

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 606**

51 Int. Cl.:

B01J 23/02 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 29/14 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2008 E 08774833 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2180947**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de alcoholes por hidrogenación de compuestos carbonílicos**

30 Prioridad:

31.08.2007 DE 102007041380

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

15.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAIZIK, ALFRED;
QUANDT, THOMAS;
LÜKEN, HANS-GERD y
BÜSCHKEN, WILFRIED**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 476 606 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de alcoholes por hidrogenación de compuestos carbonílicos

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de alcoholes por hidrogenación de compuestos carbonílicos, en particular de aldehídos.

5 Ciertos alcoholes se pueden preparar por hidrogenación catalítica de unos compuestos carbonílicos, que se han obtenido por ejemplo por hidroformilación de olefinas. Grandes cantidades de alcoholes se utilizan como disolventes y como productos intermedios para la preparación de muchos compuestos orgánicos. Unos importantes productos subsiguientes de alcoholes son agentes plastificantes y detergentes.

10 Es conocido reducir catalíticamente con hidrógeno a unos compuestos carbonílicos, en particular a unos aldehídos, para formar unos alcoholes. En tal caso se emplean con frecuencia unos catalizadores, que contienen por lo menos un metal de los grupos 1b, 2b, 6b, 7b y/o 8 del sistema periódico de los elementos. La hidrogenación de aldehídos se puede llevar a cabo de un modo continuo o discontinuo con unos catalizadores pulverulentos o troceados en una fase gaseosa o líquida.

15 Para la preparación a escala técnica de alcoholes por hidrogenación de unos aldehídos que proceden del proceso oxo (hidroformilación de olefinas), sobre todo en el caso de productos a de producción a gran escala, se usan unos procedimientos continuos con unos catalizadores dispuestos en un lecho sólido en una fase gaseosa o líquida.

20 En comparación con la hidrogenación en una fase gaseosa, la hidrogenación en una fase líquida tiene el más favorable balance energético y el más alto rendimiento de espacio y tiempo. Con una masa molecular creciente del aldehído que se ha de hidrogenar, es decir con unos puntos de ebullición crecientes, aumenta la ventaja del balance energético más favorable. Unos aldehídos de orden superior con más de 7 átomos de carbono son hidrogenados por consiguiente de manera preferida en una fase líquida.

25 La hidrogenación en una fase líquida tiene no obstante la desventaja de que, a causa de las altas concentraciones tanto de aldehídos como también de alcoholes se favorece la formación de compuestos que hierven a altas temperaturas por reacciones subsiguientes y secundarias. Así, unos aldehídos pueden pasar con mayor facilidad a tomar parte en reacciones aldólicas (de adición y/o condensación) y a formar con unos alcoholes unos semiacetales o acetales completos. Los acetales resultantes pueden formar, mediando separación de agua o de un alcohol, unos enoléteres que son hidrogenados en las condiciones de reacción para dar los éteres saturados. Estos subproductos secundarios disminuyen por consiguiente el rendimiento. Los subproductos designados como compuestos que hierven a altas temperaturas, pueden ser desdoblados de retorno en el mejor de los casos parcialmente en unas instalaciones conectadas posteriormente para dar unos productos valiosos, tales como unos aldehídos de partida y unos alcoholes dianas.

30 Las mezclas técnicas de aldehídos, que se emplean para la hidrogenación, ya contienen con frecuencia unos compuestos que hierven a altas temperaturas en diversas concentraciones.

35 En el caso de la hidroformilación de olefinas en presencia de unos catalizadores de cobalto se obtienen unos aldehídos en bruto que, junto a los ésteres de ácido fórmico (formiatos), contienen adicionalmente unos productos aldólicos, unos ésteres y éteres de orden superior así como unos acetales, como compuestos que hierven a altas temperaturas. Sí estas mezclas son hidrogenadas en una fase gaseosa, la mayor parte de los compuestos que hierven a altas temperaturas se pueden separar en un dispositivo evaporador y se someten a tratamiento en una etapa de procedimiento realizada por separado para proporcionar unos productos valiosos.

40 En el caso de la hidrogenación en una fase líquida, por el contrario, los compuestos que hierven a altas temperaturas permanecen en la fracción de afluencia en el reactor. Ellos son hidrogenados en su mayor parte en la etapa de hidrogenación, de manera tal que a partir de ellos ya no se puede obtener y recuperar ningún producto valioso.

45 En la patente de los EE.UU. US 5.059.710, el rendimiento de alcoholes se aumenta por medio de una hidrogenación de aldehídos en bruto mediante el recurso de que, en una etapa de procedimiento conectada delante de la hidrogenación, una parte de los compuestos que hierven a altas temperaturas se desdobra de retorno con agua a una temperatura elevada para proporcionar aldehídos o alcoholes. La hidrólisis y la hidrogenación son por lo tanto unas etapas de procedimiento separadas, no dándose ninguna información acerca del contenido de agua de la mezcla que se ha de hidrogenar.

50 Un procedimiento similar es divulgado en el documento US 4.401.834. También en este caso el desdoblamiento de compuestos que hierven a altas temperaturas se efectúa en presencia de agua antes de la etapa de hidrogenación propiamente dicha.

En el documento de patente británica GB 2 142 010 se describe un procedimiento para la hidrogenación de unos aldehídos en bruto con 6 hasta 20 átomos de C, que contienen unos compuestos que hierven a altas temperaturas y unas pequeñas cantidades de ciertos compuestos de azufre, para dar los correspondientes alcoholes saturados. La hidrogenación se efectúa en dos reactores conectados uno tras de otro. El primer reactor contiene un catalizador de MoS_2/C y el segundo reactor contiene un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La hidrogenación se lleva a cabo en ambos reactores mediando la adición de hasta 10 % de vapor de agua, referido a la corriente de eductos (productos de partida), en el intervalo de temperaturas de 180 a 260 °C y a una presión parcial de hidrógeno de 150 a 210 bares con un gran exceso de hidrógeno. Éste, según los Ejemplos, es tan grande que el agua añadida se encuentra prácticamente sólo en una fase gaseosa. La meta de este procedimiento se encuentra en la represión de la formación de hidrocarburos por hidrogenólisis de los alcoholes. Acerca de un aumento o respectivamente de una disminución de la cantidad de compuestos que hierven a altas temperaturas y de formiatos en el caso de la hidrogenación no se da ninguna información.

En el documento US 2.809.220 se describe una hidrogenación en fase líquida de unas mezclas de hidroformilación en presencia de agua. Como catalizador se emplean unos catalizadores que contienen azufre. La hidrogenación se lleva a cabo en el intervalo de presiones de 105 a 315 bares y en el intervalo de temperaturas de 204 a 315 °C en presencia de 1 a 10 % de agua, referido al educto. Con el fin de mantener al agua añadida en la fase gaseosa, se emplea un gran exceso de hidrógeno (de 892 a 3.566 Nm^3 (metros cúbicos en condiciones normales de presión y temperatura) de hidrógeno por cada m^3 de los eductos). En lo que se refiere al alto exceso de hidrógeno se remite a la discusión del documento GB 2 142 010. Es desventajoso en este procedimiento, por lo demás, el alto consumo específico de energía.

Otro procedimiento para la hidrogenación de una mezcla de hidroformilación lo divulga el documento de patente alemana DE 198 42 370. En éste se describe cómo se pueden hidrogenar unas mezclas de hidroformilación en una fase líquida en presencia de unos catalizadores con soporte que contienen cobre, níquel y cromo. Según sea el procedimiento de preparación de las mezclas de hidroformilación (procedimiento con rodio o cobalto) estas mezclas contienen agua. El procedimiento divulgado se ejecuta para la hidrogenación selectiva de los aldehídos para formar alcoholes, sin hidrogenación de las olefinas que no han sido convertidas químicamente en la hidroformilación, es decir que los compuestos que hierven a altas temperaturas (sobre todo los acetales) no son convertidos químicamente en un producto valioso. Esto es económicamente desfavorable y por lo tanto susceptible de mejoría.

En el documento de patente alemana DE 100 62 448 se describe un procedimiento para la hidrogenación continua de unas mezclas de reacción procedentes de la hidroformilación de olefinas con 4 hasta 16 átomos de C en una fase líquida homogénea en presencia de unos catalizadores de lecho sólido, que contienen por lo menos un elemento del octavo grupo secundario del sistema periódico, conteniendo la fase líquida homogénea de la fracción de descarga del reactor todavía entre 0,05 y 10 % en masa de agua y en el estado estacionario del procedimiento se alimenta un 3 a 50 % más de hidrógeno que lo que se consume mediante la hidrogenación.

Este procedimiento tiene la ventaja de que la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas en la fracción de descarga de la hidrogenación es muy pequeña al comienzo de un período de hidrogenación en el caso un catalizador por contacto fresco (de nueva aportación). Con un creciente período de tiempo de funcionamiento, sin embargo, aumenta la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas y disminuye el rendimiento de alcoholes.

En el documento de solicitud de patente internacional WO 01/87809, para la disminución de la formación de productos secundarios en el caso de la hidrogenación de aldehídos, a la fracción de afluencia en el reactor de hidrogenación se le añade una cantidad soluble en ella de una base del tipo de una sal (M^+) ($\text{A}^{\text{n-}}$), representando (M^+) un ion de un metal alcalino o un equivalente de un ion de un metal alcalino-térreo y ($\text{A}^{\text{n-}}$) un anión de un ácido con un valor de pKa mayor que 2 y representando n la valencia del anión. Es desventajoso en el caso de este procedimiento el hecho de que las sales añadidas se encuentran después de la hidrogenación en la fracción de descarga de la hidrogenación. Estas sustancias pueden ser separadas a partir de ésta solamente de una manera costosa y provocan por consiguiente gastos. En el caso del tratamiento directo por destilación, las sales añadidas pueden depositarse en la instalación de destilación y conducir a trastornos de la producción. Cuando esto no ocurre, las sales añadidas llegan a la fracción de colas de la destilación. Ésta, entonces, no se puede utilizar para muchas finalidades a causa de su contenido de sales.

Subsistía por lo tanto la misión de desarrollar un procedimiento de hidrogenación, con el que sean hidrogenados unos compuestos carbonílicos, en particular unos aldehídos, con altas selectividades para dar los correspondientes alcoholes saturados, siendo mantenida casi constante la selectividad durante un período de tiempo largo y no siendo necesaria la adición de unas sustancias que sean difíciles de eliminar desde el material de hidrogenación.

Se encontró por fin que unos compuestos carbonílicos, en particular unos aldehídos, pueden ser hidrogenados durante un largo período de tiempo con una alta selectividad, casi constante, para dar los correspondientes alcoholes, cuando se utiliza un catalizador de hidrogenación, que se compone de un material de soporte y de por lo menos un metal activo para la hidrogenación, estando basado el material de soporte en dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de silicio o sus óxidos mixtos, y siendo el metal activo para la hidrogenación

por lo menos un elemento del conjunto formado por cobre, cobalto, níquel y cromo, y en el que el material de soporte contiene el elemento bario.

5 Es objeto del invento por consiguiente un procedimiento para la preparación de alcoholes por hidrogenación de compuestos carbonílicos, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación caracterizado como precedentemente se ha mencionado, de acuerdo con la reivindicación 1.

El procedimiento conforme al invento mediando utilización del catalizador tiene una serie de ventajas inesperadas.

10 La formación de unos compuestos que hierven a altas temperaturas en el caso de la hidrogenación de aldehídos en una fase líquida mediante unas reacciones secundarias, tales como por ejemplo una reacción por adición aldólica, una condensación aldólica, una formación de acetales o una formación de éteres, es muy pequeña en el caso de la utilización de los catalizadores conformes al invento. La selectividad para la formación de alcoholes permanece casi constante durante un largo período de tiempo, típicamente de más que 2.000 horas de trabajo. La actividad del catalizador disminuye solamente con lentitud. Ella, por ejemplo en el caso de la hidrogenación de unas correspondientes mezclas de hidroformilación para formar un isononanol, aproximadamente después de 2.000 horas de trabajo sigue siendo todavía más que un 99 % del valor resultante después de 50 h (porcentaje de las 15 proporciones en peso del isononanol en las fracciones de descarga de la hidrogenación). A partir del material de catalizador no se separan por disolución durante la hidrogenación unas sustancias que puedan llegar a la fracción de descarga de la hidrogenación. Condicionado por esto, en el caso del tratamiento por destilación se obtienen unas fracciones exentas de sales, que permiten su mejor aprovechamiento. A causa de la alta selectividad, se puede aumentar la temperatura de hidrogenación, sin que se inicie un aumento apreciable de las reacciones secundarias. 20 De esta manera el rendimiento de espacio y tiempo puede ser aumentado o éste, en el caso de un retroceso de la actividad del catalizador, se puede mantener constante, lo cual conduce a una más larga durabilidad del catalizador. La elevación de la temperatura de hidrogenación hace posible el mejor aprovechamiento del calor de hidrogenación.

25 El catalizador de hidrogenación se compone de un material de soporte, que está basado en dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de silicio o sus óxidos mixtos y que contiene el elemento bario, y en el metal activo para la hidrogenación que ha sido aplicado sobre este material de soporte, que es por lo menos un elemento del conjunto formado por cobre, cobalto, níquel y cromo.

Como material precursor del soporte se pueden emplear óxido de aluminio, un alumosilicato, dióxido de silicio, dióxido de titanio o dióxido de zirconio. Un preferido material precursor del soporte es un óxido de aluminio, en particular el γ -óxido de aluminio.

30 El material de soporte o respectivamente el material precursor del soporte contiene por regla general poros. En el caso de los materiales de soporte empleados se puede diferenciar entre microporos (con un diámetro de poros más pequeño que 2 nm), mesoporos (con un diámetro de poros de 2 a 50 nm) y macroporos (con un diámetro de poros mayor que 50 nm). La porosidad de los materiales de soporte puede ser uniformemente microporosa, mesoporosa o macroporosa, pero también puede estar presente cualquier combinación arbitraria de estas clases de tamaños de 35 poros. Con frecuencia pueden encontrarse unas distribuciones bimodales de tamaños de poros.

Típicamente, la porosidad de los materiales de soporte es tal que el diámetro medio de poros sea de aproximadamente 10 a 30 nm, la superficie según BET sea de aproximadamente 80 a 300 m²/g y el volumen de poros (determinado mediante el método del ciclohexano) sea de aproximadamente 0,4 a 0,9 ml/g.

40 Tales materiales de soporte o respectivamente compuestos precursores del soporte son en sí conocidos y son obtenibles comercialmente en una estructuración múltiple y variada.

45 El material precursor del soporte se hace reaccionar con un compuesto de bario para dar el soporte terminado. En el material de soporte, el bario está presente en la etapa de oxidación 2 en forma de un óxido metálico, en forma de una sal del material precursor del soporte, en forma de un óxido mixto o eventualmente en forma de otro compuesto distinto. El contenido del compuesto de bario, calculado como óxido de bario, está situado, referido al catalizador reducido, en el intervalo de 0,1 a 2 % en masa, en particular en el intervalo de 0,3 a 0,7 % en masa.

50 Sobre el material de soporte modificado con bario de esta manera se aplica por lo menos un metal activo para la hidrogenación, tomado del conjunto formado por cobre, cromo, níquel y cobalto. El catalizador puede contener uno o varios de los metales activos para la hidrogenación. De manera preferida, el catalizador contiene los metales cobre, cromo y níquel. De manera especialmente preferida, el catalizador contiene como metal activo para la hidrogenación la combinación de los tres metales cobre, cromo y níquel.

El contenido global de metales activos para la hidrogenación está situado, referido al catalizador reducido, en el intervalo de 1 a 40 % en masa, en particular en el intervalo de 5 a 25 % en masa, calculado como metal.

- El procedimiento para la producción del catalizador de hidrogenación se efectúa de un modo tal que, en una primera etapa, sobre un material de soporte que está basado en dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de silicio o en sus óxidos mixtos, se aplica una solución, que contiene un compuesto de bario, y el material de soporte tratado de esta manera se seca y a continuación se calcina, y en una segunda etapa, sobre el material de soporte tratado de esta manera se aplica una solución, que contiene por lo menos un compuesto de los elementos cobre, cobalto, níquel y cromo, y el material de soporte tratado de esta manera se seca y a continuación se calcina.
- En la primera etapa de procedimiento, sobre el material precursor del soporte se aplican uno o varios compuestos de bario. De manera preferida, esto se efectúa mediante aplicación por atomización de una solución sobre el material de soporte o mediante impregnación del material precursor del soporte con una solución, que contiene uno o varios compuestos de bario.
- Unos apropiados compuestos de bario son, por ejemplo, acetato de bario, cloruro de bario (hidrato), hidróxido de bario octahidrato, nitrato de bario y cloruro de bario dihidrato. Un compuesto empleado de manera preferente es el nitrato de bario.
- De manera preferida, los compuestos de bario son aplicados en forma de una solución acuosa.
- La aplicación del compuesto de bario puede efectuarse en una fase de trabajo o en varias fases de trabajo, pudiendo diferenciarse las soluciones utilizadas en las pasadas individuales en lo que se refiere a la concentración y a la composición.
- Después de la aplicación del compuesto de bario, el material de soporte en bruto es secado previamente en una corriente de aire en el intervalo de temperaturas de 80 a 120 °C. Si la aplicación del compuesto de bario se efectúa en varias etapas, se puede secar después de cada etapa. Después de la desecación previa, el material de soporte en bruto es calcinado en el intervalo de temperaturas de 400 a 650 °C, en particular en el intervalo de 420 °C a 550 °C.
- Después de la calcinación se aplican sobre el material de soporte uno o varios de los metales activos para la hidrogenación cobre, cromo, níquel y cobalto. La aplicación se efectúa de una manera análoga a como se ha descrito para la aplicación del compuesto de bario, a saber tratando el material de soporte con una solución de los correspondientes compuestos metálicos. Se utilizan de manera preferida unas soluciones acuosas de compuestos de los metales activos para la hidrogenación.
- Para la preparación de estas soluciones, se pueden emplear por ejemplo los siguientes compuestos: Formiato de cobre, acetato de cobre, cloruro de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, acetilacetato de cobre y los correspondientes complejos con grupos aquo y ammino de estos compuestos; Formiato de cobalto, acetato de cobalto, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetilacetato de cobalto, así como los complejos con grupos aquo y ammino que se derivan de ellos; Formiato de níquel, acetato de níquel, acetilacetato de níquel, cloruro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel, y complejos del tipo aquo y ammino que se derivan de ellos; Formiato de cromo, acetato de cromo, acetilacetato de cromo, cloruro de cromo, nitrato de cromo, sulfato de cromo, y complejos con grupos aquo y ammino que se derivan de ellos, así como cromato de amonio y dicromato de amonio.
- Si el catalizador debe de contener más de un metal activo para la hidrogenación, entonces convenientemente el soporte será tratado con una solución en común de los metales que se han de combinar. Sin embargo, también es posible aplicar de un modo consecutivo sobre los soportes unas correspondientes soluciones de los metales que se han de combinar, pudiendo secarse después de cada etapa.
- En particular, el soporte del catalizador es tratado con una solución en común de unos compuestos de los tres metales cobre, cromo y níquel.
- Después de la aplicación de los compuestos de los metales activos para la hidrogenación y de una desecación previa, el catalizador en bruto es calcinado en el intervalo de temperaturas de 400 °C a 650 °C, en particular en el intervalo de temperaturas de 420 °C a 550 °C.
- Cuando los metales activos para la hidrogenación son aplicados en forma de formiatos o nitratos sobre los soportes, entonces eventualmente se puede prescindir de una calcinación.
- Los catalizadores se preparan convenientemente en una forma que ofrece, en el caso de la hidrogenación, una pequeña resistencia a la circulación, tales como por ejemplo tabletas, cilindros, cuerpos extrudidos en cordones o anillos. En el caso de la producción del catalizador, el material precursor del soporte se lleva de un modo usual a

una forma correspondiente. Un material precursor del soporte que ha sido conformado también es obtenible comercialmente.

5 El procedimiento conforme al invento para la preparación de alcoholes por hidrogenación de compuestos carbonílicos se efectúa de una manera en sí conocida, llevándose a cabo la hidrogenación sin embargo en presencia de un catalizador de hidrogenación, tal como más arriba se ha descrito.

En el procedimiento conforme al invento, la hidrogenación se puede llevar a cabo de un modo continuo o discontinuo en presencia de unos catalizadores finamente divididos o conformados, dispuestos en el lecho sólido. La hidrogenación continua en presencia de un catalizador dispuesto en el lecho sólido, en cuyo caso en las condiciones de reacción el producto o la fase de eductos se encuentra principalmente en el estado líquido, es preferida.

10 Si la hidrogenación se lleva a cabo de un modo continuo en presencia de un catalizador dispuesto en el lecho sólido, entonces es conveniente transformar el catalizador, antes de la hidrogenación, en la forma activa. Esto puede efectuarse por reducción del catalizador con unos gases que contienen hidrógeno, de acuerdo con un programa de temperaturas. En tal caso, la reducción se puede llevar a cabo eventualmente en presencia de una fase líquida, que es conducida por encima del catalizador, tal como se describe por ejemplo en el documento DE 199 33 348.

15 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en isocorriente en una fase en corrimiento o de manera preferida en una fase líquida en unos reactores de tres fases, siendo distribuido finamente el hidrógeno de una manera de por sí conocida en la corriente líquida de eductos o productos. En el interés de obtener una distribución uniforme del líquido, una evacuación mejorada del calor de reacción y un alto rendimiento de espacio y tiempo, los reactores se hacen funcionar preferiblemente con unas altas cargas con líquido de 15 a 120, en particular de 25 a 20 80 m³ por m² de sección transversal del reactor vacío y por hora. Si un reactor se hace funcionar de un modo isotérmico y en paso directo, entonces la carga específica con catalizador (LHSV acrónimo de Liquid Hourly Spatial Velocity = velocidad espacial horaria de líquido) puede adoptar unos valores comprendidos entre 0,1 y 10 h⁻¹.

25 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo con hidrógeno en un intervalo de presiones de 5 a 100 bares, situadas de manera preferida entre 5 y 40 bares, de manera especialmente preferida en el intervalo de 10 a 25 bares. Las temperaturas de hidrogenación están situadas entre 120 y 220 °C, en particular entre 140 y 190 °C.

El hidrógeno empleado para la hidrogenación puede contener unos gases inertes, tales como por ejemplo metano o nitrógeno. De manera preferida, se emplea hidrógeno con una pureza mayor que un 98 %, en particular mayor que un 99 %.

30 Para el procedimiento conforme al invento se pueden escoger diferentes variantes del procedimiento. Éste se puede llevar a cabo en unas condiciones adiabáticas o prácticamente isotérmicas, es decir con un aumento de temperaturas más pequeño que 10 °C, en una o varias etapas. En el último caso, se pueden hacer trabajar todos los reactores, que son convenientemente reactores tubulares, en unas condiciones adiabáticas o prácticamente isotérmicas, así como uno o varios de ellos se pueden hacer trabajar en unas condiciones adiabáticas y los otros en 35 unas condiciones prácticamente isotérmicas. Por lo demás, es posible hidrogenar los compuestos carbonílicos o las mezclas de compuestos carbonílicos en presencia de agua en paso directo o con una devolución del producto.

40 Con el catalizador de hidrogenación y el procedimiento conforme al invento se pueden hidrogenar fundamentalmente todos los compuestos carbonílicos para dar los correspondientes alcoholes. En particular, se pueden hidrogenar unos aldehídos para dar unos alcoholes primarios, unas cetonas para dar unos alcoholes secundarios, unos aldehídos insaturados en α,β para dar unos alcoholes primarios saturados y unas cetonas insaturadas en α,β para dar unos alcoholes secundarios saturados. Estos compuestos carbonílicos pueden contener otros grupos 45 funcionales, tales como por ejemplo grupos hidroxilo o alcoxi. Además de ello, pueden estar presentes otros dobles enlaces olefínicos no conjugados que, dependiendo del catalizador y de las otras condiciones del procedimiento, pueden ser no hidrogenados o hidrogenados parcial o completamente.

45 La hidrogenación de cetonas o aldehídos insaturadas/os en α,β se lleva a cabo de manera preferida sin ninguna adición de agua y la hidrogenación de cetonas y aldehídos no conjugadas/os se lleva a cabo de manera preferida mediando una adición de agua, tal como se describe por ejemplo en el documento DE 100 62 448.

Con ayuda del procedimiento conforme al invento se hidrogenan de manera preferida unos compuestos carbonílicos con 4 hasta 25 átomos de C, tales como en particular aldehídos o cetonas saturados/as o insaturados/as con 4 hasta 25 átomos de C.

50 Para reducir al mínimo las reacciones secundarias y por consiguiente elevar el rendimiento de alcoholes, es conveniente limitar la concentración de compuestos carbonílicos en la fracción de afluencia al reactor. En particular, en el caso de la hidrogenación de unas mezclas de hidroformilación con 8 hasta 17 átomos de C, el contenido de aldehídos en la fracción de afluencia al reactor está situado entre 1 y 35 % en masa, en particular entre 5 y 25 % en

masa. El deseado intervalo de concentraciones se puede ajustar, en el caso de unos reactores que se hacen funcionar en el modo de funcionamiento de bucle, a través de la tasa de circulación (relación cuantitativa de la fracción de descarga de hidrogenación devuelta a los eductos).

5 Los compuestos carbonílicos empleados en el procedimiento conforme al invento se pueden haber preparado por diferentes vías:

Las cetonas insaturadas en α,β se pueden preparar, por ejemplo, mediante una condensación de dos cetonas o mediante una condensación de una cetona con un aldehído, tal como por ejemplo la oct-3-en-2-ona se puede preparar a partir de n-pentanal y acetona;

10 los aldehídos insaturados en α,β se pueden preparar mediante una condensación aldólica de aldehídos, por ejemplo el 2-etil-hex-2-enal se puede preparar a partir de n-butanal, el 2-propil-hept-2-enal se puede preparar a partir de n-pentanal, o una mezcla de decenales isómeros se puede preparar por condensación de por lo menos dos diferentes aldehídos de C_5 . De manera preferida, se emplea una mezcla de decenales, que se había preparado por condensación de unos aldehídos de C_5 , tales como en particular valeraldehído.

15 Los aldehídos insaturados no conjugados que se emplean en el procedimiento conforme al invento, se preparan predominantemente por hidroformilación.

Los eductos para la preparación por hidroformilación de los aldehídos o respectivamente de la mezcla de reacción son unas olefinas o unas mezclas de olefinas con 3 hasta 24, en particular con 4 hasta 16 átomos de carbono, que tienen dobles enlaces C-C situados en los extremos o en el interior, tales como p.ej. 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 20 1- o 2-penteno, 2-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-2, 3-metil-buteno-1, 1-, 2- o 3-hexeno, la mezcla de las olefinas de C_6 (dipropeno) que resulta en el caso de la dimerización de propeno, heptenos, 2- o 3-metil-1-hexeno, octenos, 2-metil-heptenos, 3-metil-heptenos, 5-metil-hepteno-2, 6-metil-hepteno-2, 2-etil-hexeno-1, la mezcla de las olefinas de C_8 isómeras (dibuteno) que resulta en el caso de la dimerización de butenos, nonenos, 2- o 3-metil-octenos, la mezcla de las olefinas de C_9 (tripropeno) que resulta en el caso de la trimerización de propeno, decenos, 2-etil-1- 25 octeno, dodecenos, la mezcla de las olefinas de C_{12} (tetrapropeno o tributeno) que resulta en el caso de la tetramerización de propeno o de la trimerización de butenos, tetradecenos, pentadecenos, hexadecenos, la mezcla de las olefinas de C_{16} (tetrabuteno) que resulta en el caso de la tetramerización de butenos, así como las mezclas de olefinas que se han preparado por oligomerización concomitante de unas olefinas que tienen un diverso número de átomos de carbono (de manera preferida de 2 hasta 4), eventualmente después de una separación por destilación en unas fracciones que tienen una igual o similar longitud de las cadenas. Asimismo se pueden emplear unas olefinas o mezclas de olefinas, que se han producido mediante una síntesis de Fischer-Tropsch así como unas olefinas que se habían obtenido por oligomerización de eteno o unas olefinas que son accesibles a través de unas reacciones de metátesis. Unos eductos preferidos para la preparación de las mezclas de hidroformilación son unas 30 mezclas de olefinas de C_8 , C_9 , C_{12} , C_{15} o C_{16} . De manera especialmente preferida, se emplean en el procedimiento conforme al invento unas mezclas de hidroformilación que se han preparado a partir de unas olefinas de C_8 o C_{12} o de unas mezclas de olefinas de C_8 o C_{12} . Se emplea de manera especialmente preferida el aldehído de C_9 isononanal que es obtenible por hidroformilación de dibuteno.

Las olefinas se someten a hidroformilación de un modo usual y proporcionan entonces los eductos para el procedimiento de hidrogenación conforme al invento. Se trabaja por regla general con unos catalizadores de rodio o 40 cobalto, así como con o sin unas adiciones estabilizadoras de los complejos, tales como fosfinas orgánicas o fosfitos. Las temperaturas y presiones, según sea el catalizador o la olefina, pueden variar dentro de amplios límites. Una descripción de la hidroformilación de olefinas se encuentra p.ej. en la obra de J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide* (nuevas síntesis con monóxido de carbono), editorial Springer, Heidelberg-Nueva York, 1980, páginas 99 y siguientes, así como en la obra de Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* (Enciclopedia de la tecnología química), tomo 17, 4ª edición, John Wiley & Sons, páginas 902 hasta 919 (1996).

Las mezclas de reacción de la hidroformilación, antes de su empleo en el procedimiento conforme al invento, se liberan convenientemente en primer lugar del catalizador. Cuando se ha utilizado un catalizador de cobalto, esto puede suceder mediante una descarga de la presión, una oxidación de los compuestos carbonílicos de cobalto que han permanecido en la mezcla de hidroformilación, en presencia de agua o de un ácido acuoso, y una separación de 50 la fase acuosa. Los procedimientos de descobaltación (es decir eliminación del cobalto) son bien conocidos véanse p.ej. Falbe, cita anterior, Kirk-Othmer, cita anterior 164, 175, y el procedimiento de BASF.

Cuando se emplea un compuesto de rodio como catalizador de hidroformilación, éste puede ser separado p.ej. mediante una evaporación en capa delgada, como un residuo de la destilación.

Las mezclas de reacción de la hidroformilación catalizada por cobalto, que han sido liberadas del catalizador de hidroformilación, contienen por lo general de 3 a 40 % en masa, en la mayor parte de los casos de 5 a 30 % en masa de compuestos volátiles que hierven fácilmente, principalmente las olefinas que no han sido convertidas químicamente y, junto a ellos, los correspondientes hidrocarburos saturados, así como de 0,05 a 5 % de agua, de 30

a 90 % en masa de aldehídos, de 5 a 60 % en masa de alcoholes, hasta 10 % en masa de formiatos de estos alcoholes y de 3 a 15 % en masa de compuestos que hierven a altas temperaturas.

5 Se ha de resaltar, sin embargo, que el procedimiento conforme al invento se puede realizar también con unas mezclas de hidroformilación, cuya composición en este o aquel respecto no corresponda a estos datos. Así, por ejemplo, antes de la hidrogenación, los hidrocarburos (las olefinas y parafinas) se pueden separar con respecto de la mezcla de hidroformilación.

Las fracciones de descarga de la hidrogenación, obtenidas de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, son tratadas por destilación. Esto sucede a la presión normal o a una presión reducida. En el caso de unos alcoholes que hierven a altas temperaturas se prefiere la destilación a una presión disminuida.

10 Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento con mayor detalle.

Ejemplo 1: Preparación de un primer catalizador de hidrogenación

Un soporte de óxido de aluminio comercial (de la entidad Axens) en forma de unos cuerpos extrudidos con un diámetro de aproximadamente 1,2 mm, con una superficie según BET de aproximadamente 260 m²/g y con un volumen de poros (determinado mediante el método del ciclohexano) de 0,7 ml/g se modificó en primer lugar con unos compuestos de sodio para la neutralización parcial de los centros ácidos. Para esto 500 g de los cuerpos extrudidos se rellenaron en un tubo de vidrio y éste se puso en vacío durante aproximadamente 30 min. A continuación, la solución de impregnación, que era una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio (w(NaOH) = 0,24 %), se aspiró desde abajo hasta por encima del borde superior de la carga a granel de cuerpos sólidos. Después de un período de tiempo de acción de aproximadamente 15 minutos, la solución que no había sido absorbida por el soporte se dejó salir. Los cuerpos extrudidos impregnados se secaron en primer lugar en una corriente de aire a 120 °C, a continuación se calentaron con una velocidad de 2 °K/min hasta 450 °C y a esta temperatura se calcinaron durante 6 h. El material precursor del catalizador, producido de esta manera, contenía formalmente 0,1 % en masa de sodio.

El soporte de óxido de aluminio modificado con sodio fue a continuación impregnado por medio de una impregnación en vacío con una solución amoniacal que contenía compuestos de níquel, cobre y cromo. Para esto en primer lugar en una mezcla de una solución de cobre-tetramin-carbonato (con un contenido de Cu calculado por determinación electrogravimétrica: de 13,9 % en masa, un contenido de NH₃ según Kjeldahl: de 13,0 % en masa y una densidad a 20 °C: de 1,242 g/cm³) y de una solución de níquel-hexammin-carbonato (con un contenido de Ni calculado a partir de un compuesto de partida: de 11,2 % en masa, un contenido de NH₃ según Kjeldahl: de 18,6 % en masa, y una densidad a 20 °C: de 1,29 g/cm³) se introdujo con agitación una solución de dicromato de amonio (contenido de cromo calculado: 7,1 % en masa). El contenido de cobre, níquel y cromo de la solución de impregnación de color verde oscuro, calculado a partir de los compuestos de partida, era de 8,1 % en masa de cobre, de 3,6 % en masa de níquel, y de 0,7 % en masa de cromo. La densidad de la solución era de 1,26 g/cm³. Para la impregnación en vacío 500 g de los cuerpos extrudidos se rellenaron en un tubo de vidrio y éste se puso en vacío durante aproximadamente 30 min. A continuación, la solución de impregnación se aspiró desde abajo hasta por encima del borde superior de la carga a granel de cuerpos sólidos. Después de un tiempo de acción de aproximadamente 15 minutos, la solución, que no había sido absorbida por el soporte, se dejó salir. Los gránulos comprimidos húmedos, en primer lugar se secaron en una corriente de aire a 120 °C, a continuación se calentaron hasta 450 °C con una velocidad de 3 °K/min y a esta temperatura se calcinaron durante 10 h. Después de la calcinación, el catalizador contenía formalmente: 86 % en masa de Al₂O₃, 6,4 % en masa de Cu, 2,9 % en masa de Ni, 0,6 % en masa de Cr y 0,09 % en masa de Na.

Ejemplo 2: Preparación de un segundo catalizador de hidrogenación

Un soporte de óxido de aluminio comercial (de la entidad Axens) en forma de cuerpos extrudidos con un diámetro de aproximadamente 1,2 mm, una superficie según BET de aproximadamente 260 m²/g y un volumen de poros (determinado mediante el método del ciclohexano) de 0,7 ml/g se modificó en primer lugar con unos compuestos de bario para la neutralización parcial de los centros ácidos. Para esto 500 g de los cuerpos extrudidos se rellenaron en un tubo de vidrio y éste se puso en vacío durante aproximadamente 30 min. A continuación, la solución de impregnación, que era una solución acuosa diluida de nitrato de bario (w(Ba) = 0,4 %), se aspiró desde abajo hasta por encima del borde superior de la carga a granel de cuerpos sólidos. Después de un período de tiempo de acción de aproximadamente 15 minutos, la solución que no había sido absorbida por el soporte, se dejó salir. Los cuerpos extrudidos impregnados se secaron en primer lugar en una corriente de aire a 120 °C, a continuación se calentaron hasta 450 °C con una velocidad de 2 °K/min y a esta temperatura se calcinaron durante 6 h. El material precursor del catalizador, preparado de esta manera, contenía formalmente 0,32 % en masa de bario. El soporte de óxido de aluminio modificado con bario se impregnó a continuación por medio de una impregnación en vacío con una solución amoniacal que contenía compuestos de níquel, cobre y cromo. Para esto, en primer lugar una mezcla de cobre-tetramin-carbonato (con un contenido de Cu calculado por determinación electrogravimétrica: de 13,9 % en masa, un contenido de NH₃ según Kjeldahl: de 13,0 % en masa, y una densidad a 20 °C: de 1,29 g/cm³) y de una solución de níquel-hexammin-carbonato (con un contenido de Ni calculado a partir del compuesto de partida: de 10,6 % en masa, un contenido de NH₃ según Kjeldahl: de 18,0 % en masa, una densidad a 20 °C: de 1,21 g/cm³) se introdujo con agitación una solución de dicromato de amonio (con un contenido calculado de cromo: de 7,1 % en masa). El

5 contenido de cobre, níquel, y cromo, de la solución de impregnación de color verde oscuro, calculado a partir de los compuestos de partida, era de 7,7 % en masa de cobre, de 3,5 % en masa de níquel, y de 0,8 % en masa de cromo. La densidad de la solución era de 1,23 g/cm³. Para la impregnación en vacío, 500 g de los cuerpos extrudidos se rellenan en un tubo de vidrio y éste se puso en vacío durante aproximadamente 30 min. A continuación, la solución de impregnación se aspiró desde abajo hasta por encima del borde superior de la carga a granel de cuerpos sólidos. Después de un período de tiempo de acción de aproximadamente 15 minutos, la solución, que no había sido absorbida por el soporte, se dejó salir. Los gránulos comprimidos húmedos se secaron primeramente en una corriente de aire a 120 °C, a continuación se calentaron con una velocidad de 3 °K/min hasta 450 °C y a esta temperatura se calcinaron durante 10 h. Después de la calcinación el catalizador contenía formalmente: 87 % en masa de Al₂O₃, 6,3 % en masa de Cu; 2,8 % en masa de Ni; 0,6 % en masa de Cr y 0,3 % en masa de Ba.

Ejemplo 3: Hidrogenación de un aldehído de C₉ en una fase líquida en presencia del catalizador producido en el Ejemplo 1 (comparación, que no es conforme al invento)

15 Una fracción de descarga de la reacción procedente de la hidroformilación catalizada con cobalto, de dibuteno, con 60,65 % en masa del aldehído de C₉ isononanal, se hidrogenó continuamente en una fase líquida en un equipo con circulación a 180 °C y 25 bares absolutos en presencia de 70,2 g (correspondientes a 100 ml) de un catalizador. Se hicieron pasar a su través por hora 0,075 l de un educto con una caudal de circulación de 45 l/h. La cantidad de gas de salida era de 60 NI/h [= litros en condiciones normales de presión y temperatura por hora]. Los análisis de los eductos y de los productos se reproducen en la Tabla 1. El análisis en el momento cero reproduce la composición del educto.

20 Tabla 1:

Período de tiempo del ensayo (horas)	HC de C8 (% en masa)	Al de C9 (% en masa)	Formiato (% en masa)	OI de C9 (% en masa)	Compuestos que hierven a altas temperaturas (% en masa)
0	6,31	60,65	3,95	27,15	1,94
50	6,21	0,52	0,48	90,81	1,98
500	6,05	0,72	0,49	89,99	2,75
1.000	5,98	1,04	0,49	88,80	3,68
1.500	5,97	1,67	0,51	87,85	3,98
2.000	5,81	1,99	0,51	87,12	4,60

* HC = Hidrocarburo; Al = Aldehído; OI = Alcohol

25 Tal como se puede deducir de la Tabla 1, en el caso de la hidrogenación de isononanal en presencia de un catalizador clásico se formaron de un modo aumentado en el transcurso del período de tiempo de ensayo compuestos que hierven a altas temperaturas. Los contenidos restantes del aldehído de C₉ subieron desde 0,52 % en masa al comienzo de la hidrogenación hasta alrededor de 2 % en masa después de 2.000 horas de ensayo. El retroceso de la actividad del catalizador y la formación de los compuestos que hierven a altas temperaturas tuvieron como consecuencia que el rendimiento de la hidrogenación para dar el producto valioso isononanol fuese disminuido en el transcurso del período de tiempo de trabajo. Los contenidos del alcohol de C₉, que al comienzo de la hidrogenación se habían situado en aproximadamente 90,8 % en peso, descendieron después de 2.000 horas hasta aproximadamente 87,1 % en peso.

Ejemplo 4: Hidrogenación de un aldehído de C₉ en presencia del catalizador producido en el Ejemplo 2 (conforme al invento)

35 Una fracción de descarga de reacción procedente de la hidroformilación de dibuteno catalizada por cobalto, con 60,34 % en peso del aldehído de C₉ isononanal, se hidrogenó continuamente en un equipo con circulación a 180 °C y 25 bares absolutos en presencia de 69,5 g (correspondientes a 99 ml) de un catalizador en una fase líquida. El ensayo a largo plazo se llevó a cabo en unas condiciones de reacción comparables a las que se presentaban en presencia del catalizador clásico (del Ejemplo 1) en el Ejemplo 3. Se hicieron pasar por hora 0,075 l de un educto en un caudal de circulación de 45 l/h. La cantidad de gas de salida era de 60 NI/h. Los análisis de los eductos y productos se reproducen en la Tabla 2.

Tabla 2

Período de tiempo del ensayo (horas)	HC de C8 (% en masa)	Al de C9 (% en masa)	Formiato (% en masa)	OI de C9 (% en masa)	Compuestos que hierven a altas temperaturas (% en masa)
0	6,57	60,34	3,15	28,07	1,87
50	6,13	0,62	0,45	90,85	1,95
500	6,11	0,73	0,36	91,01	1,75
1.000	6,02	0,78	0,31	91,02	1,86
1.500	6,04	0,89	0,31	90,85	1,87
2.000	6,03	1,02	0,28	90,65	2,03

5 Tal como se puede deducir a partir de la Tabla 2, en el caso de la hidrogenación del isononanal en bruto en presencia de un catalizador de Cu/Cr/Ni modificado con BaO (del Ejemplo 2) en comparación con el catalizador clásico (del Ejemplo 1) se formaron más pequeñas cantidades de compuestos que hierven a altas temperaturas. Los contenidos residuales del aldehído de C₉ aumentaron, a diferencia que con el catalizador clásico, en el transcurso del período de tiempo de ensayo manifiestamente con mayor lentitud, lo cual apunta a un más pequeño retroceso de la actividad. La selectividad y la actividad del segundo catalizador, mejoradas con respecto al catalizador clásico no
10 de un modo digno de mención durante el período de tiempo del ensayo. Los altos contenidos del alcohol de C₉ situados por encima de 90,5 % en peso, se conservaron incluso después de 2.000 horas

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de alcoholes por hidrogenación de compuestos carbonílicos, caracterizado por que
5 la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación que se compone de un material de soporte y de por lo menos un metal activo para la hidrogenación, estando basado el material de soporte en dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de silicio o sus óxidos mixtos y siendo el metal activo para la hidrogenación por lo menos un elemento tomado del conjunto formado por cobre, cobalto, níquel y cromo, conteniendo el material de soporte el elemento bario,
10 estando situado el contenido del compuesto de bario, calculado como óxido de bario, referido al catalizador reducido, en el intervalo de 0,1 a 2 % en masa, en particular en el intervalo de 0,3 a 0,7 % en masa.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que,
15 se hidrogena con hidrógeno en un intervalo de presiones de 5 a 100 bares, de manera preferida de 5 a 40 bares, de manera especialmente preferida de 10 a 25 bares, y a una temperatura de hidrogenación de 120 a 220 °C, de manera preferida de 140 a 190 °C.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que
20 como compuestos carbonílicos se emplean unos aldehídos saturados o insaturados o unas cetonas saturadas o insaturadas con 4 hasta 25 átomos de C.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que
se emplean unos compuestos carbonílicos que se han obtenido por hidroformilación.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4,
25 caracterizado por que se emplean unas mezclas de hidroformilación que se han preparado a partir de unas olefinas de C₈ o C₁₂ o de unas mezclas de olefinas de C₈ o C₁₂.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que
30 se emplea el aldehído de C₉ isononanal que es obtenible por hidroformilación de dibuteno.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que
35 se emplea una mezcla de decenales, que se ha preparado por condensación de unos aldehídos de C₅, tales como en particular valeraldehído.