



P.- 52.469  
U.S. 378034 y 457848  
"Novel Catalyst"

328386

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 25 de Junio de 1966 con el nº 328.386

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO DE HACER REACCIONAR UN COM-  
PUESTO INSATURADO CON HIDROGENO "

-----

La presente invención se refiere a un nuevo sistema catalítico que tiene utilidad en un cierto número de ambientes, tal como en hidrogenación, hidroformilación, isomerización, y celdas electroquímicas. Más en particu-

5 car, la invención se refiere a unos sistemas complejos concretos de catalizadores tipo Ziegler, y a derivados de tales sistemas, todos los cuales presentan una actividad excepcionalmente alta en los ambientes antes mencionados.

Los catalizadores heterogéneos tipo Ziegler

10 son bien conocidos en la técnica. En la Patente EE.UU.

328386



2.781.410, por ejemplo, se expone un catalizador de polimerización compuesto por un trialcohol-aluminio y cantidades de traza de níquel coloidal. A pesar de una investigación exhaustiva, hasta ahora prácticamente no se ha reconocido la utilidad potencial de estos sistemas catalíticos, para reacciones distintas de la polimerización y desplazamiento. Se ha descubierto ahora que se pueden modificar estos sistemas heterogéneos de forma tal que se obtiene un sistema catalítico complejo de propiedades notablemente nuevas.

Un objeto de la invención es proporcionar un sistema catalítico complejo que es muy activo como catalizador de hidrogenación, especialmente para olefinas, bajo condiciones suaves de temperatura y presión.

Otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador capaz de formar un electrodo muy activo en una celda electroquímica.

Estos y otros objetos se consiguen por reducción de una sal de metal de transición, o mezclas de tales sales, con un compuesto organometálico, bajo condiciones críticas que favorecen la formación de un complejo orgánico metálico entre el componente organometálico y el componente de metal de transición, en un estado de valencia inferior. El sistema producido de esta forma se puede utilizar para la hidrogenación rápida de materiales olefínicos, a bajas temperaturas y presiones. Además, eligiendo de forma adecuada los componentes del sistema catalítico, se puede obtener un sistema que se puede usar para la hidrogenación selectiva de materiales olefínicos. También se pueden seguir tratando los sistemas catalíticos, para



proporcionar un metal de transición finamente dividido. Estos metales tienen muchos usos catalíticos potenciales. Un ejemplo importante de tal uso es como electrodo/catalizador en celdas electroquímicas.

5 Las sales metálicas reducidas para formar el sistema catalítico de la invención son sales de metal de transición. Los metales elegidos de cada uno de los grupos I-B a VII-B de la tabla periódica se pueden reducir y utilizar con éxito en la invención. Por ejemplo, 10 se han empleado sales de cobre, cinc, titanio, vanadio, cromo y platino, produciendo todas ellas sistemas catalíticos activos. Las sales metálicas particularmente preferidas son aquellas de los metales nobles y de los metales del grupo VIII-B, tales como hierro, cobalto, níquel 15 y platino.

La elección del componente aniónico de la sal de metal de transición no es crítica, y se pueden emplear componentes tanto orgánicos como inorgánicos. Son ejemplos de radicales inorgánicos que se pueden emplear 20 los cloruros, bromuros,  $\text{SiF}_6^-$ . Sin embargo, los radicales orgánicos tales como acetatos y naftenatos son los componentes preferidos de las sales metálicas, debido a sus excelentes características de solubilidad y secado. Un componente orgánico particularmente preferido es el quelato, 25 por ejemplo el acetilacetonato, debido a su excelente solubilidad y fácil disponibilidad. Desde luego, se pueden emplear otros quelatos, tal como, por ejemplo, derivados de dimetilglioxima.

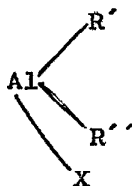
La elección de un agente reductor es una característica crítica de la invención, ya que puede tener un 30

328386



efecto importante sobre la actividad del sistema catalítico soluble. Se pueden emplear como agentes reductores tanto compuestos de organo-aluminio como de organo-magnesio.

Los agentes reductores preferidos son los compuestos de organo-aluminio de fórmula general:



10 donde X es un haluro, hidrógeno, grupo  $-\text{OR}'''$ , grupo  $-\text{SR}'''$ , o grupo  $\text{NR}_2'''$ , y  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  y  $\text{R}'''$  pueden ser iguales o diferentes, y son alcoholos, por ejemplo etilo y butilo; cicloalcoholos, por ejemplo ciclohexilo y ciclopentadienilo; aromáticos, por ejemplo fenilo y naftilo; o alcoholarilos, por  
 15 ejemplo bencilo. En general, se puede emplear cualquier grupo R que tenga de 1 a 20 átomos de carbono. Los compuestos de organo-aluminio particularmente preferidos tienen la fórmula general  $\text{AlR}'\text{R}''\text{R}'''$ ,  $\text{R}'\text{R}''\text{AlOR}'''$  o  $\text{AlR}'\text{R}''\text{H}$ . Son  
 20 ejemplos típicos de estos últimos compuestos el  $\text{Al}-(\text{iso-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-AlO}-(\text{n-C}_4\text{H}_9)$  y  $\text{Al}-(\text{iso-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ .

La relación entre sal de metal de transición y compuesto de organo-aluminio es una característica crítica de la invención. Para obtener el sistema catalítico ho  
 25 mogéneo muy activo de la invención, es esencial que la relación molar entre aluminio y metal de transición esté comprendida entre 1/1 y 15/1, y preferiblemente entre 1/1 y 10/1. En comparación, en la técnica anterior, por ejemplo en la Patente EE.UU. 2.781.410, se describen catalizadores  
 30 de polimerización usuales, tipo Ziegler, en los que solo

328386



se usan cantidades de traza de metal de transición, y que tienen relaciones molares tan grandes como 5000/1. Aunque no se dispone de una explicación suficiente, los datos experimentales indican que las relaciones entre aluminio y metal de transición mayores de 10/1 tienden a envenenar la actividad del catalizador. Sin embargo, en algunos casos puede ser posible eliminar este efecto de envenenamiento, por adición de materiales adecuados, tal como un ácido de Lewis, base de Lewis u oxígeno. Sin embargo, unas cantidades limitadas de envenenamiento representan una técnica útil para reacciones de hidrogenación muy selectiva. Así, para ciertas aplicaciones, tal como saturación de una cadena lateral de un compuesto cíclico insaturado, sin saturación del núcleo cíclico, o en la separación de impurezas acetilénicas de compuestos olefínicos, se pueden emplear con éxito relaciones molares entre metal de transición y aluminio comprendidas entre 10/1 y 20/1, preferiblemente entre 10/1 y 15/1.

Las proporciones adecuadas de sal de metal de transición y compuesto de organo-aluminio se mezclan en un disolvente, para obtener el sistema catalítico homogéneo de la invención. En la mayoría de los casos no son críticas las condiciones de preparación, y basta con las condiciones ambiente de temperatura y presión. Sin embargo, se pueden efectuar reducciones a temperaturas comprendidas entre -10 y +100°C. Bajo circunstancias en que el compuesto de metal de transición no se disuelva instantáneamente en el disolvente, la reducción se puede acelerar, sin efecto perjudicial, empleando temperaturas de la parte superior del anterior intervalo. El disolvente empleado en el sis.

328386



tema catalítico puede ser un hidrocarburo líquido o un compuesto polar, tal como una base de Lewis. Bajo ciertas condiciones, el disolvente puede ser también un ácido de Lewis débil, tal como alcohol terc-butílico o un hidrocarburo que contenga oxígeno o nitrógeno. Son disolventes hidrocarbonados preferidos los alifáticos  $C_5$  a  $C_{20}$ , tal como pentano y heptano, y los aromáticos  $C_6$  a  $C_{12}$ , tal como benceno. Se debe observar que el benceno solo se puede emplear como disolvente cuando las condiciones de la reacción posterior, empleando el sistema catalítico, son tales que no sea hidrogenado. Los compuestos polares preferidos son éteres, tal como éter dietílico, p-dioxano, dimetoxietano, diglima y aminas terciarias tales como trietilamina y n-metilmorfolina. Otra característica de la invención es que los disolventes polares antes descritos, particularmente los éteres pueden funcionar realmente como promotores, que sirven para producir una forma más activa del catalizador. Así, por ejemplo, cuando se añade p-dioxano a triisobutil-aluminio, se forma un eterato complejo que, cuando se emplea para reducir un quelato de cobalto, produce una especie muy activa del catalizador. Además, los éteres son excelentes disolventes, ya que presentan una tendencia a retardar el efecto de envenenamiento de las proporciones excesivas de compuesto de organoaluminio, y por tanto permiten el uso de relaciones molares Al/metal mayores que las antes mencionadas en esta Memoria descriptiva.

El sistema catalítico antes descrito se puede utilizar como una especie muy activa de catalizador de hidrogenación. Se ha descubierto que estos sistemas tie-

328386

5 AGO



nen actividad superior cuando se comparan con los catali-  
zadores metálicos Raney empleados comercialmente, y presen-  
tan actividad a temperaturas desusadamente más bajas que  
las que se emplean corrientemente en los procedimientos de  
5 hidrogenación. Con este sistema catalítico se puede redu-  
cir una amplia variedad de compuestos insaturados. Así,  
el sistema catalítico de la invención se puede emplear con  
éxito para reducir compuestos que contienen insaturación  
carbono-carbono, insaturación carbono-nitrógeno e insatu-  
10 ración carbono-oxígeno. Las alimentaciones insaturadas  
carbono-carbono pueden ser no sustituidas, o pueden estar  
sustituidas con grupos funcionales adicionales, e incluir  
compuestos olefínicos tales como mono-, di- y triolefinas  
acíclicas y cíclicas  $C_2$  a  $C_{30}$ , compuestos acetilénicos  $C_2$   
15 a  $C_{30}$  y compuestos aromáticos  $C_6$  a  $C_{30}$ . Entre los ejem-  
plos típicos de compuestos insaturados carbono-carbono es-  
tán el buteno, octeno, ciclohexeno, ciclododecatrieno, nor-  
bornileno, acetileno, octino-4, hexino-3, fenilacetileno,  
benceno, tolueno, xileno, naftaleno y antraceno. Entre  
20 los compuestos insaturados carbono-nitrógeno se incluyen  
nitrilos, iminas, y compuestos que contienen nitrógeno he-  
terocíclico. Son ejemplos típicos de estos compuestos que  
contienen nitrógeno el benzonitrilo, benzalimina y quino-  
leína. En el procedimiento de hidrogenación de la inven-  
25 ción se pueden emplear también compuestos insaturados car-  
bono-oxígeno, entre los que se incluyen aldehidos, cetonas  
y ésteres.

Las condiciones de hidrogenación pueden va-  
riar entre límites amplios, según el material de alimenta-  
30 ción concreto que se emplee. Por tanto la hidrogenación de

328386



materiales olefinicamente insaturados terndra lugar rápida  
mente a temperaturas comprendidas entre -20 y +150°C, y  
preferiblemente entre 0 y 50°C, y a presiones comprendidas  
entre la presión atmosférica y 141 kg/cm<sup>2</sup> manom. de hidró  
5 geno, preferiblemente de 7 a 70 kg/cm<sup>2</sup> manom. Cuando se  
emplean materiales de alimentación de reducción más difí  
cil, tal como nitrilos y aromáticos, la velocidad de reac  
ción es forzada por las mayores temperaturas y presiones,  
y se pueden emplear temperaturas de hasta aproximadamente  
10 200°C, y presiones de hasta 211 kg/cm<sup>2</sup>.

La duración de la reacción de hidrogenación  
no es crítica, y se pueden emplear tiempos de reacción com  
prendidos entre 15 min y 10 horas. Análogamente, la con  
centración de catalizador puede variar entre amplios lími  
15 tes, bastando pequeñas cantidades para efectuar conversio  
nes sustanciales del material de alimentación. General  
mente se puede emplear de 0,001 a 1%, preferiblemente de  
0,01 a 0,1% del metal de transición, basado en la alimen  
tación a la reacción.

20 En otra realización de la presente invención,  
se ha descubierto que ciertos de los sistemas catalíticos  
antes descritos presentan la capacidad de hidrogenar selec  
tivamente ciertos tipos de insaturación, con preferencia  
respecto a los otros tipos. Por ejemplo, los compuestos  
25 acetilénicos que están presentes en cantidades de trazas  
solamente, se pueden saturar selectivamente respecto de la  
olefina, sin saturar ninguna olefina presente en un siste  
ma que contenga mezclas de estos materiales. Además, los  
enlaces olefinicos terminales se pueden reducir selectiva  
30 mente, con preferencia respecto a las estructuras olefini-

328386



cas de enlace interno. Esta reducción selectiva tendrá lugar aún cuando ambos tipos de enlaces estén presentes en la misma estructura molecular.

Los materiales de alimentación a la reacción de hidrogenación selectiva pueden ser sustancialmente los mismos que se han descrito antes en relación con la reacción general de hidrogenación. Sin embargo, las hidrogenaciones selectivas estarán regidas por la actividad del catalizador. Por tanto, las reacciones selectivas se efectuarán a menores temperaturas y presiones, y con menores cantidades de catalizador activo. Además, por elección adecuada de los componentes catalíticos, se pueden preparar sistemas de actividad menor que la media. Estas formas menos activas de catalizador presentan una propensión aún mayor para la hidrogenación selectiva. La reducción de vinilciclohexeno a etilciclohexeno, y de ciclopentadieno a ciclopenteno, son ejemplos típicos de hidrogenaciones selectivas que se pueden hacer con los catalizadores de la invención. En todavía otra realización de la invención, se ha descubierto que, por tratamiento adecuado del sistema catalítico complejo antes descrito, se puede obtener el propio metal de transición, en forma tan finamente dividida que el metal está en estado amorfo, más que cristalino. Este resultado es sorprendente, desde luego, ya que los polvos metálicos comerciales son generalmente cristalinos, o contienen al menos una porción grande de material cristalino. Además, la mayoría de los polvos metálicos comerciales son mayores de 0,1 micra, mientras que los metales finamente divididos de la invención son mucho más pequeños, y en algunos casos no se pueden medir con exactitud, debido a su

328386



diminuto tamaño.

Los metales finamente divididos de la inven  
ción se obtienen por hidrólisis del sistema catalítico com  
plejo, que comprende una sal de metal de transición y un  
5 agente reductor de organo-aluminio, que se ha descrito an  
tes en esta Memoria. La hidrólisis se efectúa por adición  
de un ácido diluido o de una base diluida, al sistema ca-  
talítico complejo. La elección del ácido o base acuosos  
concretos no es crítica, y se puede emplear cualquier ma-  
10 terial usual. La concentración del medio de hidrólisis  
debe estar comprendida entre 2 y 20% en peso, y preferibleme  
nte entre 5 y 10% en peso. Una característica crítica  
de la hidrólisis del sistema soluble, para producir el me  
tal puro, es la elección de medios hidrolizantes ácidos o  
15 básicos. Esta elección está regida por el metal de tran-  
sición concreto que esté presente en el sistema complejo.  
Las personas versadas en la materia se darán cuenta de que  
ciertos metales de transición son solubles en ácido, y en  
tales casos emplearán un agente hidrolizante básico. En  
20 otros casos se empleará necesariamente una hidrólisis áci  
da, debido a la disolución del metal de transición en so-  
luciones básicas.

El método antes descrito para obtener meta-  
les finamente divididos se puede destinar igualmente a la  
25 producción de aleaciones metálicas finamente divididas.  
Así, se pueden hidrolizar sistemas catalíticos complejos  
que comprendan dos o más sales de metal de transición y  
un agente reductor de organo-aluminio, produciendo así un  
precipitado que es una aleación de los metales de transi-  
30 ción libres. Por tanto, mediante el presente procedimiento



to se pueden obtener aleaciones de metales nobles, tales como platino, paladio, iridio, rodio, rutenio y osmio, o aleaciones compuestas por un metal noble y algún otro metal de transición, tal como hierro, cobalto, níquel, molibdeno, cromo, manganeso, wolframio, titanio, renio, cinc, cobre, cadmio y vanadio. Aunque no se dispone de explicación teórica suficiente, se ha hallado ahora que la hidrólisis de un sistema catalítico complejo que contiene metales solubles tanto en ácido como en base, produce la producción de aleaciones. Por ejemplo, se producirá una aleación de platino-renio por hidrólisis ácida, aunque se sabe que el renio es soluble en ácido. Se cree que el renio es adsorbido químicamente por el platino, de forma que evita su disolución. Sin embargo, se desconoce el mecanismo real.

En una realización alternativa de la invención, la hidrólisis se puede efectuar utilizando exceso de agua, alcohol u otro dador de hidrógeno ácido, tal como una amina secundaria. Este método difiere de la hidrólisis ácida o básica antes discutida, puesto que el medio hidrolizante no posee la fuerza suficiente para disolver el aluminio presente en el sistema complejo. La falta de capacidad para disolver el aluminio produce la precipitación de un gel de hidróxido de aluminio, que rodea a las partículas precipitadas de metal de transición o de aleación, evitando así la aglomeración de estas diminutas partículas metálicas amorfas. En una serie de operaciones posteriores, el precipitado se puede filtrar de la solución y aplicar a la superficie de un soporte de catalizador, tal como alúmina, sílice o carbono. Por posterior

328386.



calcinación se forman tanto el gel de alúmina como los óxidos de metal de transición. Luego se puede reducir a metal el óxido de metal de transición, por reducción en atmósfera hidrogenante. Así, el método global produce un catalizador soportado que tiene un metal o aleación metálica, muy dispersada, depositada sobre su superficie. Tal catalizador es muy activo para amplia variedad de operaciones, por ejemplo craqueo con vapor de agua a baja temperatura, comprendida entre 400 y 600°C, para producir gas de ciudad.

Otra característica de la invención es que los inigualados metales y aleaciones metálicas finamente divididos que se producen, como se ha descrito antes, se pueden emplear como catalizadores en celdas electroquímicas. Los electrodos adecuados para su uso en estas celdas han variado considerablemente, tanto respecto a diseño como a composición. Aunque se puede usar solo una estructura metálica única, por ejemplo una hoja o malla de platino, o una estructura adecuada de carbono poroso, tales electrodos comprenden corrientemente una estructura de base conductora y un catalizador, química y/o físicamente unido a las superficies de la base. Entre tales electrodos se incluyen aquellos en los que las estructuras de base de los electrodos son porosas, no porosas, metálicas o no metálicas.

El catalizador se puede depositar sobre el electrodo por cualquiera de los métodos convenientes conocidos en la técnica. Entre los métodos típicos se incluye el revestir el miembro de base del electrodo con un disolvente orgánico que contiene el metal libre, y evaporar lue



go el disolvente, y también la aplicación de un aglutinan-  
te orgánico que contiene el metal libre, a la superficie  
de la base del electrodo. Un método preferido para apli-  
car el catalizador de la presente invención a un electrodo  
5 es mediante presión mecánica. De esta forma, el cataliza-  
dor se comprime sobre el electrodo, en ausencia de disol-  
ventes o aglutinantes.

Las celdas electroquímicas en las que se em-  
plean los electrodos antes descritos son bien conocidas en  
10 la técnica (véase, por ejemplo, la Patente EE.UU 2.584.463).  
Estas celdas pueden actuar como celdas electrolíticas, o  
como celdas de combustible. El término "celda de combus-  
tible" se usa, aquí y en la técnica, para indicar un dis-  
positivo, sistema o aparato en el que la energía química  
15 de un combustible fluido, tal como hidrógeno, monóxido de  
carbono o un compuesto orgánico que contenga hidrógeno en  
su estructura molecular, es convertida electroquímicamente  
en energía eléctrica, en un electrodo que no se consume, o  
inerte. La verdadera celda de combustible se adapta para  
20 funcionamiento continuo, y se le suministra tanto combus-  
tible como un oxidante, procedentes de fuentes exteriores  
a la celda propiamente dicha. En tales celdas se incluyen  
al menos dos electrodos que no se consumen, o inertes, que  
funcionan como ánodo y cátodo, respectivamente, los cua-  
25 les están separados por un electrolito que proporciona con-  
ducción iónica entre ellos; medios de conducción para la  
conexión eléctrica entre ánodo y cátodo, exteriormente res-  
pecto al electrolito; medios para admitir un combustible  
fluido para doble contacto con el ánodo y el electrolito;  
30 y medios para admitir un oxidante, para doble contacto con

328386



el cátodo y el electrolito. Cuando se necesite o se de-  
see, el compartimiento del electrolito se divide en un  
compartimiento de anolito y un compartimiento de catolito,  
mediante una membrana de partición o intercambio de iones,  
5 permeable a los iones, o una pluralidad de tales membranas.  
Así, en cada una de tales celdas se oxida un combustible  
en el ánodo, y se reduce un oxidante en el cátodo, al re-  
cibir electrones procedentes de tal cátodo.

La invención se entenderá más por referencia  
10 a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Se pesaron aproximadamente 100 a 120 mg de  
acetilacetatos de hierro, cobalto y níquel, y se carga-  
ron en un recipiente de reacción. Luego se redujeron las  
15 sales respectivas (como se indica en la tabla) con una so-  
lución que contenía 2 ml de triisobutil-aluminio en 10 ml  
de heptano, o 3 ml de n-butoxi-aluminio-diétilo en 10 ml  
de heptano. Las reducciones tienen lugar instantáneamente,  
y se obtiene una solución homogénea. En algunos casos se  
20 observa un precipitado, que se disuelve por dilución. Se  
añadieron al sistema catalítico 100 ml de una solución al  
8% de ciclohexeno en heptano, y la mezcla se hidrogenó a  
temperatura constante de 22°C y presión constante de 7 kg/  
cm<sup>2</sup> manom., con agitación. De cuando en cuando se tomaron  
25 muestras, que se analizaron por cromatografía de gases.

También se efectuaron hidrogenaciones simi-  
lares utilizando iguales alimentación, disolvente, tempe-  
ratura y presión, y un catalizador de níquel Raney. Los  
resultados se tabulan a continuación:

328386



T A B L A I

	Catalizador	Agente Reductor	Disolvente	Tiempo para conversión del 50%
5	76 mg de níquel Raney	--	n-heptano	115 min.
	17 mg de Fe	$Al(i-C_4H_9)_3$	"	57 "
	25 mg de Co	$Al(i-C_4H_9)_3$	"	37 "
	26 mg de Ni	$Al(C_2H_5)_2O(n-C_4H_9)$	"	38 "

Los datos tabulados indican la mucho mayor  
 10 velocidad de hidrogenación de los catalizadores reducidos, en comparación con la del níquel Raney usual, bajo condiciones comparables.

EJEMPLO 2

15 En un método similar al del Ejemplo 1, se redujeron varias sales y quelatos de metal de transición, y se seleccionaron por actividad de hidrogenación. Los catalizadores se prepararon tratando aproximadamente 0,4 milimoles (mmoles) del compuesto de metal de transición  
 20 con 4 mmoles del agente reductor de organo-aluminio, en un disolvente de heptano. Se utilizaron condiciones de hidrogenación y alimentaciones similares a las empleadas en el Ejemplo 1. Los resultados se tabulan a continuación:

T A B L A II

	Metal de transición del catalizador	Agente reductor	Disolvente	Tiempo para conversión del 50%
25	Pt	$Al(i-C_9H_9)_3$	Heptano	29 min.
	Cr	"	"	109 min.
30	V	"	"	112 min.

328386



Se puede ver fácilmente que los resultados indicados muestran una actividad superior, cuando se comparan con el catalizador de níquel Eaney usual indicado en la Tabla 1. Además, se efectuaron experimentos similares con sistemas catalíticos complejos de titanio, manganeso, cobre y cinc, y se observó actividad, aunque en menor grado que la tabulada antes.

### EJEMPLO 3

Siguiendo los métodos indicados en los Ejemplos 1 y 2, se efectuaron varios experimentos para determinar la utilidad de otros agentes reductores y disolventes, en sistemas catalíticos complejos. Los resultados se tabulan a continuación:

T A B L A III

Metal de transición	Agente reductor	Disolvente	Tiempo para conversión del 50%
Co	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	Heptano	34 min.
Co	"	Dimetoxietano	38 min.
Co	"	Trietilamina	40 min.
Co	"	Benceno	30 min.
Co	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Heptano	31 min.
Co	$\text{HAL}(\text{i-C}_9\text{H}_{19})_2$	Heptano	33 min.

Los datos indican que en el sistema catalítico complejo de la invención se puede usar una amplia variedad de disolventes y agentes reductores.

### EJEMPLO 4

Se redujeron 106,5 g de acetilacetonato de cobalto II, a temperatura ambiente, con 1,6 g de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2-$



-Al-O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, en 10 ml de decano. Luego se añadieron 54 g de ciclododecatrieno-cis-trans-trans, y 20 ml de decano, bajo nitrógeno. La mezcla de reacción se cargó en un autoclave y se hidrogenó a 70 kg/cm<sup>2</sup> de H<sub>2</sub> y 55°C. Después de 44 min se tomó una muestra, que se analizó. Mostró que había tenido lugar una conversión del 100% a ciclododecano.

En un experimento similar, se redujeron 0,05 mmoles de acetilacetonato de cobalto II con 2 mmoles de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, en benceno. El catalizador se usó para la hidrogenación de 100 mmoles de ciclohexeno a 20°C y 3,5 kg/cm<sup>2</sup> de H<sub>2</sub>. Al cabo de 2 horas se había formado 18,4% de ciclohexano.

En otro experimento similar, se redujeron 0,05 mmoles de acetilacetonato de cobalto II, con 2 mmoles de acetilacetonato de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al, en benceno. El catalizador se usó para la hidrogenación de 100 mmoles de ciclohexeno a 20°C y 3,5 kg/cm<sup>2</sup> de H<sub>2</sub>. Al cabo de 2 horas se había formado 7,1% de ciclohexano.

Los experimentos anteriores indican claramente que los agentes reductores que tienen la fórmula general R'R"AlOR''' se pueden emplear en el procedimiento de la invención.

#### EJEMPLO 5

Se prepararon catalizadores de cobalto solubles, por reacción de tri-isobutil-aluminio con una solución de acetilacetonato de cobalto II en benceno. De esta forma se prepararon varios catalizadores con relación Al/Co igual a 4/1, 6/1, 8/1 y 10/1. Se preparó otro catalizador por reducción del quelato de cobalto con el etera

328386



to tri-isobutil-aluminio-p-dioxano, usando una relación p-dioxano/Al/Co igual a 10/8/1. Estos catalizadores se usaron en la hidrogenación de ciclohexeno a presión constante de 3,5 kg/cm<sup>2</sup> y temperatura constante de 20°C. Para cada experiencia se tomaron 100 mmoles de ciclohexeno y 0,1 mmoles de cobalto, usando aproximadamente 90 ml de benceno como disolvente. Los resultados se indican en la Tabla siguiente:

10 COMPARACION DE CATALIZADORES PREPARADOS CON Y SIN PRESENCIA DE UNA BASE DE LEWIS

Base de Lewis	Al(i-C <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :Co-II	Tiempo de mitad de vida para la hidrogenación de ciclohexeno (min)
Eter (p-dioxano)	8 : 1	12
15 -	10 : 1	99
-	8 : 1	47
-	6 : 1	15
-	4 : 1	muy lento

20 Los resultados indican la mayor actividad catalítica que se puede obtener cuando se emplea en el sistema catalítico un disolvente polar tal como un éter, y se forma un eterato complejo con el compuesto de organo-aluminio.

25 EJEMPLO 6

Se redujeron 110 mg de acetilacetato de cobalto con 1,6 g de trietil-aluminio. La relación molar Al/Co fué de aproximadamente 35/1. Se añadió al sistema catalítico una solución de ciclohexeno, y la mezcla se hidrogenó a temperatura constante de 22°C y presión constante de 7 kg/cm<sup>2</sup> manom. El análisis del producto final indicó



que no hubo conversión de ciclohexeno a ciclohexano. Se obtuvieron resultados similares utilizando otros compuestos de trialcohol-aluminio como agentes reductores, y monocloruros de organo-aluminio.

5 Los resultados indican que las composiciones catalíticas de polimerización, tipo Ziegler, preferidas y usuales, no presentan actividad de hidrogenación eficaz, debido a la naturaleza crítica de la relación Al/metal de transición.

10 EJEMPLO 7

Se hidrogenaron 54 g de ciclododecatrieno, a 50°C y presión constante de hidrógeno, igual a 70 kg/cm<sup>2</sup>. El catalizador se preparó de la siguiente forma: se redujeron 143 mg de acetilacetato férrico con 2 ml de tri-  
 15 isobutil-aluminio, en 10 ml de pentano. La reducción tiene lugar inmediatamente, produciendo un producto homogéneo oscuro, al que se añade el ciclododecatrieno, introduciendo hidrógeno a presión. La reacción empieza inmediatamente, lo que se observa por la elevación de la temperatura. Se toman muestras a intervalos, y se analizan por  
 20 cromatografía de gases.

T A B L A IV

		% en peso			
	Tiempo, min	CDA*	CDE**	CDDE***	CDT****
25	29	47.9	44.3	7.1	0.7
	44	78.9	21.0	0.6	--
	91	100	--	--	--

\* Ciclododecano

\*\* Ciclododeceno

30 \*\*\* Ciclododecadieno

\*\*\*\* Ciclododecatrieno

328386



Este ejemplo indica que los materiales poli-olefínicos se pueden hidrogenar con éxito según la invención.

EJEMPLO 8

5 El catalizador se preparó por adición de 3,7 mmoles de tri-isobutil-aluminio, en 146 mmoles de p-dioxano, a una solución de 1 mmol de acetilacetato de cobalto II en 58 mmoles de p-dioxano. Después de envejecer el catalizador durante la noche, se añadieron 225 mmoles de  
10 benceno y se cargó la mezcla en un autoclave. La hidrogenación se efectuó a 50°C y presión constante de hidrógeno, igual a 85 kg/cm<sup>2</sup>. El producto de reacción se agitó continuamente a 1000 rpm. Después de 420 min se analizó una muestra, que indicó que se había hidrogenado el 82% del  
15 benceno. El ejemplo indica que por el procedimiento de la presente invención se pueden hidrogenar aromáticos.

EJEMPLO 9

Se redujeron 250 mg de acetilacetato de cobalto con 2 ml de triisobutil-aluminio, produciendo una  
20 solución homogénea. Al catalizador así obtenido se añadieron 40 g de benzonitrilo, y se efectuó la hidrogenación a 7 kg/cm<sup>2</sup> de H<sub>2</sub> y 150°C. Al cabo de 6 horas, todo el nitrilo se había convertido en la amina correspondiente. Este  
Ejemplo indica que los enlaces insaturados nitrógeno-carbo  
25 no se pueden reducir con los catalizadores de la invención.

EJEMPLO 10

Se preparó un catalizador soluble de cobalto, haciendo reaccionar una solución de 0,4 mmoles de acetilacetato de cobalto II, en benceno, con una solución bencé  
30 nica que contenía 4,0 mmoles de tri-isobutil-aluminio y



5,0 mmoles de p-dioxano. Después se añadieron al catalizador 10,9 g de quinoleína, y luego se diluyó hasta 50 ml con p-xileno. La mezcla soluble se cargó en un autoclave, y se hidrogenó a 90-100°C, con presión de hidrógeno igual a 70 kg/cm<sup>2</sup>, durante 4 horas. Después de este tiempo se analizó una muestra: consistía en 11,3% de quinoleína, 78,5% de 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoleína, 8,9% de 5, 6, 7, 8-tetrahydroquinoleína y 1,5% de decahydroquinoleína.

#### EJEMPLO 11

10 Se preparó un catalizador soluble de cobalto que contenía 0,43 mmoles de cobalto y 4 mmoles de tri-isobutil-aluminio en heptano. Se añadieron a este catalizador 84 mmoles de quinoleína y 9 mmoles de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. El producto se hidrogenó con 70 kg/cm<sup>2</sup> de presión de hidrógeno y 150°C, durante 4 horas. Después de este tiempo, una muestra mostró un 17% de 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoleína. Aunque la reactividad del catalizador ha disminuído, por influencia del compuesto de azufre, no se anuló la actividad de hidrogenación. Este ejemplo indica que por el procedimiento de la invención se pueden reducir compuestos insaturados que contienen nitrógeno heterocíclico.

#### EJEMPLO 12

25 Se redujeron 105 mg de acetilacetato de níquel, a -62°C. con una solución de 3 ml de tri-isobutil-aluminio en 50 ml de pentano. Luego se añadieron 44 g de ciclopentadieno monómero, y se efectuó la hidrogenación a -62°C y con 70 kg/cm<sup>2</sup> de presión de hidrógeno. De cuando en cuando se sacaron muestras, para evaluar el avance de la hidrogenación. En la siguiente Tabla se ilustra la hidrogenación selectiva conseguida con el sistema catalítico

30

328386

5 AGU



complejo:

T A B L A 5

	<u>% de ciclopentadieno</u>	<u>% de ciclo-penteno</u>	<u>% de ciclo-pentano</u>	<u>Tiempo (min)</u>
5	63,7	32,2	2,1	45
	31,4	64,8	4,0	150
	24,1	70,8	5,1	175
	2,7	87,5	9,7	260

Los resultados indican que, bajo las condiciones de reacción controlada, los sistemas catalíticos de la invención se pueden hacer eficaces para una hidrogenación muy selectiva.

EJEMPLO 13

Se hicieron reaccionar 250 mg de acetilacetato de cobalto con 4 ml de tri-isobutil-aluminio en 10 ml de pentano. Luego se añadió una solución de benzofenona (20 g) en 120 ml de éter, que se había secado con 2 ml de tri-isobutil-aluminio. La mezcla se hidrogenó a 150°C y 106 kg/cm<sup>2</sup> durante 12 horas. La elaboración de la mezcla de reacción y separación de disolventes dió un producto que consistía en 95% de difenilmetano, 1% de difeniletano, y el resto de sistemas policondensados. No se recuperó nada de material de partida. Así, se efectuó la hidrogenación del compuesto de carbonilo al hidrocarburo, lo que indica que los compuestos con insaturación carbono-oxígeno se pueden hidrogenar por el procedimiento de la invención.

EJEMPLO 14

Se reducen 103 mg de acetilacetato de cobalto II, en 6,8 g de éter dietílico, con 1,6 g de tri-



isobutil-aluminio disueltos en 5 g de heptano. A esta solución se añaden 10 g de 4-vinilciclohexeno-1 en 50 g del disolvente heptano. La hidrogenación se efectúa a 22°C, 7 kg/cm<sup>2</sup>, con agitación. Después de 10 min de hidrogenación ya no queda nada de vinilciclohexeno, y se ha producido 97% de etilciclohexeno y 3% de etilciclohexano. Así se ha demostrado la gran selectividad de este catalizador.

#### EJEMPLO 15

Se disolvieron 110 mg de acetilacetonato de cobalto II en 4,3 g de dimetoxietano, y se redujeron con 1,6 g de tri-isobutil-aluminio en 5 g de heptano. Se añadieron 0,5 g de fenilacetileno y 53 g de una solución de hexeno-1 en heptano, que contenía 6,6 g de hexeno-1. La solución se hidrogenó a 22°C y 7 kg/cm<sup>2</sup> de hidrógeno, con agitación. La primera muestra, después de 10 min, no mostró nada de fenilacetileno, mientras que solo se hidrogenaron trazas de hexeno-1, y no se isomerizó nada de hexeno-1. Este ejemplo ilustra que el nuevo sistema catalítico se puede usar ventajosamente para eliminar trazas de compuestos acetilénicos de las corrientes de alimentación que contienen hidrocarburos olefínicos.

#### EJEMPLO 16

(a) Se indica la preparación de un metal finamente dividido. Se tratan 108 mg de acetilacetonato de cobalto II, en dimetoxietano, con 800 mg de tri-isobutil-aluminio en heptano. Una vez terminada la reducción, la solución se añade lentamente a 20 ml de solución concentrada desgasificada de hidróxido sódico. Después de media hora de agitación a temperatura ambiente, el metal finamente dividido estaba flotando entre las dos capas, y se pudo re

328386



cuperar por decantación y secado. El sólido recuperado es magnético, y consiste en pequeños trozos, como agujas, de 0,1 micras de longitud y 0,02 micras de diametro. Consiste en cobalto activo, con pequeñas cantidades de aluminio.

5 (b) Se disolvieron 1,414 g de  $PtCl_4$  en diglima, y se redujeron con 13,2 g de tri-isobutil-aluminio durante 30 min. Se obtuvo un sistema soluble, de color oscuro, que se alcoholizó con metanol, seguido por hidrólisis con ácido sulfúrico diluido. Se obtuvo un sólido negro, que se analizó después de secar. No era cristalino, y era muy pirofórico. El análisis indicó 98,2% de Pt y 0,4% de Al.

#### EJEMPLO 17

15 Se trataron 751 mg de  $PtCl_4$  y 287 mg de  $Re_2O_7$  con dimetoxietano, y luego se redujeron con 2,4 g de tri-isobutil-aluminio. Después de la reducción se obtuvo una solución de color oscuro. Luego se hidrolizó esta solución de hidróxido sódico al 10%, y el sólido resultante se precipitó por centrifugación. Después de repetidos lavados con agua, se obtuvo un sólido negro que contenía una relación (molar) aproximada, entre renio y platino, igual a 1/5, y trazas de aluminio. El material es amorfo o microcristalino, en su mayor parte.

#### EJEMPLO 18

25 Se preparó un platino metálico finamente dividido, como se describe en el Ejemplo 16(b). Sin embargo, el platino sólido obtenido por hidrólisis se mantuvo húmedo, debido a su gran sensibilidad hacia el oxígeno. El platino metálico húmedo se comprimió o prensó mecánicamente sobre una malla de platino. Este procedimiento de compresión

30



es extremadamente delicado, ya que implica la protección del metal activo, así como la aplicación de una presión suficiente para provocar la adhesión del metal a la malla. Al terminar el procedimiento de compresión, la malla que  
5 contenía metal estaba lista para su uso como electrodo, sin más tratamiento. Por un método similar, el metal activo se puede comprimir sobre un soporte no metálico, tal como grafito.

#### EJEMPLO 19

10 Un polvo de catalizador de Pt-Re, finamente dividido, que se preparó por la técnica del Ejemplo 17, y un polvo de Pt preparado como en el Ejemplo 16(b), se almacenaron en H<sub>2</sub>O desmineralizada, y luego se lavaron con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido y H<sub>2</sub>O. Luego se extienden uniformemente es  
15 tos polvos sobre mallas de Pt, de 177 micras de abertura, de 4 cm<sup>2</sup> de área, en forma de suspensión húmeda. Se usaron de 10 a 15 mg/cm<sup>2</sup> de catalizador para cubrir completamente la superficie, en cada caso. Se proporcionó a las mallas de electrodo un respaldo de hoja de Pt (0,075 mm de  
20 espesor), también de 4 cm<sup>2</sup> de área, y se conectaron a un alambre de plomo Pt de 1 mm. El catalizador se unió a la estructura del electrodo en una prensa hidráulica, a 211 kg/cm<sup>2</sup> y a temperatura ambiente. Luego se usaron estos electrodos como ánodo en una celda de combustible acciona  
25 da con metanol-aire. La celda se llenó de electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,7M (preelectrolizado) y CH<sub>3</sub>OH 1,0M, y se mantuvo a 60°C. El contraelectrodo (cátodo) accionado fué una hoja de Pt brillante, de 6 cm<sup>2</sup> de área. El potencial electroquímico del ánodo se midió frente a un electrodo de re  
30 ferencia Ag/AgCl 4 n, a diferentes densidades de corrien-

328386



te, y se calculó la polarización frente a la potencial de oxidación teórica de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Los valores típicos de polarización son:

Electrodo	Polarización, en voltios, frente al $\text{CH}_3\text{OH}$ teórico, a las densidades de corriente indicadas, en $\text{ma/cm}^2$ .				
	0	1	10	50	100
Pt	0,40	0,49	0,55	0,59	0,61
Pt-Re (33% Re)	0,29	0,37	0,47	0,54	0,57

Los anteriores ejemplos se presentan simplemente para ayudar a entender la presente invención, y no se han de considerar limitativos, ya que las personas versadas en la materia idearán otras realizaciones. Por ejemplo, el sistema catalítico complejo muy activo de la presente invención se puede preparar en forma insoluble, que conservará las ventajas de actividad del sistema soluble, al tiempo que produce un sistema económicamente más atractivo. Este resultado se puede conseguir depositando una solución de un metal de transición sobre la superficie de un vehículo o soporte adecuado, y reduciendo después dicha superficie, con un compuesto de organo-aluminio, de tal forma que queda integralmente unido a la superficie del soporte de catalizador un sistema análogo al sistema soluble de la invención. Tal sistema es potencialmente atractivo para una variedad de reacciones, tal como hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, oxidación, síntesis de amoníaco, deshidratación y craqueo.

Además, los polvos metálicos finamente divididos preparados por la presente invención poseen propiedades que los hacen potencialmente atractivos en áreas de la catalisis distintas de las que se han descrito aquí. Por

328386

5 AGO



ejemplo, la naturaleza pirofórica de estos metales indica que se pueden usar para dar bajas temperaturas de ignición en las que se puede confiar, en productos propulsores sólidos o líquidos. Además, los polvos metálicos se pueden  
5 utilizar en la preparación de aleaciones reforzadas por dispersión, que tienen amplia variedad de aplicaciones en servicios a alta temperatura.

La invención se dirige también a la producción de un catalizador complejo sólido. La elección del  
10 agente reductor organo-metálico, que forma parte del sistema catalítico complejo de la invención, es una característica crítica si se ha de obtener un sistema catalítico sólido insoluble. Los compuestos organo-metálicos más adecuados para su uso en la invención son el trimetil-aluminio y dimetil-magnesio, prefiriéndose el primero. Además,  
15 los compuestos que tienen la fórmula  $Al(CH_3)_2Y$ , donde Y es un halógeno, hidrógeno, un pseudohalógeno (tal como un grupo CN), alcóxidos inferiores (tal como metóxido y etóxido) o azida, se pueden emplear también como componente organo-  
20 metálico del sistema catalítico.

Los sistemas catalíticos insolubles complejos de la invención se preparan mezclando el compuesto de metal de transición y compuesto organo metálico, como se ha descrito antes, en un disolvente, y recuperando el catalizador complejo de la solución, como precipitado sólido.  
25 do. En una realización menos preferida, se puede preparar el catalizador sólido pasando el material organo-metálico, en forma de vapor, sobre el compuesto de metal de transición.

30 La relación entre compuesto de metal de tran

328386



sición y compuesto de organo-aluminio, en la preparación ca-  
talítica antes descrita, puede variar en un intervalo ra-  
zonablemente amplio. Las relaciones adecuadas están com-  
prendidas entre 1/1 y 30/1, preferiblemente entre 2/1 y  
5 10/1 moles de aluminio por mol de metal de transición del  
sistema de reacción. Se prefiere particularmente la zona  
inferior del anterior intervalo, ya que la utilización de  
cantidades en exceso del compuesto de organo-aluminio se  
puede combinar algo con el sistema catalítico sólido, y  
10 disminuir así la actividad catalítica del sistema, a no  
ser que se siga tratando el sólido, por ejemplo por lava-  
do, para separar el exceso de material organo-metálico.

En una preparación típica de esta realiza-  
ción del catalizador de la invención, el compuesto de me-  
tal de transición, y el componente de organo-aluminio, en  
15 las proporciones adecuadas tal como se han definido antes,  
se ponen en contacto junto con de 50 a 300 ml, preferible-  
mente de 100 a 200 ml de un disolvente adecuado, y la mez-  
cla se dispersa, por ejemplo por agitación o dispersión  
20 ultrasónica, mientras se mantienen las condiciones adecua-  
das, por ejemplo condiciones ambiente, durante un periodo  
de aproximadamente 5 a 60 min, preferiblemente de 10 a 30  
min. Al terminar la reacción, la mezcla de reacción con-  
siste en un precipitado sólido, y la solución que sobrena-  
25 da. El precipitado sólido, que es uno de los nuevos sis-  
temas catalíticos de la invención, se puede recuperar de  
la solución por simple decantación, o por otros medios de  
separación física, tales como filtración o centrifugación.  
Se debe observar que ciertas especies del nuevo sistema ca-  
30 talítico de la invención, particularmente los sistemas de-

328386



rivados de sales de cobalto y hierro, tienen propiedades magnéticas que se pueden emplear ventajosamente en la preparación, por ejemplo agitación magnética, así como en la posterior separación y transporte del nuevo sistema catalítico complejo.

El sistema catalítico complejo recuperado de la solución tal como se ha descrito antes, es un material de área superficial muy grande, que se puede emplear, sin más elaboración, en amplia variedad de reacciones. Sin embargo, estos sistemas catalíticos tienen un área superficial muy grande y un tamaño de partícula muy pequeño, y, por tanto, pueden tender a aglomerarse bajo ciertas condiciones de uso. Además, muchos de estos materiales catalíticos son de naturaleza pirofórica. Por tanto, otra característica de la invención es preparar en forma diluída el sistema catalítico complejo derivado del procedimiento de reducción antes descrito. Se ha descubierto con sorpresa que la dilución del sistema complejo sólido, con sólido adicional no pirofórico, no solo reduce los peligros de la manipulación sino que también aumenta la vida del catalizador, al impedir la aglomeración. Desde luego, se ha hallado que la dilución del sistema catalítico sirve para aumentar eficazmente la actividad del catalizador. La dilución del sistema catalítico complejo de la invención se efectúa simplemente por mezclado mecánico, por ejemplo moliendo en molino de bolas, del catalizador con un soporte poroso, mientras se mantiene una atmósfera inerte, por ejemplo de argon, metano, hidrógeno y nitrógeno. Son materiales de soporte típicos, que se pueden mezclar mecánicamente con los catalizadores sólidos de la invención, la alúmina, sí-

328386



lice/alúmina, carbono activo, dióxido de titanio, dióxidos de circonio, óxido de magnesio, arcilla, y tamices moleculares sintéticos y naturales, tales como faujasitas y mor-denitas.

5                   La hidrogenación empleando el sistema catalítico complejo sólido de la invención, se puede efectuar en fase líquida o gas. Así, la hidrogenación de materiales olefínicamente insaturados tendrá lugar rápidamente a temperaturas comprendidas entre -50 y 500°C, preferiblemente entre -10 y +50°C, y presiones comprendidas entre la presión atmosférica y 70 kg/cm<sup>2</sup> manom. de hidrógeno, preferiblemente de 0 a 10,6 kg/cm<sup>2</sup> manom. La hidrogenación de materiales de alimentación aromáticos se puede efectuar rápidamente a temperatura ambiente (20°C) y presiones bajas, 10 comprendidas entre 0,7 y 10,6 kg/cm<sup>2</sup> manom. Se entenderá que cuando se hidrogenan materiales de alimentación aromáticos se puede emplear un intervalo más amplio de condiciones de reacción, tal como los descritos antes para reactivos olefínicos, pero que la utilización de condiciones 15 más severas no es crítica para que se termine con éxito la reacción, en la mayoría de los casos. Además, se entenderá que cuando se trabaje con materiales de alimentación más difícilmente reducibles, tal como nitrilos, la velocidad de reacción será reforzada por uso de mayores temperaturas y 20 presiones dentro de los intervalos antes indicados. La longitud de la reacción de hidrogenación no es crítica, y el tiempo de reacción puede variar entre 2 min y 3 ó 4 horas.

                  En otra realización de la presente invención, se ha descubierto que los sistemas catalíticos de la invención se pueden emplear en reacciones de isomerización en 30



fase líquida y gas, utilizando materiales de alimentación que son bien conocidos en la técnica. Sin embargo, el sistema catalítico sólido de la invención, debido a su gran actividad, requiere la utilización de condiciones de reacción menos severas, y hace así posibles las isomerizaciones selectivas. Las isomerizaciones típicas que se pueden efectuar son la conversión de materiales de alimentación con enlace olefínico terminal a materiales de alimentación con enlace interno, y la conversión de diolefinas no conjugadas a diolefinas conjugadas. La técnica de isomerización se puede aplicar a olefinas  $C_2$  a  $C_{30}$ , de cadena recta o ramificada, que tengan al menos un doble enlace. Las condiciones de reacción típicas están comprendidas dentro de los intervalos descritos antes respecto a las reacciones de hidrogenación, y, desde luego, dependen del material de alimentación elegido. En algunos casos puede ser ventajoso emplear una atmósfera limitada de hidrógeno, en la reacción de isomerización.

El sistema catalítico sólido de la invención se puede emplear también en la redistribución de hidrógeno, o reacciones de transferencia. Por ejemplo, el ciclohexeno se puede tratar a reflujo sobre el sistema catalítico de la invención, en ausencia de hidrógeno, produciendo benceno y ciclohexano. A las personas versadas en la materia se les ocurrirá que esta técnica se puede aplicar a cualquier compuesto aromático parcialmente saturado, produciendo los derivados más saturado y menos saturado. La reacción de transferencia de hidrógeno se efectúa en fase líquida a alta temperatura, generalmente cerca del punto de ebullición del material de alimentación que se esté empleando concre-

328386



tamente. Las personas versadas en la materia entenderán que la reacción de transferencia de hidrógeno aquí descrita se puede emplear para efectuar una amplia variedad de reacciones de hidrogenación selectiva, en ausencia de hidrógeno, utilizando ciclohexeno o alguna otra fuente de dador de hidrógeno, como agente de hidrogenación suave.

Las grandes área superficial y actividad de este sistema catalítico le hacen adecuado para amplia variedad de otras reacciones catalíticas en las que son esenciales tales características, tal como craqueo, hidrocrqueo, reformación, reformación con hidrógeno y catalizador de platino, y manufactura de gas de ciudad.

Esta realización de la invención se entenderá más por referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO 20

Se hicieron reaccionar 5,0 g de acetilacetato de cobalto II en 200 ml de heptano, con 4,2 g de trimetil-aluminio en 50 ml de heptano, a las condiciones ambiente (presión atmosférica; aproximadamente 20°C), con agitación. Precipitó de la solución un producto de reacción sólido, negro, que se dejó sedimentar. Se decantó el líquido sobrenadante, transparente y casi incoloro, y se secó el sólido. Un análisis del material sólido, es decir, el catalizador de cobalto reducido, mostró un área superficial al argon igual a 150 m<sup>2</sup>/g. Los catalizadores comerciales usuales, con contenido de metal similar, poseen normalmente un área superficial menor de 30 m<sup>2</sup>/g.

EJEMPLO 21

Se añadieron 431 mg del catalizador descrito



en el Ejemplo 20 a una mezcla de 100 mmoles de ciclohexe-  
no, 5 g de heptano, y el benceno suficiente para llegar a  
100 ml. Toda la mezcla se hidrogenó a una presión de hi-  
drógeno de  $1,8 \text{ kg/cm}^2$  manom. y temperatura de  $22^\circ\text{C}$ . En me-  
5 nos de 7,5 min se hidrogenó todo el ciclohexeno, formando  
ciclohexano. Los resultados indican la excepcional acti-  
vidad del sistema catalítico de la invención.

#### EJEMPLO 22

Se añadieron 440 mg del catalizador del Ejem-  
10 plo 20 a una mezcla de 100mmoles de benceno y el heptano  
suficiente para llegar a 100 ml. Toda la mezcla se hidro-  
genó bajo una presión de hidrógeno de  $10,6 \text{ kg/cm}^2$  manom. y  
a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . En menos de 77 min se había hi-  
drogenado todo el benceno, formando ciclohexano.

#### EJEMPLO 23

De forma similar a la descrita en el Ejemplo  
20, se prepararon catalizadores sólidos insolubles a partir  
de los acetilacetatos de cobalto, hierro, níquel y molib-  
deno, así como de cloruro platínico. En todos los casos,  
20 la mezcla de reacción se agitó y luego se dejó reposar du-  
rante menos de 1 hora, tras lo cual se separó la solución  
sobrenadante de los materiales catalíticos sólidos, por de-  
cantación o centrifugación. Los sólidos individuales recu-  
perados se analizaron para determinar el contenido de metal  
25 de transición y de aluminio presentes en cada caso. Pare-  
cería que los resultados que se tabulan a continuación in-  
dican que las relaciones entre aluminio y metal de transi-  
ción se aproximan a números enteros, y que, por tanto, se  
han formado unas composiciones nuevas.

30

328386

5 AGO



T A B L A 6

	Metal de transición	% de metal de transición	% de aluminio	Relación entre metal de transición y aluminio
5	Cobalto	42,1	10,3	2:1
	Hierro	69,7	4,2	8:1
	Níquel	27,7	13,4	1:1
	Platino	55,8	6,6	1:1
	Mo libdeno	25,9	15,1	5:1

10 EJEMPLO 24

De la forma descrita en el Ejemplo 20, se formó un catalizador sólido, mezclando 7 g de acetilacetato de níquel, disuelto en 200 ml de heptano, y 5,2 g de trimetil-aluminio disuelto en 50 ml de heptano. El sólido formado como resultado de la anterior reacción se separó por centrifugación, y luego se secó a vacío. Se emplearon 453 mg de este sólido para hidrogenar benceno (100 mmoles) en pentano como disolvente. Las condiciones de reacción fueron 10,6 kg/cm<sup>2</sup> manom. de H<sub>2</sub>, y 20°C. Se convirtió en ciclohexano aproximadamente el 50% del benceno, en 10 horas.

20 EJEMPLO 25

Se mezclaron 7 g de acetilacetato férrico, en 200 ml de pentano (con agitación), con 6,4 g de trimetil-aluminio en 50 ml de pentano, a temperatura ambiente. Después de la reacción, el sólido sedimentó lentamente, y se separó de la solución sobrenadante por decantación. Después de secar el sólido (a vacío), se emplearon 493 mg para hidrogenar benceno (100 mmoles) en pentano como disolvente. Las condiciones de reacción fueron 10,6 kg/cm<sup>2</sup> ma



nom. de  $H_2$ , y 20°C. Se hidrogenó a ciclohexano aproximadamente el 50% del benceno, en 58 min.

EJEMPLO 26

476 mg de un catalizador sólido de cobalto, preparado de la forma descrita en el Ejemplo 20, se pusieron bajo nitrógeno, en un recipiente con forro de vidrio, junto con 10,7 g de p-xileno. Se llevó a 100 ml el volumen de la mezcla de reacción, por dilución con n-pentano seco. Después de agitar, el catalizador se sedimentó inmediatamente, y el líquido sobrenadante era transparente y de color solo ligeramente amarillo. El recipiente con forro de vidrio, mantenido bajo atmósfera de nitrógeno, se transfirió a un autoclave, se calentó a 50°C, y se puso a presión con 7 kg/cm<sup>2</sup> manom. de hidrógeno. La reacción se efectuó con agitación continua, que se efectuó utilizando un agitador magnético, ya que el catalizador sólido era atraído. Después de 86 min había sido hidrogenado todo el p-xileno a una mezcla cis-trans de 1,4-dimetilciclohexano, estando los isómeros en relación molar de 1,5 a 1.

EJEMPLO 27

En un experimento similar al del Ejemplo 26, se usaron 479,5 mg de un catalizador de platino reducido, preparado por reducción de cloruro platínico con trimetilaluminio, de forma similar a la descrita en el Ejemplo 20, para hidrogenar 10,65 g de p-xileno, de la forma descrita en el Ejemplo 26. Después de 92 min, todo el p-xileno había sido hidrogenado a una mezcla cis-trans de 1,4-dimetilciclohexano.

EJEMPLO 28

Se formó una suspensión de 2,8 g de acetilacetato de cobalto y 3,5 g de acetilacetato férrico,

328386



en heptano, y se mezcló con una solución de 5,1 g de trimetil-aluminio en 50 ml de heptano. Después se aisló y secó a vacío el hierro-cobalto reducidos mutuamente. Este catalizador contenía hierro y cobalto en relación molar de aproximadamente 1/1. Se usaron 453 mg de este catalizador para hidrogenar benceno a 20°C y 10,6 kg/cm<sup>2</sup> manom. Al cabo de 78 min se había hidrogenado todo el benceno. La comparación de los datos de velocidad de esta hidrogenación, con los de otras hidrogenaciones en las que se habían empleado independientemente catalizadores de hierro o cobalto (véanse ejemplos anteriores) indica que el catalizador mutuamente reducido tiene una actividad de hidrogenación sustancialmente mayor (27%).

EJEMPLO 29

Se preparó un catalizador sólido de cobalto reducido, por reacción de acetilacetato de cobalto, en pentano, con trimetil-aluminio, usando una relación molar aluminio/cobalto igual a 3/1. Al terminar la reacción, se aisló un precipitado sólido, que se recuperó por decantación y se secó a vacío. El catalizador sólido así obtenido contenía 37,6% de cobalto y 11,2% de aluminio. Se emplearon 405 mg de este sólido para hidrogenar 100 mmoles de benceno a 20°C y 10,6 kg/cm<sup>2</sup> de presión de hidrógeno. El benceno se hidrogenó completamente a ciclohexano en 42 min.

Se molieron en molino de bolas 0,508 g del catalizador antes preparado, con 2,668 g de alúmina anhidra, durante 30 min, en un micromolino de bolas Grindo-mat. Se emplearon 3 g del catalizador molido (que contenían 480 mg del catalizador de cobalto reducido) en un experimento de hidrogenación idéntico al antes descrito. En 32 min se



hidrogenó todo el benceno a ciclohexano. Los resultados indican claramente la mayor actividad del sistema catalítico diluído.

EJEMPLO 30

5                    En un experimento similar al Ejemplo 29, se preparó un catalizador de cobalto-sílice-alúmina, molido en molino de bolas. Con 2,95 g de este catalizador (que contenían 480 mg del catalizador de cobalto), se hidrogenó completamente benceno en 34 min, bajo condiciones idénticas a las empleadas en el Ejemplo anterior.

EJEMPLO 31

15                    Un catalizador de cobalto-alúmina, molido en molino de bolas, preparado de la forma descrita en el Ejemplo 29, se empleó para la hidrogenación de p-xileno a 50°C y 10,6 kg/cm<sup>2</sup> manom. de presión constante de hidrógeno. El p-xileno se hidrogenó completamente en 60 min. Los resultados vuelven a indicar la mayor actividad del catalizador diluído sólido.

EJEMPLO 32

20                    Se trataron a reflujo 3 moles de ciclohexeno y 1 mol de benceno, en 2 moles de ciclohexano, en presencia de 404,5 mg del catalizador sólido de cobalto reducido del Ejemplo 20. Al cabo de 21 horas se halló que había tenido lugar una conversión del 39% de ciclohexeno (a benceno y ciclohexano). Los resultados de este Ejemplo indican la utilidad del nuevo sistema catalítico en las reacciones de transferencia de hidrógeno.

EJEMPLO 33

30                    La eficacia del sistema catalítico de la invención en reacciones en fase gaseosa se investigó dispo-

328386



niendo 1 ml del catalizador de cobalto reducido del Ejem-  
plo 20, en un microrreactor. Se hizo pasar sobre el cata-  
lizador una alimentación que contenía 5% de hidrógeno y  
95% de buteno-1, a temperatura de 200°C, presión atmosfé-  
rica y caudal de 18 volúmenes de alimentación por volúmen  
5 de catalizador por hora. Se observó una conversión del  
55% de buteno-1 a buteno-2. Los resultados indican la  
utilidad del catalizador de la invención en reacciones de  
isomerización, así como en reacciones en fase gaseosa. La  
10 adición de mayores cantidades de hidrógeno a la mezcla de  
alimentación produciría una hidrogenación sustancial de  
la alimentación bajo las mismas condiciones de reacción.

Habiéndose descrito así la naturaleza gene-  
ral y realizaciones específicas de la invención, el verda-  
15 dero ámbito de la misma será indicado por las reivindicaciones  
adjuntas.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-  
20 vención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento que comprende hacer  
reaccionar un compuesto insaturado con hidrógeno a una tem-  
peratura del intervalo de -20°C a +200°C y una presión en



el intervalo de la presión atmosférica a 211 kilos por cén-  
tímetro cuadrado manométricos en presencia de un cataliza-  
dor que comprende una solución homogénea de una sal de me-  
tal de transición y un compuesto de organoaluminio, tenien-  
do dicho metal de transición y dicho aluminio una relación  
5 molar en el intervalo de 1/1 a 1/15, en un disolvente se-  
leccionado del grupo que consiste en hidrocarburos y ba-  
ses de Lewis.

2.- Un procedimiento según la reivindica-  
ción 1, en el cual dicho compuesto de organoaluminio se  
10 elige del grupo que consiste en  $AlR'R''R'''$ ,  $R'R''AlOR'''$  y  
 $AlR'R''H$  donde  $R'$ ,  $R''$  y  $R'''$  se eligen del grupo que consis-  
te en alcoholes  $C_1$  a  $C_{20}$ , cicloalcoholes arilos y alconil-  
arilos.

3.- El procedimiento de la reivindicación  
15 2, en el cual dicho compuesto insaturado se elige del gru-  
po que consiste en compuestos insaturados carbono-carbono  
y carbono-nitrógeno.

4.- El procedimiento de la reivindicación  
20 3, en el cual dicho disolvente es un hidrocarburo  $C_5$  a  $C_{20}$   
o un éter.

5.- El procedimiento de la reivindicación  
25 3, en el cual el metal de transición se elige del grupo  
que consiste en Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Au, Ag, Fe, Co, Ni,  
Mn, Re, Mo, W, Cu, Zn, Cr, Ti y V.

6.- El procedimiento de la reivindicación  
3, en el cual dichas sales de metal de transición son que-  
latos.

7.- Un procedimiento según la reivindica-  
30 ción 3, en el cual el catalizador comprende una solución

328386



homogénea de acetil-acetonato de cobalto y trialcohilo  $C_1$   
a  $C_{20}$  - aluminio.

5 8.- El procedimiento de la reivindicación  
7, en el cual dicho compuesto insaturado es un hidrocarburo  
aromático.

9.- El procedimiento de la reivindicación  
7, en el cual dicho compuesto insaturado es un nitrilo.

10 10.- El procedimiento de la reivindicación  
7, en el cual dicho hidrocarburo insaturado es un compues-  
to que contiene nitrógeno heterocíclico tal como quino-  
lcina.

11.- El procedimiento de la reivindicación  
7, en el cual dicho compuesto insaturado es una olefina  
tal como una olefina  $C_4$  a  $C_{20}$ , por ejemplo ciclododeca-  
trieno, y dicha temperatura es mantenida en el intervalo  
de 0 a 50°C.

12.- El procedimiento de la reivindicación  
11, en el cual dicho compuesto olefínico es ciclopentadie-  
no y la reacción es llevada a efecto durante un tiempo su-  
ficiente para recuperar un producto que consiste predomi-  
nantemente en ciclopenteno.

13.- El procedimiento de la reivindicación  
11, en el cual dicho compuesto olefínico es viniciclohexe-  
no y la reacción es llevada a efecto durante un tiempo su-  
ficiente para recuperar un producto que consiste predomi-  
nantemente en etilciclohexeno.

14.- Un procedimiento que comprende hacer  
reaccionar un compuesto insaturado elegido del grupo que  
consiste en compuestos insaturados de carbon-carbono y  
carbono-nitrógeno con hidrógeno a una temperatura compren-  
30



dida en el intervalo de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  y una presión en el intervalo de la presión atmosférica a 211 kilos por centímetro cuadrado manométricos en presencia de un sistema catalizador que comprende una solución homogénea de una sal de metal de transición y un eterato, siendo dicho eterato un complejo derivado de la reacción de un trialcoholo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$ -aluminio y un compuesto de eter orgánico.

15.- Un procedimiento de hidrogenación selectiva que comprende hacer reaccionar un material más altamente insaturado que una monoolefina con hidrógeno en presencia de un catalizador que consiste en una sal de metal de transición y un compuesto de organoaluminio, estando presentes dicho metal de transición y dicho aluminio en una relación molar comprendida en el intervalo de 1/1 a 1/10, en un disolvente elegido del grupo que consiste en hidrocarburos y bases de Lewis, durante un tiempo suficiente para recuperar un producto que consiste predominantemente en un material olefínico que está más altamente insaturado que en dicho material de partida.

20 16.- Un procedimiento de hidrogenación selectiva que comprende hacer reaccionar un producto de alimentación hidrocarbonado insaturado olefínicamente que contiene una porción menor de una impureza acetilénica con hidrógeno a una temperatura de  $0^{\circ}$  a  $50^{\circ}\text{C}$  y una presión comprendida en el intervalo de la presión atmosférica a 140,5 kilos por centímetro cuadrado manométricos en presencia de un catalizador que comprende acetilacetato de cobalto y un trialcoholo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$ -aluminio en un disolvente hidrocarbonado, estando presente dicho metal de transición y 30 dicho aluminio en una relación molar comprendida en el in

328386



tervalo de 1/1 a 1/10, durante un tiempo suficiente para saturar dicho compuesto acetilénico y recuperar dicho material de alimentación hidrocarbonado insaturado olefinicamente.

5                   17.- Un procedimiento para preparar un sistema catalizador sólido que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de metal de transición con un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula  $Al(CH_3)_2Y$  donde Y se elige del grupo que consiste en halógeno, hidrógeno, metilo, metóxido, etóxido, ciano y azida, estando dicho  
10 metal de transición y aluminio en una relación molar comprendida en el intervalo de 1:1 a 1:20, en un disolvente inerte elegido del grupo que consiste en hidrocarburos y bases de Lewis a una temperatura comprendida en el intervalo de  $-100^\circ$  a  $+100^\circ C$  y recuperar dicho catalizador sólido como precipitado de la mezcla de reacción.  
15

18.- El procedimiento de la reivindicación 17, en el cual los compuestos de metal de transición son quelatos, los metales de transición se eligen del grupo  
20 que consiste en hierro, cobalto, níquel y platino, y el compuesto de organoaluminio es trimetil-aluminio.

19.- Un procedimiento de hidrogenación que comprende hacer reaccionar un material orgánico insaturado con hidrógeno a una temperatura comprendida en el  
25 intervalo de  $-50^\circ$  a  $+500^\circ C$  y una presión comprendida en el intervalo de 0 a 70,3 kilos por centímetro cuadrado manométrico en presencia de un catalizador sólido preparado por la reacción de al menos un quelato de metal de transición con un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula  $Al(CH_3)_2Y$  donde Y está elegido del grupo que consis  
30



te en halógeno, hidrógeno, metilo, metóxido, etóxido,  
ciano y azida y una temperatura comprendida en el interva  
lo de  $-10^{\circ}$  a  $+100^{\circ}\text{C}$ . en presencia de un disolvente iner-  
te, estando dichos metales de transición y aluminio en una  
5 relación molar de 1:1 a 1:20.

20.- El procedimiento de la reivindicación  
19, en el cual dicha temperatura de hidrogenación está  
comprendida en el intervalo de  $-10^{\circ}$  a  $+50^{\circ}\text{C}$  y la presión  
de hidrogenación está comprendida en el intervalo de 0 a  
10,5 kilos por centímetro cuadrado manométricos.  
10

21.- El procedimiento de la reivindicación  
19, en el cual dicho material orgánico insaturado es un  
hidrocarburo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{30}$  que contiene al menos un doble en  
lace.

22.- El procedimiento de la reivindicación  
19, en el cual dicho material orgánico insaturado es un  
compuesto aromático  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{30}$ .  
15

23.- El procedimiento de la reivindicación  
19, en el cual dicha hidrogenación es llevada a efecto en  
fase gaseosa.  
20

24.- El procedimiento de la reivindicación  
19, en el cual dicha hidrogenación es llevada a cabo en  
fase líquida.

25.- Un procedimiento de hidrogenación se-  
gún la reivindicación 20, que comprende hacer reaccionar  
un material orgánico insaturado elegido del grupo que con-  
siste en hidrocarburos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{30}$  que contienen al menos un  
doble enlace, compuestos acetilénicos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{30}$  y compues-  
tos aromáticos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{30}$  con hidrógeno en presencia de un  
catalizador sólido preparado por la reacción de al menos  
30

328386



un quelato de metal de transición elegido del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y platino con trimetil-aluminio.

5 26.- El procedimiento de la reivindicación 25, en el cual dicho material orgánico insaturado es benceno.

10 27.- El procedimiento según las reivindicaciones 17 a 19 ó 25, en el cual dicho catalizador sólido se diluye con un material de soporte poroso tal como sílice, alúmina y sílice, alúmina.

15 28.- Un procedimiento que comprende calentar una olefina  $C_2$  a  $C_{30}$  que contiene un doble enlace terminal a una temperatura de  $-50^\circ$  a  $+500^\circ C$  en presencia de un catalizador sólido preparado por la reacción de al menos un quelato de metal de transición elegido del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y platino con trimetilaluminio a una temperatura comprendida en el intervalo de  $-10^\circ$  a  $+100^\circ C$  en presencia de un disolvente inerte, estando dichos metal de transición y aluminio en una relación molar de 1:1 a 1:20, y recuperar una olefina que contiene un doble enlace interno.

20 29.- El procedimiento de la reivindicación 28, en el cual la olefina final es buteno 1 y la olefina interna recuperada es buteno 2.

25 30.- Un procedimiento que comprende calentar un compuesto aromático parcialmente saturado en fase líquida en la región del punto de ebullición de dicho compuesto en presencia de un catalizador preparado por la reacción de al menos un quelato de metal de transición elegido del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel y

30

328386

5 AGO



platino con trimetilaluminio a una temperatura comprendida en el intervalo de  $-10^{\circ}$  a  $+100^{\circ}\text{C}$  en presencia de un disolvente inerte, estando dichos metal de transición y aluminio en una relación molar de 1:1 a 1:20 y recuperar un producto de reacción que comprende hidrocarburos más altamente insaturados y menos altamente insaturados que dicho producto de alimentación aromático parcialmente saturado.

31.- El procedimiento de la reivindicación 30, en el cual dicho compuesto aromático parcialmente saturado es ciclohexeno y dichos productos son ciclohexano y benceno.

32.- " UN PROCEDIMIENTO DE HACER REACCIONAR UN COMPUESTO INSATURADO CON HIDROGENO "

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

5 AGO 1960

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder