

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 700**

51 Int. Cl.:

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

C07C 29/141 (2006.01)

C07C 31/125 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2017** **E 17200457 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020** **EP 3320969**

54 Título: **Hidrogenación exenta de cromo y níquel de mezclas de hidroformilación**

30 Prioridad:

09.11.2016 EP 16197935

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

18.03.2021

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

KLASOVSKY, FLORIAN;
FRANKE, ROBERT;
GEILEN, FRANK;
JESS, ANDREAS;
KORTH, WOLFGANG;
QUANDT, THOMAS y
REINS DORF, ARNE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 812 700 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

Hidrogenación exenta de cromo y níquel de mezclas de hidroformilación

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de alcoholes mediante hidrogenación de aldehídos, en el que se pone en contacto una mezcla de empleo, que contiene al menos un aldehído, así como al menos un componente acompañante, con un catalizador heterogéneo en presencia de hidrógeno, obteniéndose una mezcla de productos que contiene al menos el alcohol que corresponde al aldehído hidrogenado, así como al menos un producto secundario, comprendiendo el catalizador un material soporte, así como cobre aplicado sobre este.

Por lo demás, la invención se refiere a la producción del respectivo catalizador, o bien del respectivo precursor, en caso dado a la activación del precursor y al empleo del catalizador activo en el procedimiento.

- 10 Mediante eliminación de hidrógeno (deshidrogenación) de un alcohol se produce un aldehído. Por el contrario, mediante hidrogenación (adición de hidrógeno) de aldehídos se pueden producir alcoholes.

La hidrogenación en general es una reacción realizada muy frecuentemente en la técnica industrial. No obstante, también se practica a gran escala industrial especialmente la hidrogenación de aldehídos, en concreto en la producción de los denominados oxoalcoholes.

- 15 Los oxoalcoholes son alcoholes que se producen en la vía de la hidroformilación (reacción oxo). En la hidroformilación se hace reaccionar una olefina (alqueno) con gas de síntesis (este es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) para dar un aldehído. Mediante hidrogenación subsiguiente se obtiene el verdadero oxoalcohol. Los oxoalcoholes sirven como productos intermedios para la producción de agentes tensioactivos, o bien plastificantes para material sintético. Mundialmente se producen varios millones de toneladas de oxoalcoholes al año.

Ya que la hidrogenación de los aldehídos obtenidos mediante la hidroformilación es un paso necesario en la producción de oxoalcoholes, la presente invención se ocupa de un proceso relevante a gran escala industrial.

- 25 En la práctica industrial, los oxoalcoholes se hidrogenan generalmente en la fase líquida en catalizadores de lecho fijo heterogéneos. Debido a las grandes cantidades de rendimiento, al catalizador corresponde el significado decisivo para el proceso, ya que determina la velocidad de reacción y también la selectividad de hidrogenación. La selección de un catalizador apropiado no es trivial, ya que los aldehídos a hidrogenar no se presentan nunca en forma pura, sino como mezcla de aldehídos isoméricos estructuralmente, que va acompañada siempre de un gran número de componentes acompañantes interferentes, que provocan por una parte reacciones secundarias no deseadas en la hidrogenación y deterioran por otra parte el catalizador de hidrogenación.
- 30 Ya que la composición de la mezcla de empleo que contiene los aldehídos a hidrogenar se determina mediante la hidroformilación previa, el catalizador de hidrogenación se debe adaptar exactamente a la respectiva hidroformilación.

En la hidrogenación de oxoaldehídos han dado buen resultado aquellos catalizadores que comprenden un material soporte, sobre los que se aplican cobre, cromo y níquel como componentes activos.

- 35 En el documento DE19842370A1 se da a conocer un catalizador correspondiente. Este comprende cobre y níquel respectivamente en un intervalo de concentración de 0,3 a 15 % en peso y cromo en una proporción ponderal de 0,05 a 3,5 % en peso. Como material soporte se emplea dióxido de silicio poroso u óxido de aluminio.

El documento US 4677234 describe un procedimiento para la producción de etilenglicol en presencia de un catalizador de cobre apoyado en un soporte.

- 40 Aunque estos catalizadores han dado buen resultado en la hidrogenación de oxoaldehídos practicada industrialmente, existe la necesidad de una alternativa. El motivo es el contenido en cromo de estos catalizadores.

- Según el anexo XIV de la normativa REACH, las sustancias que contienen cromo, como los catalizadores descritos anteriormente, se pueden emplear en la Unión Europea solo tras autorización a través de la comisión. La concesión de la autorización está vinculada a un gasto y un coste elevado; además no se puede contar a priori con la concesión de la autorización. El proceso de solicitud se debe repetir además cada cinco años.

El motivo de estas normas estrictas es la indiscutible carcinogenicidad del cromo empleado. Por una parte, esta es relevante si el catalizador de hidrogenación se debe eliminar tras la desactivación, y por otra parte si este se produce de nuevo mediante impregnación con cromatos alcalinos o dicromatos alcalinos.

El problema del cromo se solucionó con el catalizador dado a conocer en el documento EP3037400A1, que está casi exento de cromo. Sin embargo, en este sistema existe otra necesidad de mejora, ya que el níquel y los compuestos de Ni empleados en la producción del catalizador exento de cromo son asimismo cancerígenos.

5 A este respecto existe la tarea de indicar un sistema catalizador apropiado para la hidrogenación industrial de aldehídos, que está tanto exento de cromo como también exento de níquel.

10 El documento EP2488478B1 describe una hidrogenación de dos etapas de C₁₀-aldehídos, empleándose en la segunda etapa de hidrogenación un catalizador que está exento de cobre, cromo y níquel, pero que contiene rutenio en cambio. Ru es relativamente costoso, por lo cual este proceso no es siempre rentable a escala industrial. Además, el proceso tampoco está exento de níquel, ya que en la primera etapa se debe emplear un catalizador que contiene níquel para obtener rendimientos de hidrogenación aceptables.

El documento WO95/32171A1 describe diversos catalizadores de hidrogenación que contienen cobre y dióxido de silicio, opcionalmente en presencia o ausencia de otros elementos como cromo, entre otros. Las variantes exentas de cromo concretas atraen la atención por proporciones de CuO muy elevadas (muy por encima de 20 % en peso). Los costes de las materias primas para tales catalizadores ricos en cobre son bastante elevados.

15 En el documento US 3,677,969 se describe un catalizador de hidrogenación organometálico. El inconveniente de este sistema es que su producción es relativamente costosa, ya que requiere una sulfuración adicional y se debe tratar a temperaturas muy elevadas (400°F a 1000°F). Además se recomienda un contenido opcional en cromo y níquel.

Después de todo, hasta el momento no se ha conseguido encontrar un catalizador exento de cromo y níquel que sea apropiado para la hidrogenación de mezclas de hidroformilación a escala industrial.

20 En base a este estado de la técnica, la tarea de la invención consiste en desarrollar un catalizador que no contenga cromo ni níquel. Asimismo, no debían estar contenidas otras sustancias conocidas como cancerígenas. Además, este debe posibilitar la hidrogenación rentable de mezclas de aldehídos procedentes del proceso oxo industrial a escala industrial. A tal efecto, el catalizador no debía estar supeditada a metales nobles costosos, como Ru, Pd o Pt. La proporción de cobre del catalizador debe ser lo menor posible para reducir costes de materia prima. En interés de los
25 costes de producción del catalizador conviene que su producción se pueda efectuar a bajas temperaturas y que el catalizador no se deba sulfurar.

30 Este problema se solucionó suprimiéndose cromo y níquel en la producción de un sistema de Cu/Ni/Cr clásico, de modo que se obtiene un catalizador sobre cuyo material soporte se presenta únicamente cobre como componente activo en la hidrogenación, pero no cromo ni níquel. En este caso es sorprendente que, a pesar de prescindir de dos de tres metales activos en la hidrogenación, aún se produce de hecho un catalizador funcional para el fin previsto. Sin embargo, esto supone forzosamente que se emplee dióxido de silicio como material soporte y que el contenido en Cu y SiO₂ en el catalizador activo se ajuste exactamente en límites muy estrechos. Presumiblemente, como soporte es especialmente apropiado SiO₂, ya que contiene muy pocos centros ácidos de Brønstedt, o bien básicos de Brønstedt, que aceleran la formación de productos secundarios.

35 Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la producción de alcoholes mediante hidrogenación de aldehídos, en el que se pone en contacto una mezcla de empleo que contiene al menos un aldehído, así como al menos un componente acompañante, con un catalizador heterogéneo en presencia de hidrógeno, mediante lo cual se obtiene una mezcla de productos que contiene al menos el alcohol correspondiente al aldehído hidrogenado, así como al menos un producto secundario, comprendiendo el catalizador un material soporte, así como cobre aplicado sobre este, tratándose de dióxido de silicio en el caso del material soporte, y presentando el catalizador en forma activada
40 la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Dióxido de silicio:	de 86 % en peso a 90 % en peso;
Cobre:	de 10 % en peso a 14 % en peso;
Níquel:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Cromo:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Óxido de aluminio:	de 0 ppm en peso a 1000 ppm en peso;
Otras sustancias:	de 0 ppm en peso a 1 % en peso.

45 En este contexto, se debe entender como "otras sustancias" siempre elementos químicos o sus compuestos, que están contenidos ciertamente en el catalizador, pero no se citan de manera explícita en la enumeración. Por lo tanto, en el caso de la anterior composición, "otras sustancias" es una denominación genérica para todos los componentes excepto SiO₂, Cu, Ni, Cr, Al₂O₃.

5 Pueden ser ejemplos de "otras sustancias" carbonatos, hidroxidos o agua almacenada simplemente. Igualmente están incluidos en el concepto "otras sustancias" metales nobles como Pt, Ru o Pd identificables en trazas. Por motivos de costes, según la invención se prescinde de la adición voluntaria de metales nobles en la producción del catalizador. No obstante, no se puede excluir que, con las actuales posibilidades analíticas, se puedan identificar trazas de Pt, Ru o Pd en el catalizador producido. Sin embargo, estas se deberían clasificar como impureza accidental (debida a materiales de las instalaciones o a joyas del personal), al igual que los residuos de níquel y cromo. Idealmente, el contenido en "otras sustancias" es cero.

Se ha mostrado especialmente apropiado para la tarea de hidrogenación un catalizador que presenta en forma activada la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Dióxido de silicio:	de 87 % en peso a 89 % en peso;
Cobre:	de 11 % en peso a 13 % en peso;
Níquel:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Cromo:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Hidróxidos:	de 0 ppm en peso a 100 ppm en peso;
Rutenio:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Paladio:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Platino:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Óxido de aluminio:	de 0 ppm en peso a 100 ppm en peso;
Agua:	de 0 ppm en peso a 100 ppm en peso;
Carbonatos:	de 0 ppm en peso a 100 ppm en peso;
Otras sustancias:	de 0 ppm en peso a 0,5 % en peso.

10 Según la invención se emplea dióxido de silicio como material soporte. Opcionalmente se puede emplear SiO₂, o bien ácido silícico precipitado como material soporte. Independientemente de la síntesis de SiO₂, el catalizador se presenta siempre como producto sólido con mayor o menor proporción cristalina en el material soporte. Por consiguiente, se trata de un catalizador heterogéneo en la hidrogenación, ya que este no se disuelve en la mezcla de reacción, sino que se presenta en otra fase.

15 Preferentemente se emplea un material soporte cuyo volumen de poro específico se sitúa entre 0,8 cm³/g y 1,2 cm³/g, determinado según el método de inmersión en ciclohexano, y cuya superficie específica (superficie según BET) se sitúa entre 130 m²/g y 170 m²/g, determinada según el método ISO 9277. Tal material se encuentra disponible como Aerolyst® 3041 de Evonik Ressource Efficiency GmbH. Este se basa en dióxido de silicio pirógeno.

20 En interés de una intensidad de proceso elevada, la hidrogenación se efectúa a una presión entre 15·10⁵ Pa y 25·10⁵ Pa y a una temperatura entre 140°C y 180°C. En este caso, presión y temperatura se deben seleccionar de modo que la mezcla de empleo y la mezcla de productos se presenten en una fase líquida.

25 El hidrógeno se ofrece preferentemente en proporción sobreestequiométrica para garantizar una hidrogenación lo más completa posible. No obstante, en este caso se debe ajustar la concentración de hidrógeno de modo que al menos una parte de hidrógeno se presente disuelto en la fase líquida. No obstante, una parte de hidrógeno se puede presentar también en la fase gaseosa y de este modo formar burbujas en la mezcla de reacción. La reacción se efectúa entonces en el denominado funcionamiento por "aspersión".

30 El sistema catalizador según la invención se desarrolló para hidrogenar mezclas de empleo que proceden de una hidroformilación y contienen como tales varios aldehídos con el mismo número n de átomos de carbono, así como correspondientes alcoholes y productos de punto de ebullición elevado, tratándose de un número natural entre tres y dieciocho en el caso de n.

Este se optimizó especialmente para la hidrogenación de mezclas de C₉-aldehídos con la siguiente especificación, que se completa para dar 100 % en peso:

Proporción total de aldehídos con nueve átomos de carbono:	25 % en peso a 75 % en peso;
Proporción total de alcoholes con nueve átomos de carbono:	10 % en peso a 55 % en peso;
Proporción total de acetales:	0,5 % en peso a 5,5 % en peso;
Proporción total de otros hidrocarburos:	0 % en peso a 40 % en peso;
Agua:	0 % en peso a 3 % en peso.

Tal mezcla de empleo se produce típicamente en la hidroformilación de C₈-olefinas catalizada con cobalto.

Esta es igualmente apropiada para la hidrogenación de mezclas de C₉-aldehídos con la siguiente especificación, que se completa para dar 100 % en peso:

Proporción total de aldehídos con nueve átomos de carbono:	15 % en peso a 65 % en peso;
Proporción total de alcoholes con nueve átomos de carbono:	20 % en peso a 65 % en peso;
Proporción total de acetales:	0,5 % en peso a 5,5 % en peso;
Proporción total de otros hidrocarburos:	0 % en peso a 40 % en peso;
Agua:	0 % en peso a 1 % en peso.

5 Tal mezcla de empleo se produce típicamente en la hidroformilación de C₈-olefinas catalizada con rodio.

Las propiedades químicas y físicas de un catalizador, y con ello su aptitud para la tarea de hidrogenación, se determinan decisivamente mediante su producción.

10 Por lo tanto, la producción del catalizador es un aspecto esencial de la invención. Según las reivindicaciones, esta se efectúa esencialmente conforme a los siguientes pasos:

- a) disposición de un material soporte que contiene al menos 99 % en peso de dióxido de silicio;
- b) disposición de carbonato-hidróxido de cobre (II), hidrogenocarbonato amónico y/o carbonato amónico, amoniaco y agua;
- 15 c) producción de una disolución de carbonato-hidróxido de cobre (II), hidrogenocarbonato amónico y/o carbonato amónico, amoniaco y agua, de modo que la disolución presenta una proporción de cobre entre 10 % en peso y 15 % en peso, situándose la proporción de la disolución entre 0 ppm en peso y 50 ppm en peso, y situándose la proporción de níquel de la disolución entre 0 ppm en peso y 50 ppm en peso;
- d) impregnación del material soporte con la disolución;
- e) secado del material soporte impregnado a temperaturas entre 50°C y 150°C;
- 20 f) calcinación del material soporte impregnado desecado a temperaturas entre 300°C y 600°C bajo obtención de un precursor;
- g) activación del precursor mediante reducción con hidrógeno bajo obtención del catalizador activo.

Más exactamente, los pasos a) a f) se refieren a la producción del precursor, y el paso g) se refiere a la producción del verdadero catalizador a partir del precursor.

25 Esta diferenciación es considerable, ya que la activación se efectúa frecuentemente en un lugar distinto al de la producción del precursor. La activación se efectúa generalmente in situ, es decir, en el lugar donde se hidrogena después, más exactamente en el reactor. En tal caso, el precursor no activo catalíticamente se incorpora en el reactor de hidrogenación, después se alimenta con hidrógeno para la reducción y se activa de este modo. Esto tiene la ventaja de que no se pueden formar de nuevo óxidos de cobre mediante contacto con oxígeno ambiental.

30 Alternativamente, el catalizador se activa ex situ, es decir, se reduce fuera del reactor de hidrogenación y se suministra y se incorpora en forma activa. No obstante, esto se debe efectuar bajo atmósfera de protección, lo que es correspondientemente costoso.

35 En el catalizador se requiere cobre como metal activo en la hidrogenación. No obstante, en interés de los costes de catalizador, el contenido en cobre se debe reducir al mínimo necesario. Por este motivo, en la producción de la disolución según el paso c) se recomienda elaborar la disolución de modo que el contenido en cobre se sitúe entre 10,5 % en peso y 11,5 % en peso. Ha demostrado ser óptima una disolución con un contenido en cobre de 11 % en peso.

40 La impregnación del material soporte con la disolución se puede efectuar de diversas maneras. La disolución debe penetrar en los poros y llenar estos en la mayor medida posible. En la impregnación ha dado buen resultado el siguiente procedimiento: se introduce el soporte en un tambor rotativo. Se pulveriza la disolución sobre el soporte, se llenan los poros. Durante la fase de pulverización se puede conducir aire caliente a través de la carga rotativa de soporte impregnado. En el caso del aire caliente se trata generalmente de aire con una temperatura que se sitúa en el intervalo de temperatura ambiente.

45 Por consiguiente, según la invención, la impregnación conforme al paso d) y al menos una parte del secado del material soporte impregnado conforme al paso e) se efectúan en un tambor, de modo que se introduce el material soporte en el tambor para la impregnación, se hace rotar el tambor, se inyecta la disolución en el tambor y se conduce a través

del tambor una corriente de aire con una temperatura entre 50°C y 100°C, preferentemente con una temperatura de aproximadamente 80°C, durante el secado. Por consiguiente, los pasos d) y e) se efectúan con poco gasto manual en un aparato (el tambor). Esto reduce los costes de producción.

- 5 En otra forma de realización de la presente invención es asimismo posible extraer el material soporte impregnado del tambor antes de finalizar el secado, y terminar el secado en un secador con una corriente de aire en el intervalo de temperaturas de 100°C a 150°C. Si bien el trasvase del tambor al secador es un paso de producción adicional, este puede conducir a un bajo contenido en agua.

- 10 El manejo del catalizador en su producción y en la incorporación en el reactor se facilita sensiblemente si en el caso del material soporte dispuesto se trata de productos de extrusión cilíndricos con un diámetro entre 1 mm y 2 mm. Entonces se puede manejar el catalizador como un material a granel. En la hidrogenación en fase líquida, los productos de extrusión cilíndricos son favorables desde el punto de vista de dinámica de corriente. Aerolyst® 3014 de Evonik se encuentra disponible en esta forma de presentación preferente. Como forma de catalizador alternativa se pueden emplear también bolas en el intervalo de diámetros entre 1 mm y 2 mm.

- 15 Antes de la activación, el precursor presenta preferentemente la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Dióxido de silicio:	de 84 % en peso a 86 % en peso;
Óxido de cobre:	de 14 % en peso a 16 % en peso;
Níquel:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Cromo:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Óxido de aluminio:	de 0 ppm en peso a 1000 ppm en peso;
Otras sustancias:	de 0 ppm en peso a 1 % en peso.

Es considerable que el cobre no se presenta en forma de óxido en esta etapa previa. Debido al oxígeno enlazado, el peso total de precursor se diferencia del de catalizador activo, por lo cual también difieren los datos cuantitativos relativos.

- 20 En la activación se reduce el CuO con H₂ para dar Cu. Se extrae el agua producida en este caso. Gracias al contacto con el cobre, ahora metálico, el catalizador se vuelve ahora activo en la hidrogenación. Una vez concluida la activación se elimina el oxígeno, de modo que el catalizador activo presenta la composición según la invención. El catalizador se reduce preferentemente in situ con hidrógeno líquido. No obstante, el catalizador también se puede activar convenientemente en la fase gaseosa.

- 25 El empleo de catalizadores producidos de este modo en procedimientos para la producción de alcoholes mediante hidrogenación de aldehídos según la presente invención es igualmente objeto de la invención.

La producción de precursor descrita, su activación y el empleo del catalizador activo en la hidrogenación de aldehídos, solucionan conjuntamente la tarea planteada.

- 30 Por consiguiente se produce un procedimiento combinado para la producción de un precursor, la activación del precursor para dar un catalizador activo y el empleo del catalizador para la hidrogenación de aldehídos. Por consiguiente, el procedimiento para la hidrogenación de aldehídos comprende los siguientes pasos:

- 35 a) disposición de un material soporte que contiene al menos 99 % en peso de dióxido de silicio;
 b) disposición de carbonato-hidróxido de cobre (II), hidrogenocarbonato amónico y/o carbonato amónico, amoníaco y agua;
 c) producción de una disolución de carbonato-hidróxido de cobre (II), hidrogenocarbonato amónico y/o carbonato amónico, amoníaco y agua, de modo que la disolución presenta una proporción de cobre entre 10 % en peso y 15 % en peso, situándose la proporción de la disolución entre 0 ppm en peso y 50 ppm en peso, y situándose la proporción de níquel de la disolución entre 0 ppm en peso y 50 ppm en peso;
 40 d) impregnación del material soporte con la disolución;
 e) secado del material soporte impregnado a temperaturas entre 50°C y 150°C;
 f) calcinación del material soporte impregnado desecado a temperaturas entre 300°C y 600°C bajo obtención de un precursor, que presenta en especial la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Dióxido de silicio:	de 84 % en peso a 86 % en peso;
Óxido de cobre:	de 14 % en peso a 16 % en peso;
Níquel:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Cromo:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Óxido de aluminio:	de 0 ppm en peso a 1000 ppm en peso;
Otras sustancias:	de 0 ppm en peso a 1 % en peso.

- 5 g) Paso del precursor por un reactor;
h) activación del precursor en el reactor mediante reducción con hidrógeno bajo obtención del catalizador activo, que presenta en especial la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Dióxido de silicio:	de 86 % en peso a 90 % en peso;
Cobre:	de 10 % en peso a 14 % en peso;
Níquel:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Cromo:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Óxido de aluminio:	de 0 ppm en peso a 1000 ppm en peso;
Otras sustancias:	de 0 ppm en peso a 1 % en peso.

- 10 i) Alimentación del catalizador activo en el reactor con una mezcla de empleo que contiene al menos un aldehído, así como al menos un componente acompañante, en presencia de hidrógeno, mediante lo cual se obtiene en especial una mezcla de productos que contiene al menos el alcohol correspondiente al aldehído hidrogenado, así como al menos un producto secundario,

15 efectuándose la impregnación y al menos una parte del secado en un tambor de modo que se introduce el material soporte en el tambor para la impregnación, se hace rotar el tambor, se inyecta la disolución en el tambor y se conduce a través del tambor una corriente de aire con una temperatura entre 50°C y 100°C durante el secado.

La invención se explicará ahora mas detalladamente por medio de ejemplos. A tal efecto, muestran:

- la Figura 1: diagrama de flujo de instalación del aparato de hidrogenación por lotes de alta presión empleado
- la Figura 2: transcurso de conversión y selectividad en la hidrogenación por lotes de una mezcla de C9-aldehídos con un catalizador que contiene cromo y níquel
- 20 la Figura 3: transcurso de conversión y selectividad en la hidrogenación por lotes de una mezcla de C9-aldehídos con un catalizador exento de cromo y níquel ("catalizador A")
- la Figura 4: transcurso de conversión y selectividad en la hidrogenación continua de una mezcla de C9-aldehídos con un catalizador A que contiene cromo y níquel, así como un catalizador C exento de cromo y níquel.

25 **Ejemplo 0:** producción de un precursor de un catalizador de Cu/SiO₂ exento de cromo y exento de níquel

Se impregna un soporte de SiO₂ a temperatura ambiente con una disolución de tetraaminocarbonato de cobre (según la invención producida a partir de carbonato-hidróxido de cobre (II), hidrogenocarbonato amónico y/o carbonato amónico, amoniaco y agua). Después se efectúa un secado en corriente de aire a temperaturas moderadas. Finalmente se calcina en aire a 450°C.

- 30 Como material soporte se emplea Aerolyst® 3041 de Evonik. Sus propiedades típicas son un contenido en SiO₂ mayor que 99 %, productos de extrusión cilíndricos con diámetros alrededor de 1,7 mm, volúmenes de poro de aproximadamente 1 cm³/g y superficies según BET de aproximadamente 150 m²/g.

A partir de carbonato-hidróxido de cobre, disolución de amoniaco concentrada, hidrogenocarbonato amónico y/o carbonato amónico y agua se produce una disolución de tetraaminocarbonato de cobre, que contenía

aproximadamente 13 % en peso de cobre. A continuación se diluyó de nuevo la disolución con agua a aproximadamente 11 % en peso de cobre.

5 Para la impregnación se pulverizó seguidamente la disolución diluida de tetraaminocarbonato de cobre sobre el material soporte. En la impregnación, el soporte rota en un tambor. Durante el proceso de pulverización se condujo una cierta cantidad de aire a través del lecho de cuerpo sólido. La cantidad de disolución de pulverización aplicada se debe dimensionar de modo que casi todos los poros se hayan llenado con líquido y la disolución de sal de cobre esté distribuida en todo el grano tras la impregnación.

10 El secado se efectuó en el mismo tambor. A tal efecto se calentó la corriente de aire que se conduce a través del tambor y la carga de cuerpos sólidos a temperaturas de aproximadamente 75°C. En este caso especial se secó aún posteriormente el catalizador a 120°C en corriente de aire en otro reactor antes de la calcinación.

La calcinación, en la que se hace reaccionar la sal de cobre esencialmente para dar óxido de cobre, se efectuó en un horno inundado con aire de manera continua, la GHSV (gas hourly space velocity) ascendía a 2000 h⁻¹, el catalizador se calcinó a 450°C durante 10 h en aire.

15 El catalizador se puede producir en principio según todos los procedimientos de impregnación en los que los poros de soporte se llenan con la disolución, a estos pertenecen, a modo de ejemplo, también la impregnación en vacío o la cubierta del soporte con disolución excedente.

El secado se puede efectuar también en otros agregados industriales habituales (secadores de pozo, hornos de cámaras, secadores de banda, secadores de tambor, secadores de vacío), las temperaturas de secado típicas se sitúan entre 50°C y 150°C.

20 También en la calcinación se pueden emplear diferentes agregados: hornos de pozo, hornos de cámaras, hornos rotativos, etc. Sin duda, la temperatura de 450°C tampoco es extremadamente determinante, también en este caso son concebibles temperaturas algo menores, así como temperaturas más elevadas.

25 El precursor producido de este modo contenía 15 % en peso de CuO y aproximadamente 85 % en peso de SiO₂. Para la activación para dar el catalizador se alimenta el precursor con una corriente de hidrógeno gaseosa a 10⁻¹⁰ Pa con 60 NI/h (STP). En este caso, la temperatura se aumentó cada hora de 60°C a 180°C en pasos de 30 K y se mantuvo constante durante 12 horas.

Ejemplo 1 (no según la invención): hidrogenación de C₉-aldehídos a partir de una hidroformilación cocatalizada a 180°C con un catalizador que contiene cromo y níquel

30 Como catalizador A se emplea un catalizador que contiene cromo, como el que se empleó también para los ensayos descritos en el documento DE19842370A1.

Para la realización de los ensayos de hidrogenación por lotes se empleó un reactor de acero refinado de alta presión de 1 l, agitado mediante circuito externo. El reactor dispone de una pieza insertada para el relleno con catalizador con un diámetro de 4 cm y una longitud de 30 cm. En la Figura 1 se representa un diagrama de flujo simplificado de la instalación.

35 El calentamiento del reactor y de los conductos se efectuó a través de bandas de calefacción enrolladas, el control y la regulación de la temperatura a través de un termoelemento PT100. La fase líquida se hizo circular a través de una bomba de rueda dentada Gather DS2X30 con velocidades de circulación de 45 l/h. El temperado de la fase líquida se efectuó con ayuda de un termostato LAUDA LTH350. Como portador de calor se empleó MARLO THERM SH. Para la separación de las fases se instaló un recipiente de acero refinado (volumen interno 2 l) y este se enfrió continuamente con agua. El separador de fases servía simultáneamente como depósito para el efluente líquido. Las alimentaciones de hidrógeno y nitrógeno se regularon a través de caudalímetros máscicos Bronkhorst F231M, o bien F231C. Antes de la realización de los experimentos por lotes se introdujeron 90 ml de catalizador A (anhidro) y se incorporaron en el reactor. La reducción de catalizadores de hidrogenación frescos se efectuó en corriente de hidrógeno a 10⁻¹⁰ Pa con 60 NI/h. En este caso, la temperatura se aumentó cada hora de 60°C a 180°C en pasos de 30 K y se mantuvo constante durante 12 horas. Se cargó el separador de fases con 1 l de efluente y se calentó la fase acuosa en circuito a través del bypass del reactor. Una vez alcanzada la temperatura de reacción necesaria se extrajo una muestra de bypass y se inició la reacción mediante apertura de la válvula esférica del reactor. Durante la reacción se extrajeron muestras en momentos definidos y se analizaron estas mediante offline-GC (7890B GC; FA Agilent Technologie).

Las conversiones y selectividades obtenidas en este ensayo se representan gráficamente en la Figura 2.

50 **Ejemplo 2 (según la invención):** hidrogenación de C₉-aldehídos a partir de una hidroformilación cocatalizada a 180°C con un catalizador exento de cromo y níquel

La hidrogenación por lotes con el catalizador exento de cromo y níquel del ejemplo 0 ("catalizador C") se realiza como se describe en el Ejemplo 1. En este caso se sustituye el catalizador A por catalizador C. El transcurso de conversión y selectividad muestra que con catalizador C se puede obtener una selectividad de alcohol claramente más elevada.

Ejemplo 3: comparación de larga duración de un catalizador que contiene cromo y níquel con uno exento de cromo y níquel

La evaluación paralela de catalizadores de hidrogenación alternativos se efectuó en una instalación de 16 compartimentos accionada continuamente para el análisis de sistemas catalizadores heterogéneos. La instalación dispone de un bloque de reactor central con 16 reactores de acero refinado separados con una longitud de 96 cm y un diámetro interno de 5 mm. El calentamiento del bloque de reactor se efectúa eléctricamente y permite un funcionamiento isotérmico de los reactores con una exactitud de $\pm 1^\circ\text{C}$. A través de un sistema de restrictores capilares se efectúa la distribución y la dosificación de los eductos líquidos y gaseosos, en este caso, el mantenimiento de presión de los reactores se basa en módulos de membrana de contrapresión de la firma Equilibar. Para la evaluación de los catalizadores de hidrogenación, tras estimación de la actividad del catalizador a partir de los ensayos por lotes descritos en los Ejemplos 1 y 2, se emplearon 0,2 g a 0,6 g de catalizador (anhidro) como fracción de tamizado (0,2 mm a 0,4 mm) y se diluyeron con fragmentos de cuarzo (0,3 mm a 0,5 mm). La dilución de los catalizadores empleados se efectuó siempre de modo que se ha generado una longitud constante de lecho activo catalíticamente de 10 cm. La hidrogenación en fase líquida se realiza en funcionamiento por aspersión, en este caso se debe alimentar hidrógeno gaseoso. El hidrógeno se presenta entonces parcialmente disuelto en la fase líquida y parcialmente como burbujas en la fase gaseosa. Además se hace circular gas de escape para evitar la acumulación de productos secundarios gaseosos. Por consiguiente, la prueba se efectuó a una temperatura de 180°C y una presión de hidrógeno de $25 \cdot 10^5$ Pa a una LHSV (liquid hourly space velocity) de 6 h^{-1} y una GHSV (gas hourly space velocity de hidrógeno gaseoso) de 2000 h^{-1} . Todas las medidas se efectuaron como determinación doble. El análisis de muestras de producto se efectuó mediante CG offline (7890B GC; FA Agilent Technologie), análogamente a los ensayos de hidrogenación según el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2.

Como muestra el transcurso de conversión y selectividad de este ensayo representado en la Figura 4, con el catalizador C exento de cromo y níquel según la invención se puede obtener una selectividad de alcohol elevada de manera constante, que se sitúa por encima de la del catalizador A que contiene cromo y níquel en todo el intervalo de tiempo de ensayo. Además, el catalizador C se distingue por un descenso del grado de conversión claramente menor frente al catalizador A.

La comparación de los ejemplos muestra que con el catalizador de Cu exento de Cr y Ni según la invención se pueden hidrogenar mezclas de C_5 , C_9 , C_{13} y C_{17} -aldehídos obtenidas a partir de hidroformilación técnica, y en este caso se obtienen mezclas de productos que contienen una proporción elevada de los correspondientes aldehídos, mientras que la proporción de productos secundarios no deseados es reducida.

Considerando un intervalo de tiempo más largo, los rendimientos de aldehído de los ensayos exentos de cromo y níquel no son mucho peores que los de ensayos comparativos con sistemas de Ni/Cu/Cr clásicos.

En la producción del catalizador exento de cromo y níquel se puede evitar el contacto con sustancias cancerígenas. El empleo de metales nobles no es necesario. No eran necesarios pasos de trabajo adicionales en la producción del catalizador, como por ejemplo una sulfuración. En la producción no eran necesarias temperaturas elevadas. Los resultados de hidrogenación son completamente satisfactorios. El catalizador parece ser empleable industrialmente de manera rentable.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de alcoholes mediante hidrogenación de aldehídos, en el que se pone en contacto una mezcla de empleo que contiene al menos un aldehído, así como al menos un componente acompañante, con un catalizador heterogéneo en presencia de hidrógeno, mediante lo cual se obtiene una mezcla de productos que contiene al menos el alcohol correspondiente al aldehído hidrogenado, así como al menos un producto secundario, comprendiendo el catalizador un material soporte, así como cobre aplicado sobre este,

caracterizado por que en el caso del material soporte se trata de dióxido de silicio;

y por que el catalizador presenta en forma activada la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Dióxido de silicio:	de 86 % en peso a 90 % en peso;
Cobre:	de 10 % en peso a 14 % en peso;
Níquel:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Cromo:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Óxido de aluminio:	de 0 ppm en peso a 1000 ppm en peso;
Otras sustancias:	de 0 ppm en peso a 1 % en peso.

- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador presenta en forma activada la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Dióxido de silicio:	de 87 % en peso a 89 % en peso;
Cobre:	de 11 % en peso a 13 % en peso;
Níquel:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Cromo:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Rutenio:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Paladio:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Platino:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Óxido de aluminio:	de 0 ppm en peso a 100 ppm en peso;
Agua:	de 0 ppm en peso a 100 ppm en peso;
Carbonatos:	de 0 ppm en peso a 100 ppm en peso;
Hidróxidos:	de 0 ppm en peso a 100 ppm en peso;
Otras sustancias:	de 0 ppm en peso a 0,5 % en peso.

- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que el volumen de poro específico del material soporte se sitúa entre 0,8 cm³/g y 1,2 cm³/g, determinado según el método de inmersión en ciclohexano, y por que la superficie específica del material soporte (superficie según BET) se sitúa entre 130 m²/g y 170 m²/g, determinada según el método ISO 9277.

- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 3, caracterizado por que se realiza a una presión entre 15·10⁵ Pa y 25·10⁵ Pa y a una temperatura entre 140°C y 180°C, seleccionándose presión y temperatura de modo que la mezcla de empleo y la mezcla de productos se presenten en una fase líquida.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el hidrógeno está presente en proporción sobreestequiométrica, seleccionándose la concentración de hidrógeno de modo que al menos una parte de hidrógeno se presente disuelto en la fase líquida.

- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 o según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que la mezcla de empleo procede de una hidroformilación y contiene como tal varios aldehídos con el mismo número n de átomos de carbono, así como correspondientes alcoholes y productos de punto de ebullición elevado, tratándose de un número natural entre tres y dieciocho en el caso de n.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la mezcla de empleo presenta la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Proporción total de aldehídos con nueve átomos de carbono:	25 % en peso a 75 % en peso;
Proporción total de alcoholes con nueve átomos de carbono:	10 % en peso a 55 % en peso;
Proporción total de acetales:	0,5 % en peso a 5,5 % en peso;
Proporción total de otros hidrocarburos:	0 % en peso a 40 % en peso;
Agua:	0 % en peso a 3 % en peso.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la mezcla de empleo presenta la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Proporción total de aldehídos con nueve átomos de carbono:	15 % en peso a 65 % en peso;
Proporción total de alcoholes con nueve átomos de carbono:	20 % en peso a 65 % en peso;
Proporción total de acetales:	0,5 % en peso a 5,5 % en peso;
Proporción total de otros hidrocarburos:	0 % en peso a 40 % en peso;
Agua:	0 % en peso a 1 % en peso.

5 9.- Procedimiento para la producción de un catalizador con los siguientes pasos:

- a) disposición de un material soporte que contiene al menos 99 % en peso de dióxido de silicio;
- b) disposición de carbonato-hidróxido de cobre (II), hidrogenocarbonato amónico y/o carbonato amónico, amoníaco y agua;
- 10 c) producción de una disolución de carbonato-hidróxido de cobre (II), hidrogenocarbonato amónico y/o carbonato amónico, amoníaco y agua, de modo que la proporción de cobre en la disolución se sitúa entre 10 % en peso y 15 % en peso, situándose la proporción de la disolución entre 0 ppm en peso y 50 ppm en peso, y situándose la proporción de níquel de la disolución entre 0 ppm en peso y 50 ppm en peso;
- d) impregnación del material soporte con la disolución;
- e) secado del material soporte impregnado a temperaturas entre 50°C y 150°C;
- 15 f) calcinación del material soporte impregnado desecado a temperaturas entre 300°C y 600°C bajo obtención de un precursor;
- g) activación del precursor mediante reducción con hidrógeno bajo obtención del catalizador activo,

20 caracterizado por que la impregnación y al menos una parte del secado se efectúan en un tambor de modo que se introduce el material soporte en el tambor para la impregnación, se hace rotar el tambor, se inyecta la disolución en el tambor y se conduce a través del tambor una corriente de aire con una temperatura entre 50°C y 100°C durante el secado.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el contenido en cobre de la disolución se sitúa entre 10,5 % en peso y 11,5 % en peso.

25 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado por que, en el caso del material soporte dispuesto, se trata de productos de extrusión cilíndricos con un diámetro entre 1 mm y 2 mm.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el precursor presenta la siguiente composición, que se completa para dar 100 % en peso:

Dióxido de silicio:	de 84 % en peso a 86 % en peso;
Óxido de cobre:	de 14 % en peso a 16 % en peso;
Níquel:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Cromo:	de 0 ppm en peso a 50 ppm en peso;
Óxido de aluminio:	de 0 ppm en peso a 1000 ppm en peso;
Otras sustancias:	de 0 ppm en peso a 1 % en peso.

30 13.- Empleo de los catalizadores producidos según una de las reivindicaciones 9 a 12 en procedimientos para la producción de alcoholes mediante hidrogenación de aldehídos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.

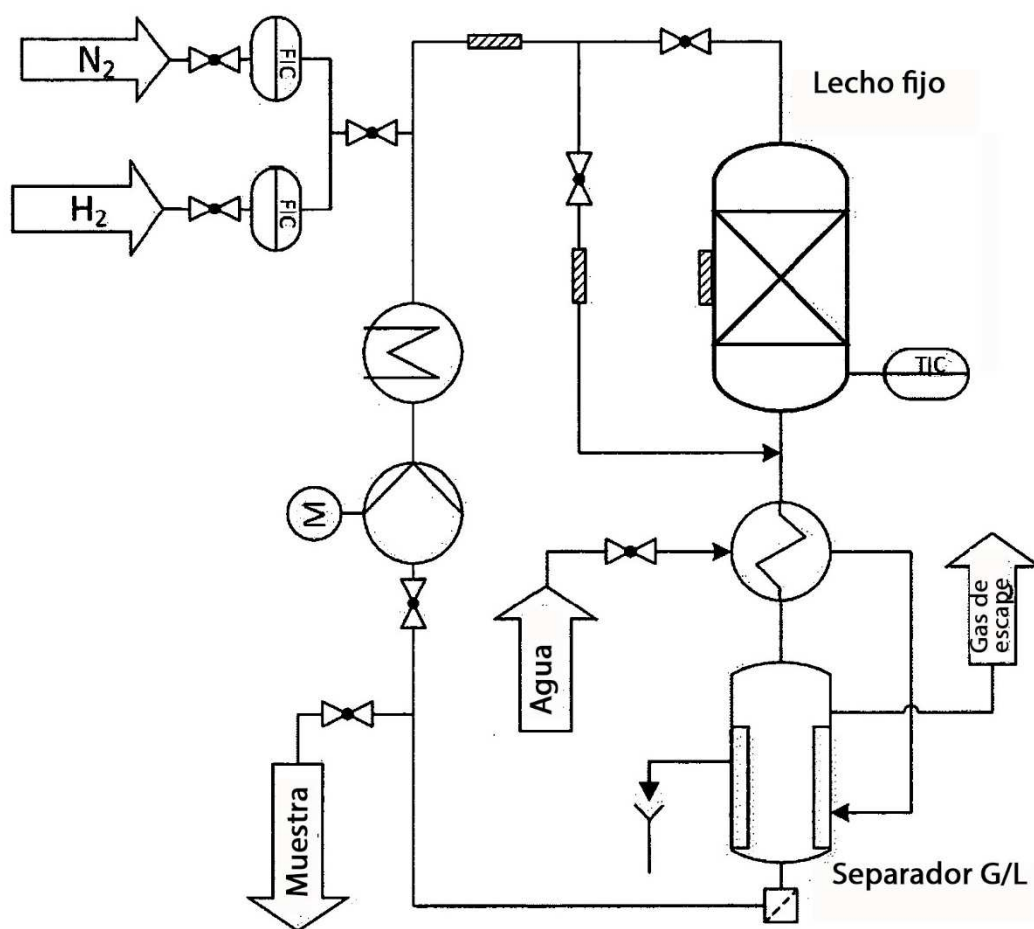


Fig. 1

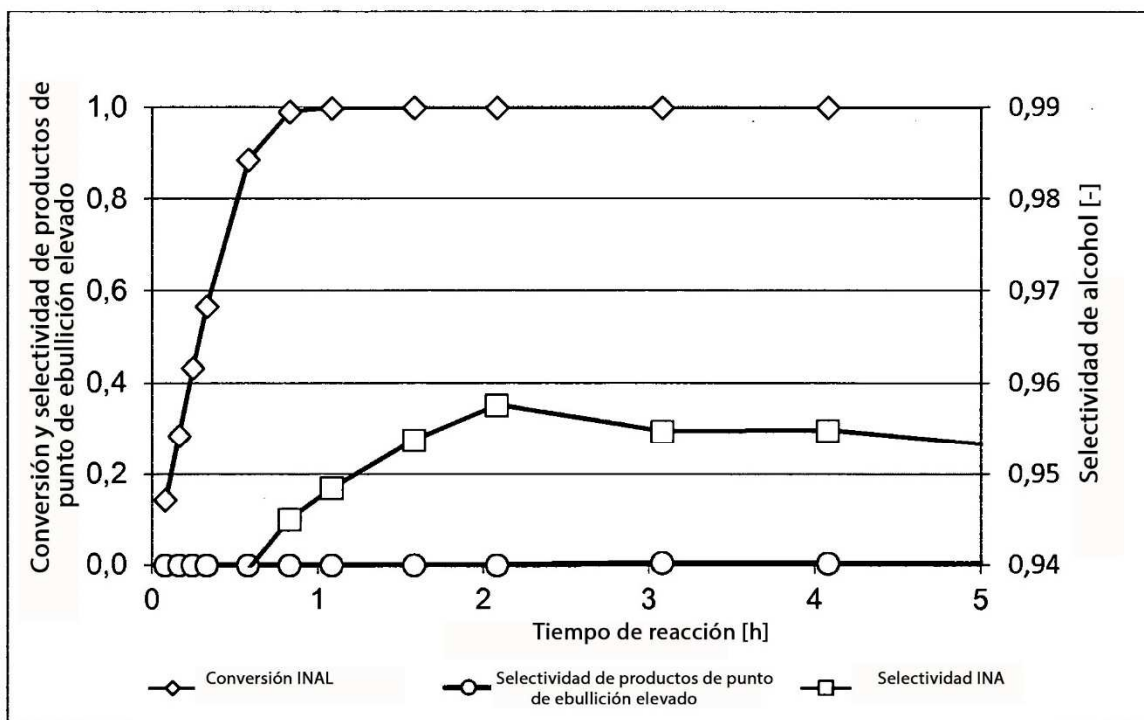


Fig. 2

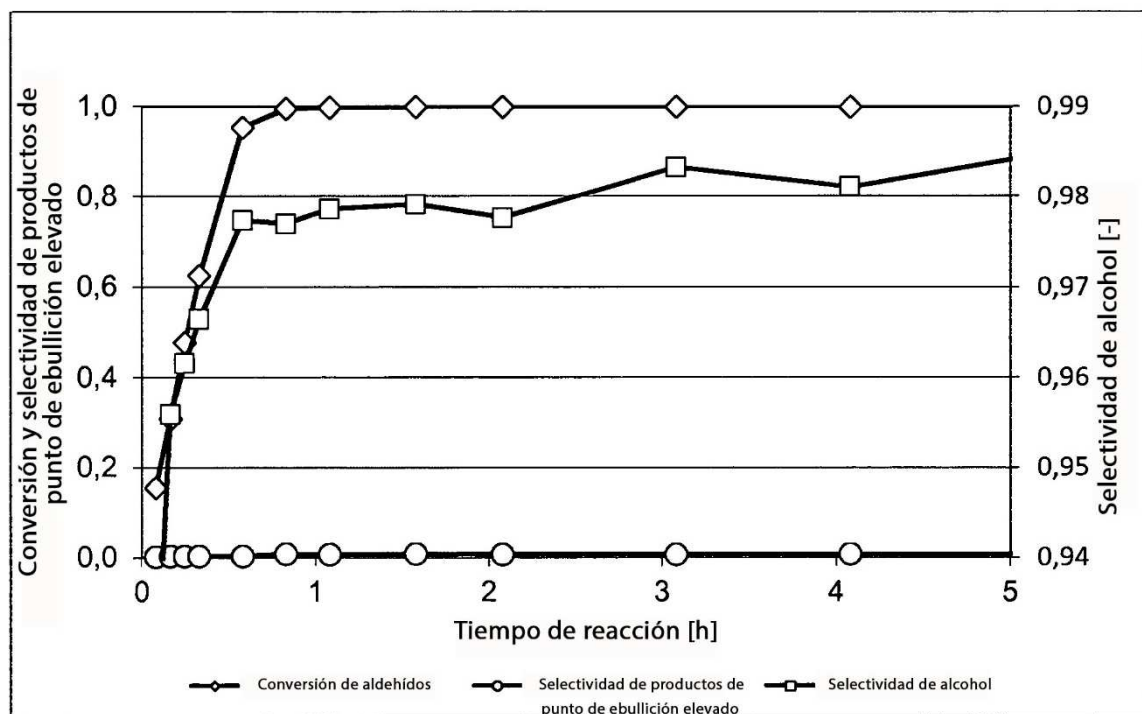


Fig. 3

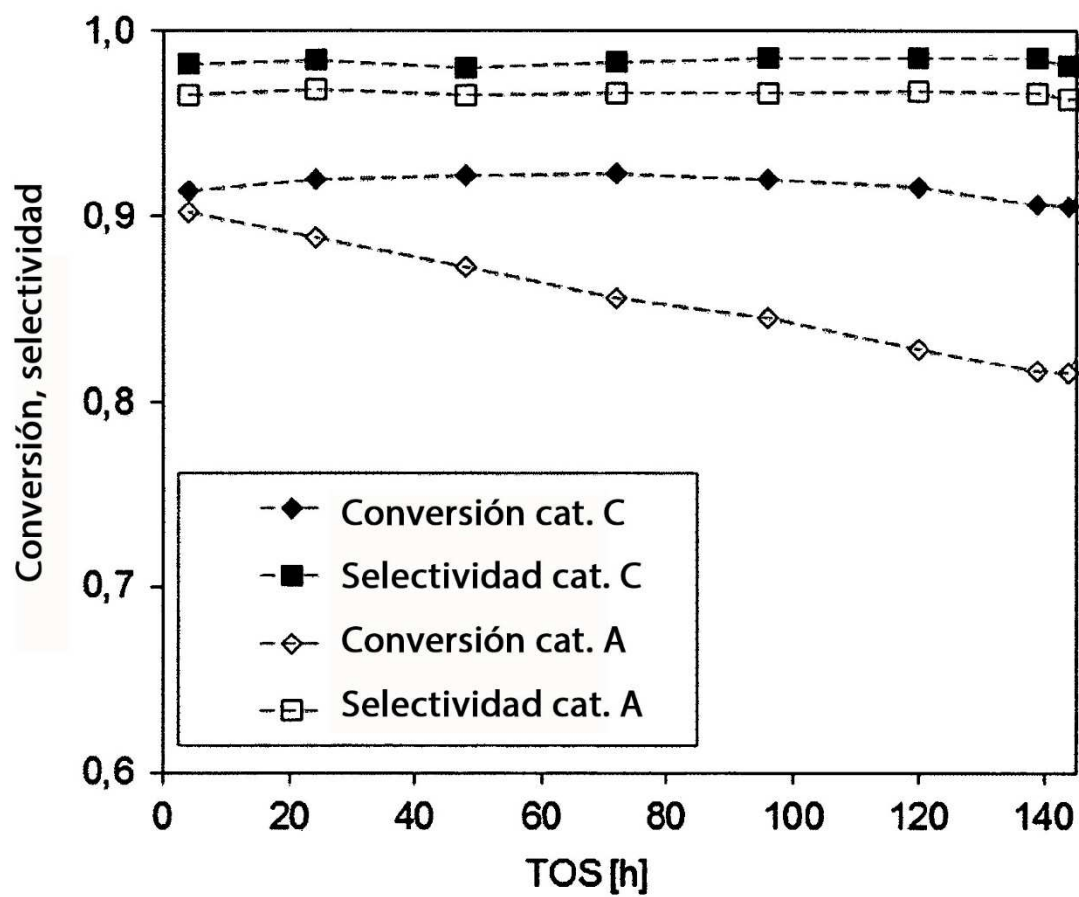


Fig. 4