

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 439**

51 Int. Cl.:

C07C 29/149 (2006.01)

B01J 23/80 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2003 E 09150380 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2096098**

54 Título: **Catalizador para la preparación de alcoholes**

30 Prioridad:

22.02.2002 DE 10207443

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

28.10.2015

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**PRINZ, THOMAS;
KINTRUP, JÜRGEN;
SCHULZE TILLING, ANDREAS;
JENTSCH, JÖRG-DIETRICH;
JOHN, GERALD;
GROSS, HANS-JÜRGEN y
GIFFELS, GUIDO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 549 439 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizador para la preparación de alcoholes

5 La presente invención se refiere a catalizadores para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos con hidrógeno en presencia de estos catalizadores.

10 La hidrogenación de ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos en presencia de catalizadores a base de cromito de cobre (catalizador de Adkins) se conoce desde hace tiempo. Sin embargo, el uso de catalizadores que contienen cromo no es deseable debido a los riesgos asociados a ello para el medio ambiente. Por tanto se han realizado grandes esfuerzos por sustituir estos catalizadores que contienen cromo por catalizadores libres de cromo respetuosos con el medio ambiente.

15 Así se conoce por el documento WO 82/03854 A1 un procedimiento para la hidrogenación de ésteres de ácidos carboxílicos, en el que se trabaja en presencia de un catalizador que contiene una mezcla reducida de óxido de cobre y óxido de cinc.

20 El documento EP-A 0 721 928 describe un procedimiento para la preparación de α,ω -dioles alifáticos mediante hidrogenación de ésteres de ácidos carboxílicos con un catalizador, que contiene una mezcla reducida de polvos compactados de óxidos de cobre, cinc y aluminio, a los que puede añadirse óxido de hierro, óxido de níquel u óxido de manganeso. El documento US-A 5 155 086 describe catalizadores de hidrogenación en forma de polvo a base de cobre/cinc/aluminio, que contienen una cantidad principal de óxidos de cobre y cinc y cantidades más bajas de óxido de aluminio, ascendiendo el volumen de poros de los poros que presentan un diámetro entre 120 y 1000 Å, a al menos el 40 % del volumen de poros total. En particular son adecuados los catalizadores para la hidrogenación de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos. Los catalizadores que se basan en cobre/cinc/aluminio se conocen por la síntesis de metanol (documentos US-A 4 305 842, EP 125 689 A2). El óxido de aluminio y el óxido de cinc tienen en estos catalizadores la función de un material de soporte para el cobre. Los catalizadores de este tipo se preparan, por ejemplo, mediante co-precipitación de los componentes y se convierten mediante calcinación y reducción en catalizadores activos (Knözinger, Ertl, Weitkamp, Handbook of Catalysis, VCH Wiley, Weinheim 1997, 1836).

35 Se conocen también catalizadores de hidrogenación a base de cobre/cinc/aluminio, en los que se añadieron TiO_2 coloidal o $\text{Al}(\text{OH})_3$ al producto de la co-precipitación de cobre y cinc (documento EP 125 689 A2, Petrini *et al.*, Preparation of catalysts III, Studies in surface science and catalysis, 16, Elsevier, Amsterdam, 1983, 735-755).

El documento JP J09-173845 describe la preparación de catalizadores de Cu/Zn, que se preparan mediante la impregnación de óxidos de γ -aluminio, encontrándose el contenido en aluminio en aproximadamente el 53 % y el uso de tales catalizadores en la síntesis de dimetiléter.

40 El documento WO 99/4974 describe catalizadores que se preparan mediante la precipitación de Cu y Zn sobre TiO_2 . Para la preparación de comprimidos del catalizador en forma de polvo se añade como coadyuvante de preparación de comprimidos polvo de cobre metálico para obtener una dureza suficiente. En el documento DE 19942895 se describe igualmente la acción de cobre metálico o cemento como coadyuvante de preparación de comprimidos para la preparación de catalizadores de Cu/Zn/Al para la hidrogenación de ésteres de ácidos carboxílicos. También en este caso esta adición conduce a un aumento de la dureza de rotura lateral.

50 El documento WO 97/34694 describe catalizadores de Cu/Al/Zn con un contenido en Al superior al 20 %, que en forma de materiales extruidos tienen una distribución de tamaño de poro bimodal. Estos catalizadores son muy adecuados para la hidrogenación de ésteres de ácidos grasos.

55 Los catalizadores conocidos se usan como cuerpos moldeados en caso de su uso en reactores de lecho sólido, que presentan con las cargas mecánicas que allí se producen sólo una estabilidad mecánica limitada. Además, la actividad de hidrogenación de estos catalizadores, especialmente en la hidrogenación de ésteres de ácidos polivalentes con alcoholes polihidroxilados, por ejemplo mezclas de ésteres oligoméricos de ácido adipico y hexanodiol, es suficiente para la obtención de altos rendimientos espacio-tiempo. Los documentos EP-A 0 424 069 y US-A 5.345.005 describen entre otras cosas catalizadores que contienen cobre, cinc y aluminio con una superficie específica de 50 m^2/g o al menos 70 m^2/g y una distribución de tamaño de grano muy desigual. Éstos presentan de manera desventajosa sólo una selectividad de producto baja y tiempos de permanencia cortos.

60 Por tanto, el objetivo de la invención era poner a disposición un catalizador para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos con hidrógeno, caracterizándose el catalizador en las condiciones de reacción por una alta estabilidad mecánica y una alta actividad, de modo que se obtengan rendimientos de espacio-tiempo más altos.

65 Sorprendentemente se encontró que se obtienen catalizadores con alta estabilidad mecánica y alta actividad, cuando se hacen precipitar compuestos de cobre y cinc conjuntamente sobre un material de soporte de polvo de

ES 2 549 439 T3

óxido de aluminio y se realiza la calcinación posterior de manera que se ajusta una distribución de tamaño de poro bimodal.

5 Es objetivo de la invención poner a disposición un catalizador para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos con hidrógeno, en el que el catalizador contiene en estado no reducido del 20 % al 80 % en peso de CuO, del 10 % al 80 % en peso de ZnO y del 1 % al 50 % en peso de Al₂O₃ y tiene una distribución de tamaño de poro de manera que del 5 % al 15 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 15 nm [150 Å] y del 80 % al 95 % se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 25 nm [250 Å] con una superficie específica, determinada según BET, de manera análoga a la norma DIN 66131, de 5 a 60 m²/g. La distribución de tamaño de poro se determinó a este respecto mediante intrusión de mercurio (porosimetría de mercurio) de manera análoga a la norma DIN 66133 suponiendo un modelo de poro cilíndrico.

15 Los catalizadores que van a usarse de acuerdo con la invención se preparan preferentemente mediante precipitación de compuestos del cobre y cinc sobre polvo de óxido de aluminio.

20 Los catalizadores que van a usarse de acuerdo con la invención se caracterizan en particular por una alta actividad de hidrogenación y una estabilidad mecánica y química especial, en particular en caso de uso en reactores de lecho sólido con modo de conducción líquido.

Preferentemente se usan catalizadores que en estado no reducido contienen del 40 % al 70 % en peso de CuO, del 20 % al 50 % en peso de ZnO y del 4 % al 10 % en peso de Al₂O₃.

25 Se prefieren especialmente catalizadores que contienen en el estado no reducido del 60 % al 70 % en peso de CuO, del 20 % al 27 % en peso de ZnO y del 4 % al 6 % en peso de Al₂O₃.

30 Los catalizadores pueden contener adicionalmente compuestos de los metales de tierras raras, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, Zr, Ti, Co, Mo, V, W, Fe, Co, Ni, Mn, Re en una cantidad del 0,1 % al 3 % en peso como promotores.

El volumen de poros total se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 mm³/g a 350 mm³/g, de manera especialmente preferente a de 150 mm³/g a 250 mm³/g.

35 La superficie específica (determinada según BET, de manera análoga a la norma DIN 66131 mediante adsorción de nitrógeno a -196 °C) de los catalizadores en estado no reducido se encuentra a de 5 a 150 m²/g, preferentemente a de 5 a 60 m²/g y de manera especialmente preferente a de 5 a 30 m²/g.

40 Preferentemente se usa a este respecto polvo de óxido de aluminio con un tamaño de partícula (diámetro de partícula promedio) de 1 a 100 μm, de manera especialmente preferente de 3 a 80 μm, en particular preferentemente de 10 a 50 μm.

45 La superficie específica del polvo de óxido de aluminio (determinada según BET) asciende preferentemente a de 100 a 400 m²/g, de manera especialmente preferente a de 100 a 300 m²/g, el volumen de poros asciende preferentemente a de 0,1 a 1,5 ml/g, de manera especialmente preferente a de 0,4 a 0,8 ml/g.

El contenido en sodio del polvo de óxido de aluminio asciende ventajosamente a del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,1 % en peso.

50 De manera análoga al polvo de óxido de aluminio pueden usarse también óxidos mixtos en forma de polvo de aluminio, por ejemplo los de silicio con las mismas propiedades físicas.

Según el procedimiento se obtienen alcoholes mediante hidrogenación de ésteres de ácidos carboxílicos y/o ácidos carboxílicos. Las materias primas pueden usarse en calidad técnica.

55 De manera especialmente ventajosa pueden obtenerse según el procedimiento alcoholes dihidroxilados mediante hidrogenación de ácidos carboxílicos divalentes y/o sus ésteres con los correspondientes alcoholes, pudiendo estar compuesta una parte de la materia prima de ésteres de peso molecular superior.

60 De manera especialmente preferente se usan como educto mezclas de ésteres oligoméricos de ácido adípico y hexanodiol. Como producto se obtiene en este caso 1,6-hexanodiol. Preferentemente se trabaja a una temperatura de 100 °C a 350 °C, de manera especialmente preferente a de 150 °C a 300 °C y en particular preferentemente a de 200 °C a 280 °C.

65 La presión, a la que se realiza el procedimiento, asciende preferentemente a de 50 a 400 bar, de manera especialmente preferente a de 100 a 300 bar.

La reacción puede realizarse por ejemplo en un reactor de suspensión. En este caso se usa el catalizador en forma de polvo. Preferentemente, el catalizador se encuentra como polvo con un tamaño de partícula (diámetro de partícula promedio) de 20 a 100 μm .

- 5 La reacción puede realizarse sin embargo por ejemplo también en un reactor de lecho sólido, usándose el catalizador de manera conveniente como cuerpo moldeado.

Puede trabajarse en un reactor o también en varios reactores conectados uno detrás de otro.

- 10 El procedimiento puede realizarse tanto sin como con adición de disolventes, por ejemplo alcoholes.

En la reacción de ácidos carboxílicos con hidrógeno es ventajoso realizar la hidrogenación en un alcohol como disolvente.

- 15 Los alcoholes adecuados son por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, butanodiol o hexanodiol. Preferentemente se usa el alcohol como disolvente que se produce mediante la hidrogenación del ácido carboxílico.

Además, los catalizadores para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos con hidrógeno son objeto de la invención, que están caracterizados por que contienen en estado no reducido del 20 % al 80 % en peso de CuO , del 10 % al 80 % en peso de ZnO y del 1 % al 50 % en peso de Al_2O_3 y se preparan mediante precipitación de compuestos de cobre y cinc sobre polvo de óxido de aluminio y tienen una distribución de tamaño de poro de manera que del 5 % al 15 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a (150 Å) 15 nm y del 80 % al 95 % se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a (250 Å) 25 nm, con una superficie específica, determinada según BET, de manera análoga a la norma DIN 66131, de 5 a 60 m^2/g . La distribución de tamaño de poro se determinó a este respecto mediante intrusión de mercurio (porosimetría de mercurio) de manera análoga a la norma DIN 66133 suponiendo un modelo de poro cilíndrico.

- 30 Las formas de realización preferentes del catalizador corresponden a la que se realizó ya en la descripción del procedimiento.

La preparación de los catalizadores de acuerdo con la invención puede realizarse por ejemplo de la siguiente manera: se suspende polvo de óxido de aluminio en agua y se temple hasta una temperatura de 20 °C a 90 °C, preferentemente de 50 °C a 80 °C. Desde un recipiente se bombea una solución acuosa con la concentración de 0,1 a 3 mol/l, preferentemente de 0,5 a 1,5 mol/l de sal de cobre, preferentemente nitrato de cobre, y una cantidad correspondiente de sal de cinc, preferentemente nitrato de cinc, al polvo de óxido de aluminio suspendido. La proporción molar de cobre con respecto a cinc, calculada como metal, asciende a este respecto a de 8:1 a 1:4, preferentemente a de 3,5:1 a 1:1,25 y de manera especialmente preferente a de 3,5:1 a 2,2:1. Al mismo tiempo se añade mediante bombeo una solución acuosa con la concentración de 0,1 a 5 mol/l, preferentemente de 0,5 a 2 mol/l de una base, preferentemente carbonato de amonio, carbonato de sodio, solución de hidróxido de sodio o mezclas de los mismos. Se ajusta la velocidad de adición de las dos soluciones de modo que el valor de pH a la temperatura, a la que se realiza la precipitación, se mantenga dentro del intervalo de 5,9 a 9, preferentemente de 5,9 a 8,1. La precipitación se realiza a una temperatura a ser posible constante en el intervalo de 20 °C a 90 °C, preferentemente de 50 °C a 80 °C. A continuación de la precipitación se deja agitar la suspensión producida a una temperatura de 20 °C a 90 °C, preferentemente de 70 °C a 90 °C durante un espacio de tiempo de 0,5 a 3 horas. Después se filtra y se lava con agua, preferentemente a de 15 °C a 70 °C, de manera especialmente preferente a de 15 °C a 25 °C. La torta de filtro se seca por ejemplo a temperaturas de 70 °C a 150 °C, dado el caso a vacío. El secado puede realizarse también al mismo tiempo con una aglomeración de pulverización, por ejemplo en un secador de pulverización, para dar partículas con un diámetro en gran parte unitario, preferentemente en el intervalo de 10 a 80 μm . El material secado se calcina a continuación durante un espacio de tiempo de 2 a 6 horas a una temperatura en el intervalo de 300 °C a 900 °C. Si el catalizador debe usarse en forma de polvo, entonces se prefiere una calcinación en el intervalo de 400 °C a 800 °C y se prefiere especialmente en el intervalo de 450 °C a 700 °C. Si el material debe aglomerarse para su uso en el reactor de lecho sólido, por ejemplo mediante formación de comprimidos o mediante extrusión, entonces se prefiere una calcinación a de 300 °C a 600 °C y se prefiere especialmente a de 300 °C a 500 °C.

- 60 El catalizador calcinado puede reducirse con hidrógeno por ejemplo en el reactor de hidrogenación, en el que se realiza la reacción de acuerdo con la invención. Es también posible reducir el catalizador calcinado en un horno de reducción separado. Si el catalizador debe usarse en un reactor de suspensión, se usa el catalizador de manera conveniente en forma del polvo.

Para su uso en un reactor de lecho sólido es ventajoso someter al catalizador a una conformación, por ejemplo mediante preparación de comprimidos o extrusión. Para ello pueden añadirse por ejemplo coadyuvantes, por ejemplo grafito, estearato de magnesio, estearato de cinc en una cantidad del 0,5 % al 5 % en peso. En una conformación mediante preparación de comprimidos se ajusta mediante el ajuste del aparato preferentemente una dureza de rotura lateral de 30 a 250 N, preferentemente más de 33 N, de manera especialmente preferente de 100 a

200 N. El polvo calcinado puede reducirse también antes de la conformación. Tras la conformación puede realizarse una calcinación adicional para un aumento adicional de la resistencia mecánica y la mejora de las propiedades químicas por ejemplo a de 300 °C a 900 °C o de 400 °C a 900 °C, preferentemente a de 450 °C a 800 °C y de manera especialmente preferente a de 450 °C a 700 °C.

En una forma de realización especial de la invención puede añadirse al polvo antes de la compactación también un agente formador de poros, que mediante una calcinación posterior conduce a una formación adicional de poros. Como agente formador de poros puede usarse por ejemplo el producto de precipitación secado no calcinado descrito en el presente documento de sales de cobre y cinc sobre óxido de aluminio.

A continuación se explica adicionalmente la invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparación) Preparación de catalizador

Se suspenden 72 g de polvo de óxido de aluminio (superficie específica 146,5 m²/g) en un recipiente de precipitación en 4 l de agua y se temple hasta 70 °C. Desde un recipiente se bombean 15 kg de una solución acuosa que contiene 2628 g de Cu(NO₃)₂ x 2,5 H₂O y 1200 g de Zn(NO₃)₂ x 6 H₂O en el intervalo de 3 horas en el recipiente de precipitación. Al mismo tiempo se añade mediante bombeo una solución acuosa de carbonato de sodio con la concentración de 1 mol/l. Se ajusta la velocidad de adición de la solución de carbonato de sodio de modo que el valor de pH se mantiene dentro del intervalo de 6,8 a 7. La precipitación se realiza a una temperatura de 70 °C. A continuación de la precipitación se deja agitar posteriormente la suspensión a 70 °C durante un espacio de tiempo de 2 horas. Después se filtra y se lava con agua. La torta de filtro se seca durante 12 horas a 120 °C a vacío. El material secado se calcina a continuación durante un espacio de tiempo de 4 horas a 400 °C. El producto calcinado se muele, se mezcla con un 5 % en peso de grafito y en una prensa para preparar comprimidos se somete a preparación de comprimidos para dar cilindros con una altura de 5 mm y un diámetro de 5 mm. La dureza de rotura lateral se ajusta hasta 117 N. La superficie específica (BET) asciende a 41,2 m²/g y se determinó de manera análoga a la norma DIN 66131. La dureza de rotura lateral en el estado reducido asciende a 78 N. El volumen de poros total asciende a 188,8 mm³/g. La distribución de tamaño de poro es de tal manera que el 17,9 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 41,4 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución de tamaño de poro exacta está representada en la tabla 1.

Ejemplo 2 Preparación de catalizador

El catalizador del ejemplo 1 se calcina posteriormente como comprimido acabado, oxidico durante 4 h a 480 °C. La dureza de rotura lateral asciende a 300 N. La superficie específica (BET) asciende a 26,4 m²/g. La dureza de rotura lateral en el estado reducido asciende a 50 N. El volumen de poros total asciende a 211,2 mm³/g. La distribución de tamaño de poro es de tal manera que el 11,1% del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 84,9 % del volumen de poros total en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución de tamaño de poro exacta está representada en la tabla 1.

Ejemplo 3 Preparación de catalizador

La preparación se realiza de manera análoga al ejemplo 1, sin embargo se calcina el polvo antes de la compactación durante 4 h a 480 °C. A continuación se añade un 5 % de grafito y se somete preparación de comprimidos para dar comprimidos con un diámetro de 5 mm y una altura de 3 mm. La dureza de rotura lateral asciende a 121 N. La superficie específica (BET) asciende a 24,0 m²/g. La dureza de rotura lateral en el estado reducido asciende a 47 N. El volumen de poros total asciende a 191,9 mm³/g. La distribución de tamaño de poro es de tal manera que el 12,3 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 81,5 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución de tamaño de poro exacta está representada en la tabla 1.

Ejemplo 4 (comparación) Preparación de catalizador

Se suspenden 72 g de polvo de óxido de aluminio (superficie específica 146,5 m²/g) en un recipiente de precipitación en 4 l de agua y se temple hasta 60 °C. Desde un recipiente se bombean 15 kg de una solución acuosa que contiene 2628 g de Cu(NO₃)₂ x 2,5 H₂O y 1200 g de Zn(NO₃)₂ x 6 H₂O en el intervalo de 3 horas en el recipiente de precipitación. Al mismo tiempo se añade mediante bombeo una solución acuosa de carbonato de sodio con la concentración de 1 mol/l. Se ajusta la velocidad de adición de la solución de carbonato de sodio de modo que el valor de pH se mantiene dentro del intervalo de 5,9 a 6,1. La precipitación se realiza a una temperatura de 60 °C. A continuación de la precipitación se deja agitar posteriormente la suspensión a 60 °C durante un espacio de tiempo de 2 horas. Después se filtra y se lava con agua. La torta de filtro se seca durante 12 horas a 120 °C a vacío. El material secado se calcina a continuación durante un espacio de tiempo de 4 horas a 400 °C. El producto calcinado se muele, se mezcla con un 5 % en peso de grafito y en una prensa para preparar comprimidos se somete a

5 preparación de comprimidos para dar cilindros con una altura de 5 mm y un diámetro de 5 mm. La dureza de rotura lateral se ajusta hasta 110 N. La superficie específica (BET) asciende a 56,4 m²/g. La dureza de rotura lateral en el estado reducido asciende a 36 N. El volumen de poros total asciende a 240,0 mm³/g. La distribución de tamaño de poro es de tal manera que el 15,9 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 21,6 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución de tamaño de poro exacta está representada en la tabla 1.

Ejemplo 5 (comparación) Preparación de catalizador

10 El catalizador del ejemplo 4 se calcina posteriormente como comprimido acabado, oxídico durante 4 h a 700 °C. La dureza de rotura lateral asciende a 350 N. La superficie específica (BET) asciende a 7,0 m²/g. El volumen de poros total asciende a 112,0 mm³/g. La distribución de tamaño de poro es de tal manera que el 17,2 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 79,2 % del volumen de poros total es mayor de 250 Å. La distribución de tamaño de poro exacta está representada en la tabla 1.

15 **Ejemplo 6** (comparación) Preparación de catalizador

Se suspenden 61,5 g de polvo de óxido de aluminio (superficie específica 146,5 m²/g) en un recipiente de precipitación en 4 l de agua y se temple hasta 70 °C. Desde un recipiente se bombean 12,8 kg de una solución acuosa que contiene 2234 g Cu(NO₃)₂ x 2,5 H₂O y 896 g de Zn(NO₃)₂ x 6 H₂O en el intervalo de 6 horas en el recipiente de precipitación. Al mismo tiempo se añade mediante bombeo una solución acuosa de carbonato de sodio con la concentración de 1 mol/l. Se ajusta la velocidad de adición de la solución de carbonato de sodio de modo que el valor de pH se mantiene dentro del intervalo de 7,9 a 8,1. La precipitación se realiza a una temperatura de 70 °C. A continuación de la precipitación se deja agitar posteriormente la suspensión a 70 °C durante un espacio de tiempo de 2 horas. Después se filtra y se lava con agua. La torta de filtro se seca durante 12 horas a 120 °C a vacío. El material secado se calcina a continuación durante un espacio de tiempo de 4 horas a 350 °C. El producto calcinado se muele, se mezcla con un 5 % en peso de grafito y en una prensa para preparar comprimidos se somete a preparación de comprimidos para dar cilindros con una altura de 5 mm y un diámetro de 5 mm. La dureza de rotura lateral se ajusta hasta 176 N. La superficie específica (BET) asciende a 57,3 m²/g. La dureza de rotura lateral en el estado reducido asciende a 34 N. El volumen de poros total asciende a 165,8 mm³/g. La distribución de tamaño de poro es de tal manera que el 53,8 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 26,8 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución de tamaño de poro exacta está representada en la tabla 1.

35 **Ejemplo 7** Preparación de catalizador

El catalizador del ejemplo 6 se calcina posteriormente como comprimido acabado, oxídico durante 4 h a 600 °C. La dureza de rotura lateral asciende a 158 N. La superficie específica (BET) asciende a 15,4 m²/g. El volumen de poros total asciende a 214,4 mm³/g. La distribución de tamaño de poro es de tal manera que el 10,2 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior 150 Å y el 88,9 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución de tamaño de poro exacta está representada en la tabla 1.

Tabla 1:

Intervalo de diámetro de poro	Volumen de poros de Hg relativo [mm ³ /g] catalizador del ejemplo 1	Volumen de Hg [mm ³ /g] del catalizador ejemplo 1	Volumen de Hg [mm ³ /g] relativo catalizador ejemplo 2	Volumen de Hg [mm ³ /g] relativo catalizador ejemplo 2	Volumen de Hg [%] del catalizador ejemplo 2	Volumen de Hg [mm ³ /g] relativo catalizador ejemplo 3	Volumen de Hg [mm ³ /g] relativo catalizador ejemplo 3	Volumen de Hg [%] del catalizador ejemplo 3	Volumen de Hg [mm ³ /g] relativo catalizador ejemplo 4	Volumen de Hg [%] del catalizador ejemplo 4	Volumen de poros de Hg relativo catalizador ejemplo 4
2000000 Å - 10000000 Å	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0	0	0
1000000 Å - 5000000 Å	0,27	0,14	0,78	0,37	0,37	0,00	0,00	0,00	0,82	0,82	0,34
500000 Å - 2000000 Å	0,41	0,21	0,49	0,23	0,23	0,38	0,20	0,20	0,47	0,47	0,19
200000 Å - 1000000 Å	0,81	0,43	0,29	0,14	0,14	0,19	0,10	0,10	0,35	0,35	0,15
100000 Å - 500000 Å	1,22	0,64	0,39	0,18	0,18	0,38	0,20	0,20	0,58	0,58	0,24
50000 Å - 200000 Å	0,81	0,43	0,19	0,09	0,09	0,38	0,20	0,20	0,35	0,35	0,15
20000 Å - 100000 Å	0,00	0,00	0,10	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,12	0,12	0,05
10000 Å - 50000 Å	0,00	0,00	0,39	0,18	0,18	0,00	0,00	0,00	0,35	0,35	0,15
5000 Å - 20000 Å	0,00	0,00	4,18	1,98	1,98	0,76	0,39	0,39	0,82	0,82	0,34
2000 Å - 10000 Å	4,32	2,29	21,87	10,36	10,36	14,19	7,40	7,40	1,64	1,64	0,68
1000 Å - 6000 Å	19,32	10,24	39,56	18,74	18,74	29,71	15,48	15,48	3,04	3,04	1,27
600 Å - 4000 Å	18,38	9,74	52,98	25,09	25,09	54,68	28,50	28,50	6,20	6,20	2,58
400 Å - 3000 Å	15,95	8,45	46,37	21,96	21,96	42,57	22,19	22,19	11,46	11,46	4,77
300 Å - 2500 Å	16,62	8,80	11,57	5,48	5,48	13,06	6,80	6,80	25,72	25,72	10,72
250 Å - 2000 Å	37,16	19,69	4,96	2,35	2,35	7,19	3,75	3,75	74,46	74,46	31,03
200 Å - 1500 Å	39,73	21,05	3,60	1,70	1,70	4,73	2,47	2,47	75,51	75,51	31,47
150 Å - 1000 Å	22,03	11,67	11,18	5,29	5,29	12,30	6,41	6,41	28,05	28,05	11,69
100 Å - 500 Å	10,27	5,44	11,08	5,25	5,25	9,27	4,83	4,83	8,65	8,65	3,60
50 Å - 370 Å	1,49	0,79	1,17	0,55	0,55	2,08	1,08	1,08	1,40	1,40	0,58
Total	188,79	100	211,15	100	100	191,87	100	100	239,99	239,99	100

Intervalo de diámetro de poro	Volumen de poros de Hg relativo [mm ³ /g] del catalizador ejemplo 5	Volumen de poros de Hg relativo [%] del catalizador ejemplo 5	Volumen de poros de Hg relativo [mm ³ /g] del catalizador ejemplo 6	Volumen de poros de Hg relativo [%] del catalizador ejemplo 6	Volumen de poros de Hg relativo [mm ³ /g] del catalizador ejemplo 7	Volumen de poros de Hg relativo [%] del catalizador ejemplo 7
2000000 Å - 1000000 Å	0,00	0,00	0	0	0	0
1000000 Å - 500000 Å	0,18	0,16	0,46	0,28	0,40	0,19
500000 Å - 200000 Å	0,00	0,00	0,58	0,35	0,40	0,19
200000 Å - 100000 Å	0,00	0,00	0,35	0,21	0,13	0,06
100000 Å - 50000 Å	0,45	0,40	0,00	0,00	0,13	0,06
50000 Å - 20000 Å	1,18	1,05	0,23	0,14	1,20	0,56
20000 Å - 10000 Å	1,09	0,97	0,12	0,07	7,71	3,60
10000 Å - 5000 Å	7,89	7,04	0,35	0,21	17,01	7,94
5000 Å - 2000 Å	25,02	22,35	1,27	0,76	24,72	11,53
2000 Å - 1000 Å	39,26	35,06	6,67	4,02	57,02	26,60
1000 Å - 600 Å	10,52	9,39	11,27	6,80	46,52	21,70
600 Å - 400 Å	1,54	1,38	10,24	6,18	24,99	11,66
400 Å - 300 Å	0,82	0,73	7,71	4,65	8,77	4,09
300 Å - 250 Å	0,73	0,65	5,18	3,12	1,59	0,74
250 Å - 200 Å	1,18	1,05	8,17	4,93	0,93	0,43
200 Å - 150 Å	2,90	2,59	24,05	14,50	1,06	0,50
150 Å - 100 Å	10,97	9,80	57,52	34,70	6,51	3,04
100 Å - 50 Å	7,80	6,96	31,64	19,08	15,28	7,13
50 Å - 37 Å	0,45	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	111,98	100	165,81	100	214,37	100

Ejemplos 8 a 14 Uso de catalizador

Un tubo de alta presión térmicamente aislado, perpendicular de material resistente a ácidos, inoxidable de 45 mm de diámetro y 1 m de longitud, que se lavó previamente con nitrógeno sin oxígeno, se llena con 1,4 l de los catalizadores según el ejemplo 1 a 7. Para la activación del catalizador se conduce en primer lugar durante 6 horas a 200 °C un flujo de nitrógeno (5 Nm³/h) a través del lecho de catalizador. Ahora se realiza la reducción del catalizador, añadiéndose mediante mezclado lentamente hidrógeno a una presión de nitrógeno de 200 bar y a una temperatura entre 180 °C y 200 °C, no debiendo sobrepasar el contenido inicial del 10 % al 15 % en volumen. Durante el espacio de tiempo de 24 h se reduce la proporción de nitrógeno cada vez más, hasta que finalmente fluye hidrógeno puro a través del reactor. La reacción está finalizada cuando ya no se forma agua de reacción.

Tras activación del catalizador se eleva la presión de hidrógeno hasta 300 bar y se ajusta un flujo de volumen de 5 Nm³/h. Ahora se carga adipato de hexanodiol-1,6 a través del reactor, que se obtuvo mediante esterificación de ácido adípico con 1,6-hexanodiol en la proporción 1:1,1 (véase el documento EP-A 0 721 928). La cantidad de alimentación y la correspondiente temperatura puede deducirse de la siguiente tabla 2. Cada para de valores indicado en la tabla 2 de la cantidad de alimentación y temperatura se ajusta a este respecto al menos durante 48 h. La mezcla de reacción que sale del tubo de reacción se enfría en un segundo intercambiador de calor (refrigerador de agua) a 300 bar de presión de hidrógeno hasta menos de 60 °C y se separa en un separador de gases del hidrógeno en exceso, que se reconduce de nuevo al sistema de hidrogenación. Tras enfriamiento posterior hasta una temperatura por debajo de 30 °C y distensión hasta presión normal se somete a estudio el producto de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento bruto de 1,6-hexanodiol está indicado igualmente en la tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	Catalizador	Cantidad de alimentación de éster	Temperatura	Rendimiento bruto de 1,6-hexanodiol
Ejemplo comparativo 8	del ejemplo 1	200 ml/h	240 °C	96,7 %
		400 ml/h	240 °C	84,6%
		600 ml/h	240 °C	77,7 %
		600 ml/h	260 °C	80,6 %
		400 ml/h	260 °C	81,7 %
El ensayo se finalizó tras un tiempo de ejecución de 2080 h. El catalizador era en este momento prácticamente aún eficaz de manera estable.				
Ejemplo 9	del ejemplo 2	200 ml/h	240 °C	94,9 %
		400 ml/h	240 °C	94,0 %
		600 ml/h	240 °C	89,2 %
		600 ml/h	260 °C	87,4 %
		400 ml/h	260 °C	92,4 %
El ensayo se finalizó tras un tiempo de ejecución de 900 h. El catalizador era en este momento prácticamente aún eficaz de manera estable.				
Ejemplo 10	del ejemplo 3	200 ml/h	240 °C	97,3 %
		400 ml/h	240 °C	97,5 %
		600 ml/h	240 °C	96,6 %
		600 ml/h	260 °C	93,0 %
		400 ml/h	260 °C	91,9 %
		900 ml/h	260 °C	93,4 %
		1000 ml/h	260 °C	91,7 %
El ensayo se finalizó tras un tiempo de ejecución de 3412 h. El catalizador era en este momento prácticamente aún eficaz de manera estable.				
Ejemplo comparativo 11	del ejemplo 4	200 ml/h	240 °C	96,2 %
		400 ml/h	240 °C	80,5 %
		600 ml/h	240 °C	73,1 %
		600 ml/h	260 °C	74,7 %
		400 ml/h	260 °C	85,0 %
El ensayo se finalizó tras un tiempo de ejecución de 526 h. El catalizador era en este momento prácticamente aún eficaz de manera estable.				
Ejemplo comparativo 12	Del ejemplo 5	200 ml/h	240 °C	90,6 %
		400 ml/h	240 °C	93,0 %
		600 ml/h	240 °C	83,6 %
		600 ml/h	260 °C	86,3 %
		400 ml/h	260 °C	91,3 %

ES 2 549 439 T3

El ensayo se finalizó tras un tiempo de ejecución de 862 h. El catalizador era en este momento prácticamente aún eficaz de manera estable.

Ejemplo comparativo 13	Del ejemplo 6	200 ml/h	240 °C	97,5 %
		400 ml/h	240 °C	89,2 %
		600 ml/h	240 °C	85,3 %
		600 ml/h	260 °C	85,4 %
		400 ml/h	260 °C	88,3 %

El ensayo se finalizó tras un tiempo de ejecución de 520 h. El catalizador era en este momento prácticamente aún eficaz de manera estable.

Ejemplo 14	del ejemplo 7	200 ml/h	240 °C	97,9 %
		400 ml/h	240 °C	97,3 %
		600 ml/h	240 °C	96,5 %
		600 ml/h	260 °C	96,1 %
		800 ml/h	240 °C	93,7 %
		800 ml/h	250 °C	95,8 %
		1000 ml/h	260 °C	94,7 %
		1100 ml/h	260 °C	93,1 %

El ensayo se finalizó tras un tiempo de ejecución de 642 h. El catalizador era en este momento prácticamente aún eficaz de manera estable.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos con hidrógeno, **caracterizado por que** el catalizador contiene en estado no reducido
- del 20 % al 80 % en peso de CuO,
 - del 10 % al 80 % en peso de ZnO y
 - del 1 % al 50 % en peso de Al₂O₃ y
- 10 • presenta una distribución de tamaño de poro, en la que del 5 % al 15 % del volumen de poros total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 15 nm [150 Å] y del 80 % al 95 % se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 25 nm [250 Å] y
- tiene una superficie específica, determinada según BET de manera análoga a la norma DIN 66131, de 5 a 60 m²/g.
- 15 2. Catalizadores según la reivindicación 1, **caracterizados por que** se preparan mediante precipitación de compuestos de cinc y de cobre sobre polvo de óxido de aluminio.
- 20 3. Catalizadores según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizados por que** tienen un volumen de poros total de 100 a 350 mm³/g.
4. Catalizadores según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** en forma de comprimidos tienen en el estado reducido una dureza de rotura lateral de más de 33 N.
- 25 5. Catalizadores según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** se preparan haciendo precipitar cobre y cinc de sus sales sobre polvo de óxido de aluminio, el producto se separa por filtración y se lava posteriormente, a continuación se seca a una temperatura de 70 °C a 150 °C, se calcina a una temperatura de 300 °C a 600 °C y a continuación se preparan comprimidos y los comprimidos obtenidos posteriormente se calcinan dado el caso a una temperatura de 400 °C a 900 °C.
- 30 6. Catalizadores según la reivindicación 5, **caracterizados por que** al polvo se añade antes de la preparación de comprimidos un agente formador de poros y tras la preparación de comprimidos se calcina posteriormente a una temperatura de 300 °C a 900 °C.