el % de selectividad inicial y el % de rendimiento.

Ejemplo 6

45 Se realiza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, utilizando una solución que contenga solo el precursor P-B-2 obtenido en el Ejemplo 2 (100 mg de P-B-2 en 10 ml de benceno). La Tabla 1 indica la tasa inicial r_0 , el % de selectividad inicial y el % de rendimiento.

Ejemplo 7

50 Se realiza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, cambiando la composición de la solución que contiene los precursores de los promotores (B): P-B-1 50 mg, P-B-2 100 mg benceno 10 ml. La Tabla 1 indica la tasa inicial r_0 , el % de selectividad inicial y el % de rendimiento.

Ejemplo 8

55 Se realiza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, cambiando la composición de la solución que contiene los precursores de los promotores (B): P-B-1 100 mg, P-B-2 50 mg benceno 10 ml. La Tabla 1 indica la tasa inicial r_0 , el % de selectividad inicial y el % de rendimiento.

Ejemplo 9

65 Se realiza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, cambiando la composición de la solución que contiene los precursores de los promotores (B): P-B-1 100 mg, P-B-2 200 mg benceno 10 ml. La Tabla 1 indica la tasa inicial r_0 , el % de selectividad inicial y el % de rendimiento.

Ejemplo 10

5 Se realiza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, cambiando la composición de la solución que contiene los precursores de los promotores (B): P-B-1 200 mg, P-B-2 100 mg benceno 10 ml. La Tabla 1 indica la tasa inicial r_0 , el % de selectividad inicial y el % de rendimiento.

Ejemplo 11

10 Se realiza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, cambiando la composición de la solución que contiene los precursores de los promotores (B): P-B-1 50 mg, P-B-2 100 mg benceno 10 ml. La Tabla 1 indica la tasa inicial r_0 , el % de selectividad inicial y el % de rendimiento.

Ejemplo 12

15 Se realiza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4, sin usar promotores organometálicos.

20 La Tabla 1 a continuación indica los resultados de la actividad y selectividad de los catalizadores basados en Ru de la presente invención en la hidrogenación de benceno a ciclohexeno. Condiciones de reacción:

T = 150°C, P = 50 bar, benceno 40 ml, 40 ml de una solución de ZnSO₄ 0.6 mol L⁻¹, catalizador 120 mg.

25 En la Tabla 1, los catalizadores están representados por los componentes relativos y por medio de los precursores P-B-1 y P-B-2 utilizados, incluso si en el catalizador, dichos precursores han generado los promotores correspondientes:

Tabla 1

Ej.	Catalizador	P-B-1	P-B-2	Tasa inicial r_0	% de selectividad inicial	% de rendimiento
4	Ru/ZrO ₂ /Fe/Ga/Zn/(P-B-1)/(P-B-2)	100	100	11	86	55
5	Ru/ZrO ₂ /Fe/Ga/Zn/(P-B-1)	100	0	6.8	82	50
6	Ru/ZrO ₂ /Fe/Ga/Zn/(P-B-2)	0	100	7.6	84	52
7	Ru/ZrO ₂ /Fe/Ga/Zn/(P-B-1)/0,5(P-B-2)	100	50	8.7	82	51
8	Ru/ZrO ₂ /Fe/Ga/Zn/(P-B-1)/2(P-B-2)	100	200	9.8	82	52
9	Ru/ZrO ₂ /Fe/Ga/Zn/0,5(P-B-1)/(P-B-2)	50	100	9.1	83	52
10	Ru/ZrO ₂ Fe/Ga/Zn/2(P-B-1)/(P-B-2)	200	100	8.9	82	49
11	Ru/ZrO ₂ /Fe/Ga/Zn	0	0	7.5	82	46

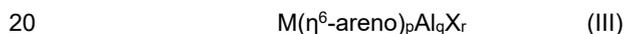
$$r_0 = 10^2 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$$

30 Como parece evidente a partir de los resultados indicados anteriormente, los catalizadores preparados usando compuestos que tienen la fórmula (III) como precursores, muestran un rendimiento mucho mayor que el que se puede obtener con los catalizadores de la técnica anterior basados en Ru, que contienen como promotores solo óxidos de metales que pertenecen a grupos IB, IIB e IIIA, en particular Ga y Zn.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador que comprende:

- 5 - un portador de zirconia (ZrO_2)
 - rutenio
 - óxido de hierro (Fe_2O_3)
 10 - al menos un promotor (A) seleccionado de los óxidos de metales de grupos IB, IIB y IIIa
 - al menos un promotor (B) que contiene V, Ti, Hf, Zr o una mezcla de los mismos, obtenido por hidrólisis de al menos un precursor P-B seleccionado de los siguientes arenos metálicos:



en donde:

- 25 - V representa vanadio,
 - Al representa aluminio,
 30 - M representa zirconio (Zr), hafnio (Hf), titanio (Ti) o mezclas de los mismos;
 - areno representa un benceno, o un benceno sustituido por 1 a 6 grupos alquilo C_1 - C_6 lineales o ramificados, o mezclas de los mismos;
 35 - X representa un átomo de halógeno, seleccionado de cloro, bromo, flúor, yodo, preferiblemente cloro;
 - R representa un grupo alquilo C_1 - C_{15} lineal o ramificado;
 - p representa un número que va desde 1 hasta 2;
 40 - q es un número que va desde 2 hasta 6, preferiblemente desde 2 hasta 3;
 - r es un número que va desde 8 hasta 20, preferiblemente desde 8 hasta 11;
 45 - p' representa un número que va desde 1 hasta 2;
 - q' es un número que va desde 2 hasta 6, preferiblemente desde 2 hasta 3;
 - r' es un número que va desde 2 hasta 20, preferiblemente desde 6 hasta 9;
 50 - s es un número que va desde 1 hasta 6, preferiblemente 2.

2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene rutenio en una cantidad que varía del 20% al 55% en peso, con respecto al peso del catalizador final, expresado como elemento metálico.

3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el óxido de hierro está en una cantidad que varía del 1% al 20% en peso, con respecto al peso del catalizador.

4. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el promotor (A) se selecciona de óxido de galio (Ga_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxido de cobre (CuO) y mezclas de los mismos.

5. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el promotor (A) está en una cantidad que varía del 1 al 20% en peso, con respecto al rutenio metálico.

6. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde Ti, Zr, Hf y V están presentes en el catalizador final en una cantidad que varía de 0.2 a 5% en peso, expresado como peso del metal, con respecto al peso del catalizador 1.

7. Un proceso para preparar catalizadores de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende;
- 5 - una fase de precipitación en una solución acuosa básica de un alcoholato de zirconio que precipita en forma de ZrO_2 finamente subdividido,
- una fase de precipitación del óxido de hierro y los óxidos promotores (A) para alimentar las sales hidrolizables correspondientes,
- 10 - una fase de adición de uno o más precursores P-B de los promotores (B), en donde el precursor del promotor (B) se selecciona de arenos metálicos que tienen la fórmula general (I), (II), (III), (IV) o mezclas de los mismos,
- una fase de adición de una sal hidrolizable de rutenio,
- 15 - tratamiento hidrotérmico de la suspensión resultante de las fases anteriores.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde, en los arenos metálicos que tienen la fórmula general (I), (II), (III), (IV), dichos arenos se seleccionan de benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, hexametilbenceno o mezclas de los mismos.
- 20 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 que comprende:
- a. añadir un alcoholato de zirconio en una solución de alcohol, preferiblemente una solución del alcohol del alcoholato correspondiente, a una solución acuosa básica, preferiblemente una solución de KOH, obteniendo un precipitado de ZrO_2 ;
- 25 b. añadir al menos una sal de hierro hidrolizable y una sal hidrolizable de un metal seleccionado de metales del grupo IB, IIB y IIIA;
- 30 c. separar el precipitado y secarlo;
- d. resuspender el sólido resultante del secado en un solvente seleccionado de benceno, tolueno y xilenos y agregar uno o más precursores P-B de promotores (B) seleccionados de metales arenos que tienen la fórmula (I), (II), (III) o (IV) en una solución del mismo solvente, a la suspensión resultante;
- 35 e. separar el sólido resultante de la etapa anterior, redispersándolo en una solución acuosa de una base, preferiblemente KOH, y agregar una sal hidrolizable de Ru;
- f. separar el sólido obtenido en el paso anterior, redispersándolo en agua y manteniéndolo en un autoclave bajo condiciones hidrotérmicas;
- 40 g. separar el sólido obtenido en la etapa (f).
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 o 9, en donde el tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo a una temperatura que varía de 120 a 180°C y una presión de hidrógeno que varía de 3 a 6 MPa.
- 45 11. Un proceso de hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos o poliinsaturados que comprende poner el compuesto aromático o poliinsaturado en contacto con hidrógeno en presencia del catalizador de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6.
- 50 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende:
- 1 cargar el catalizador de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6 en una solución acuosa que contiene un hidróxido alcalino;
- 55 2 cargar el compuesto aromático o poliinsaturado en la solución acuosa, bajo agitación;
- 3 hacer reaccionar el compuesto aromático o poliinsaturado con un flujo continuo de hidrógeno;
- 60 4 al final de la reacción, recuperar el compuesto hidrogenado selectivamente separando la mezcla de la fase orgánica a partir de la fase acuosa y la destilación de la fase orgánica.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, llevado a cabo a una temperatura que varía de 120 a 180°C y una presión que varía de 4 a 6 MPa.
- 65

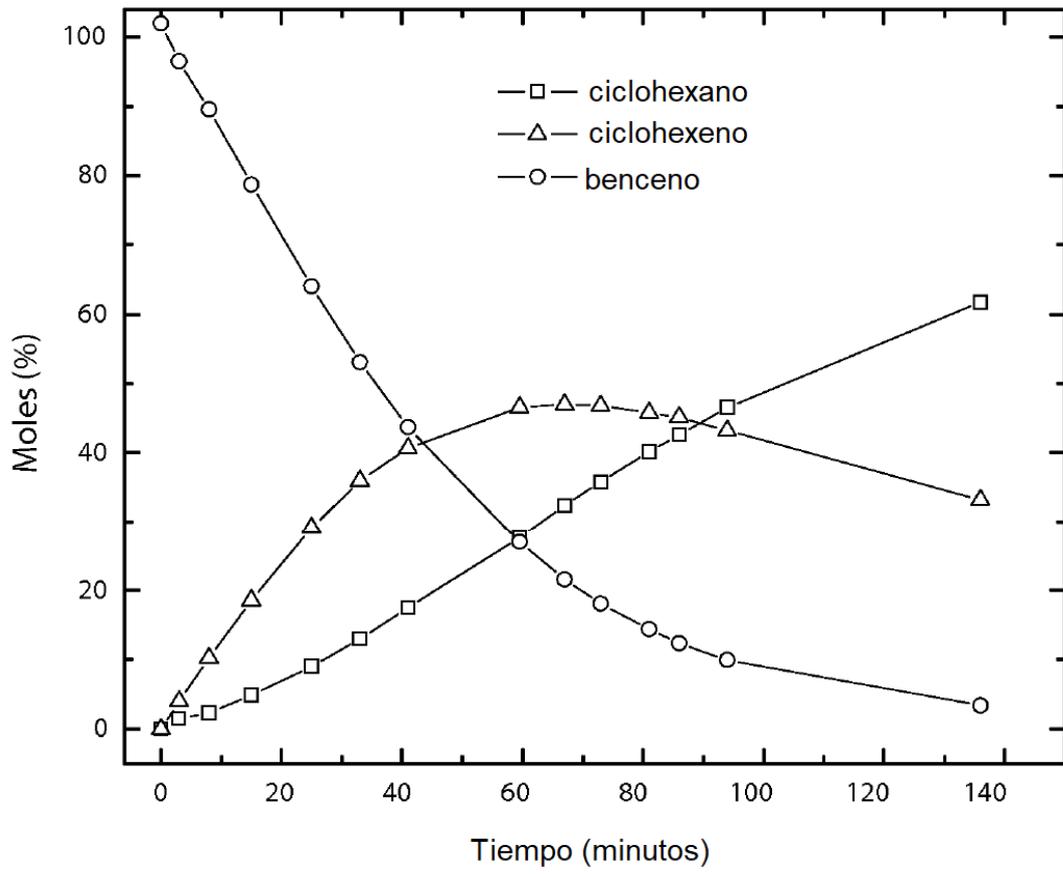


Fig. 1