

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 607**

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 03002604 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 1338587**

54 Título: **Procedimiento 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:

**11.11.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 550 607 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

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácido carboxílico con hidrógeno en presencia de un catalizador especial y catalizadores de este tipo.
- 10 La hidrogenación de ácidos carboxílicos y ésteres de ácido carboxílico en presencia de catalizadores a base de cromito de cobre (catalizador de Adkins) se conoce desde hace tiempo. El uso de catalizadores que contienen cromo no es deseable, sin embargo, por motivos de los riesgos relacionados con el mismo para el medio ambiente. Por lo tanto, se han realizado esfuerzos para sustituir estos catalizadores que contienen cromo por catalizadores libres de cromo más respetuosos con el medio ambiente.
- 15 De este modo, por el documento WO 82/03854 A1 se conoce un procedimiento para la hidrogenación de ésteres de ácido carboxílico, trabajándose en presencia de un catalizador que contiene una mezcla reducida de óxido de cobre y óxido de zinc.
- 20 El documento EP-A 0 721 928 describe un procedimiento para la preparación de  $\alpha,\omega$ -dioles alifáticos mediante hidrogenación de ésteres de ácido carboxílico con un catalizador, que contiene una mezcla reducida de polvos prensados de óxidos de cobre, de zinc y aluminio, a los que puede haberse añadido óxido de hierro, de níquel o de manganeso.
- 25 El documento US-A 5 155 086 describe catalizadores de hidrogenación en forma de polvo a base de cobre/zinc/aluminio, que contienen una cantidad principal de óxidos de cobre y zinc y menores cantidades de óxido de aluminio, ascendiendo el volumen de poro de los poros, que presentan un diámetro entre 120 y 1000 Å, a al menos el 40 % del volumen de poro total. En particular los catalizadores son adecuados para la hidrogenación de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres de ácido carboxílico. Los catalizadores a base de cobre/zinc/aluminio se conocen por la síntesis de metanol (documento US-A 4 305 842, documento EP 125 689 A2).
- 30 Óxido de aluminio y óxido de zinc tienen, en estos catalizadores, la función de un material de soporte para cobre. Los catalizadores de este tipo se preparan por ejemplo mediante coprecipitación de los componentes y mediante calcinación y reducción se convierten 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/zinc/aluminio, en los que se añadieron  $\text{TiO}_2$  coloidal o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  al producto de la coprecipitación de cobre y zinc (documento EP 125 689 A2, Petri et al., Preparation of catalysts III, Studies in surface science and catalysis, 16, Elsevier, Amsterdam, 1983, 735-755.)
- 40 El documento JP J09-173845 describe la preparación de catalizadores de Cu/Zn, que se preparan mediante la impregnación de óxidos de  $\gamma$ -aluminio, encontrándose el contenido en aluminio en aproximadamente el 53 % y el uso de tales catalizadores en la síntesis de dimetil éter.
- 45 El documento WO 99/4974 describe catalizadores que se preparan mediante precipitación de Cu y Zn sobre  $\text{TiO}_2$ . Para la preparación de comprimidos a partir del catalizador en forma de polvo se añade como agente auxiliar de formación de comprimidos polvo de cobre metálico, para obtener una dureza suficiente. En el documento DE 19942895 se describe así mismo la acción de cobre metálico o cemento como agente auxiliar de formación de comprimidos para la preparación de catalizadores de Cu/Zn/Al para la hidrogenación de ésteres de ácido carboxílico. También en este caso esta adición lleva a un aumento de la dureza a la rotura lateral.
- 50 El documento WO 97/34694 describe catalizadores de Cu/Al/Zn con un contenido en Al superior al 20 %, que tienen en forma de extruidos, una distribución del tamaño de poro bimodal. Estos catalizadores son muy adecuados para la hidrogenación de ésteres de ácido graso.
- 55 El documento EP 0 424 069 A así como su equivalente estadounidense US-A 5 345 005 y US-A 5 155 086 dan a conocer, entre otros, catalizadores, que contienen cobre, zinc y aluminio con una superficie específica de al menos 50 o 70 - 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . La distribución del tamaño de poro es, a este respecto de tal manera que poros con un diámetro de al menos 12 a 100 nm (de 120 a 1000 Å) constituyen al menos el 40 % del volumen de poro total.
- 60 Los catalizadores conocidos se utilizan en el caso del uso en reactores de lecho fijo como cuerpos moldeados, que con las cargas mecánicas que aparecen en los mismos, sólo presentan una estabilidad mecánica limitada. Además, la actividad de hidrogenación de estos catalizadores, especialmente en el caso de la hidrogenación de ésteres de ácidos polivalentes con alcoholes polivalentes, por ejemplo mezclas de ésteres oligoméricos de ácido adipico y hexanodiol, es insuficiente para alcanzar altos rendimientos espacio-tiempo.
- 65 Era por lo tanto objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácido carboxílico con hidrógeno en presencia de un catalizador,

## ES 2 550 607 T3

caracterizándose el catalizador, en las condiciones de reacción, por una alta estabilidad mecánica y una alta actividad, de modo que se consiguen mayores rendimientos espacio-tiempo.

5 Sorprendentemente se descubrió que se obtienen catalizadores con alta estabilidad mecánica y alta actividad cuando se precipitan compuestos de cobre y zinc conjuntamente sobre un material de soporte de polvo de óxido de aluminio y la calcinación posterior se lleva a cabo de manera que se ajusta una distribución del tamaño de poro bimodal.

10 Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácido carboxílico con hidrógeno en presencia de un catalizador, en el que el catalizador en estado no reducido contiene del 20 al 80 % en peso de CuO, del 10 al 80 % en peso de ZnO y del 1 al 50 % en peso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tiene una distribución del tamaño de poro de tal manera que del 5 al 15 % del volumen de poro 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 de 5 a 60 m<sup>2</sup>/g, determinándose la  
15 distribución del tamaño de poro mediante intrusión de mercurio (porosimetría de mercurio) de manera análoga a la norma DIN 66133 suponiendo un modelo de poro cilíndrico. Los catalizadores que van a utilizarse se preparan preferentemente mediante precipitación de compuestos de cobre y zinc sobre polvo de óxido de aluminio. Los catalizadores que van a utilizarse se caracterizan en particular por una alta actividad de hidrogenación y una estabilidad mecánica y química particular, en particular en el caso del uso en reactores de lecho fijo con modo de  
20 proceder 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

25 Se prefieren especialmente catalizadores que, en estado no reducido, contienen del 60 al 70 % en peso de CuO, del 20 al 27 % en peso de ZnO y del 4 al 6 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los catalizadores pueden contener además 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.

30 El volumen de poro total se encuentra preferentemente en el intervalo de 150 mm<sup>3</sup>/g a 250 mm<sup>3</sup>/g.

La superficie específica (determinada de acuerdo con 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 en de 5 a 60 m<sup>2</sup>/g y de manera especialmente preferente en de 5 a 30 m<sup>2</sup>/g.

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

40 La superficie específica del polvo de óxido de aluminio (determinada se acuerdo con BET) asciende preferentemente a de 100 a 400 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferente de 100 a 300 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poro preferentemente de 0,1 a 1,5 ml/g, de manera especialmente preferente de 0,4 a 0,8 ml/g.

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

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

50 De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen alcoholes mediante hidrogenación de ésteres de ácido carboxílico y/o ácidos carboxílicos. Las sustancias utilizadas pueden utilizarse en calidad técnica.

55 De manera especialmente ventajosa, pueden obtenerse, de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, alcohol divalentes mediante hidrogenación de ácidos carboxílicos divalentes y/o sus ésteres con los alcoholes correspondientes, pudiendo componerse una parte del material utilizado de ésteres de alto peso molecular.

De manera especialmente preferente se utilizan como educto mezclas de ésteres oligoméricos de ácido adípico y hexanodiol. Como producto se obtiene en este caso 1,6-hexanodiol.

60 Preferentemente se trabaja a una temperatura de 100 a 350 °C, de manera especialmente preferente a de 150 a 300 °C y en particular preferentemente a de 200 a 280 °C.

65 La presión, a la que se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, asciende preferentemente a de 5 a 40 MPa (de 50 a 400 bar), de manera especialmente preferente de 10 a 30 MPa (de 100 a 300 bar).

La reacción puede llevarse a cabo por ejemplo en un reactor de suspensión. En este caso, el catalizador se utiliza en forma de polvo. Preferentemente el catalizador se encuentra como polvo con un tamaño de partícula (diámetro de partícula medio) de 20 a 100  $\mu\text{m}$ .

- 5 La reacción puede tener lugar, en cambio, por ejemplo también en un reactor de lecho fijo, usándose el catalizador convenientemente como cuerpo moldeado.

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

- 10 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo tanto sin como con adición de disolventes, por ejemplo alcoholes.

En el caso de la reacción de ácidos carboxílicos con hidrógeno es ventajoso llevar a cabo la hidrogenación en un alcohol como disolvente.

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

- 20 Además se usan catalizadores para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácido carboxílico con hidrógeno, que se caracterizan por que, en estado no reducido, contienen del 20 al 80 % en peso de  $\text{CuO}$ , del 10 al 80 % en peso de  $\text{ZnO}$  y del 1 al 50 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se preparan mediante precipitación de compuestos de cobre y zinc sobre polvo de óxido de aluminio y tienen una distribución del tamaño de poro tal que del 5 al 15 % del volumen de poro total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150  $\text{\AA}$  y del 80 al 95 % se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 250  $\text{\AA}$ , y tiene una superficie específica de 5 a 60  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinándose la distribución del tamaño de poro mediante intrusión de mercurio (porosimetría de mercurio) de manera análoga a la norma DIN 66133 suponiendo un modelo de poro cilíndrico.

- 25 Formas de realización preferidas del catalizador corresponden a lo que se expuso ya en la descripción del procedimiento.

- 30 La preparación de los catalizadores usados puede tener lugar por ejemplo de la siguiente manera: se suspende polvo de óxido de aluminio en agua y se temple hasta una temperatura de 20 a 90  $^\circ\text{C}$ , preferentemente de 50 a 80  $^\circ\text{C}$ . A partir de un depósito de almacenamiento 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 zinc, preferentemente nitrato de zinc, al polvo de óxido de aluminio suspendido. La relación molar de cobre con respecto a zinc, calculada como metal, asciende a este respecto a de 8:1 a 1:4, preferentemente de 3,5:1 a 1:1,25 y de manera especialmente preferente de 3,5:1 a 2,2:1. Al mismo tiempo se añade por 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, hidróxido de sodio o mezclas de los mismos.
- 35 Se ajusta la velocidad de adición de las dos soluciones de modo que el valor de pH a la temperatura, a la que se efectúa la precipitación, se mantiene dentro del intervalo de 5,9 a 9, preferentemente de 5,9 a 8,1. La precipitación se lleva a cabo a una temperatura lo más constante posible en el intervalo de 20 a 90  $^\circ\text{C}$ , preferentemente de 50 a 80  $^\circ\text{C}$ . A continuación de la precipitación se deja agitar posteriormente la suspensión generada a una temperatura de 20 a 90  $^\circ\text{C}$ , preferentemente de 70 a 90  $^\circ\text{C}$  a lo largo de un periodo de tiempo de 0,5 a 3 horas. Después se filtra y se lava con agua, preferentemente a de 15 a 70  $^\circ\text{C}$ , de manera especialmente preferente a de 15 a 25  $^\circ\text{C}$ . La torta del filtro se seca por ejemplo a temperaturas de 70 a 150  $^\circ\text{C}$ , dado el caso a vacío. El secado puede llevarse a cabo también al mismo tiempo con una aglomeración de aerosol, por ejemplo en un secador por pulverización, para dar partículas con un diámetro principalmente unitario, preferentemente en el intervalo de 10 a 80  $\mu\text{m}$ . El material secado se calcina a continuación a lo largo de un periodo de tiempo de 2 a 6 horas a una temperatura en el intervalo de 300 a 900  $^\circ\text{C}$ . Si el catalizador se utiliza en forma de polvo, entonces se prefiere una calcinación en el intervalo de 400  $^\circ\text{C}$  a 800  $^\circ\text{C}$  y de manera especialmente preferente en el intervalo de 450  $^\circ\text{C}$  a 700  $^\circ\text{C}$ . Si se aglomera el material para el uso en el reactor de lecho fijo por ejemplo mediante formación de comprimidos o extrusión, entonces se prefiere una calcinación a de 300  $^\circ\text{C}$  a 600  $^\circ\text{C}$  y de manera especialmente preferente a de 300  $^\circ\text{C}$  a 500  $^\circ\text{C}$ .

- 55 El catalizador calcinado puede reducirse con hidrógeno por ejemplo en el reactor de hidrogenación, en el que tiene lugar la reacción de acuerdo con la invención. Es también posible reducir el catalizador calcinado en un horno de reducción separado.

- 60 Si se utiliza el catalizador en un reactor de suspensión, se utiliza el catalizador convenientemente en forma de polvo.

- Para el uso en un reactor de lecho fijo es ventajoso someter el catalizador a una conformación, por ejemplo mediante formación de comprimidos o extrusión. Para ello pueden añadirse por ejemplo agentes auxiliares, por ejemplo grafito, estearato de magnesio, estearato de zinc en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso. En el caso de una conformación mediante formación de comprimidos se ajusta mediante el ajuste de aparatos preferentemente una dureza a la rotura lateral de 30 a 250 N, de manera especialmente preferente de 100 a 200 N. El polvo calcinado puede reducirse también antes de la conformación. Después de la conformación puede tener lugar una calcinación

adicional para aumentar adicionalmente la estabilidad mecánica y mejorar las propiedades químicas por ejemplo a 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.

- 5 En una forma de realización particular de la invención puede añadirse al polvo antes de la compactación también un formador de poros, que mediante una calcinación posterior lleva a una formación adicional de poros. Como formador de poros puede utilizarse por ejemplo el producto de precipitación secado no calcinado, descrito en este caso, de sales de cobre y de zinc sobre óxido de aluminio.
- 10 A continuación se explica adicionalmente la invención por medio de ejemplos. Los ejemplos representan formas de realización individuales de la invención.

### **Ejemplo**

#### **Ejemplo 1** (comparativo) Preparación de catalizador

72 g de polvo de óxido de aluminio (superficie específica 146,5 m<sup>2</sup>/g) se suspenden en una marmita de precipitación en 41 de agua y se temple hasta 70 °C. A partir de un depósito de almacenamiento se bombean 15 kg de una solución acuosa, que contiene 2628 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 2,5 H<sub>2</sub>O y 1200 g de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O en el plazo de 3 horas a la marmita de precipitación. Al mismo tiempo se añade por bombeo una solución acuosa de sosa con la concentración de 1 mol/l. Se ajusta la velocidad de adición de la solución de sosa de modo que el valor de pH se mantiene dentro del intervalo de 6,8 a 7. La precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 70 °C. A continuación de la precipitación se deja agitar posteriormente la suspensión a 70 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas. Después se filtra y se lava con agua. La torta del filtro se seca a vacío durante 12 horas a 120 °C. El material secado se calcina a continuación a lo largo de un periodo de tiempo de 4 horas a 400 °C. El producto de calcinación se tritura, se mezcla con un 5 % de grafito y se conforma en forma de comprimidos en una prensa de comprimidos dando cilindros con una altura de 5 mm y un diámetro de 5 mm. La dureza a la rotura lateral se ajusta a 117 N. La superficie específica (BET) asciende a 41,2 m<sup>2</sup>/g y se determinó de manera análoga a la norma DIN 66131. La dureza a la rotura lateral en estado reducido asciende a 78 N. El volumen de poro total asciende a 188,8 mm<sup>3</sup>/g. La distribución del tamaño de poro es tal que el 17,9 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 41,4 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución del tamaño de poro precisa está representada en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 2** Preparación de catalizador

El catalizador del Ejemplo 1 se calcina posteriormente como comprimido oxidico, acabado durante 4 h a 480 °C. La dureza a la rotura lateral asciende a 300 N. La superficie específica (BET) asciende a 26,4 m<sup>2</sup>/g. La dureza a la rotura lateral en estado reducido asciende a 50 N. El volumen de poro total asciende a 211,2 mm<sup>3</sup>/g. La distribución del tamaño de poro es tal que el 11,1 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 84,9 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución del tamaño de poro precisa está representada en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 3** Preparación de catalizador

La preparación tiene lugar 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 conforma en forma de comprimidos dando comprimidos con un diámetro de 5 mm y una altura de 3 mm. La dureza a la rotura lateral asciende a 121 N. La superficie específica (BET) asciende a 24,0 m<sup>2</sup>/g. La dureza a la rotura lateral en estado reducido asciende a 47 N. El volumen de poro total asciende a 191,9 mm<sup>3</sup>/g. La distribución del tamaño de poro es tal que el 12,3 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 81,5 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución del tamaño de poro precisa está representada en la Tabla 1.

#### **Ejemplo 4** (comparativo) Preparación de catalizador

72 g de polvo de óxido de aluminio (superficie específica 146,5 m<sup>2</sup>/g) se suspenden en una marmita de precipitación en 41 de agua y se temple hasta 60 °C. A partir de un depósito de almacenamiento se bombean 15 kg de una solución acuosa, que contiene 2628 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 2,5 H<sub>2</sub>O y 1200 g de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O en el plazo de 3 horas a la marmita de precipitación. Al mismo tiempo se añade por bombeo una solución acuosa de sosa con la concentración de 1 mol/l. Se ajusta la velocidad de adición de la solución de sosa de modo que el valor de pH se mantiene dentro del intervalo de 5,9 a 6,1. La precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 60 °C. A continuación de la precipitación se deja agitar posteriormente la suspensión a 60 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas. Después se filtra y se lava con agua. La torta del filtro se seca a vacío durante 12 horas a 120 °C. El material secado se calcina a continuación a lo largo de un periodo de tiempo de 4 horas a 400 °C. El producto de calcinación se tritura, se mezcla con un 5 % de grafito y se conforma en forma de comprimidos en una prensa de comprimidos dando cilindros con una altura de 5 mm y un diámetro de 5 mm. La dureza a la rotura lateral se ajusta a

110 N. La superficie específica (BET) asciende a 56,4 m<sup>2</sup>/g. La dureza a la rotura lateral en estado reducido asciende a 36 N. El volumen de poro total asciende a 240,0 mm<sup>3</sup>/g. La distribución del tamaño de poro es tal que el 15,9 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 21,6 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución del tamaño de poro precisa está representada en la Tabla 1.

**Ejemplo 5** (comparativo) Preparación de catalizador

El catalizador del Ejemplo 4 se calcina posteriormente como comprimido oxídico, acabado, durante 4 h a 700 °C. La dureza a la rotura lateral asciende a 350 N. La superficie específica (BET) asciende a 7,0 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poro total asciende a 112,0 mm<sup>3</sup>/g. La distribución del tamaño de poro es tal que el 17,2 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 79,2 % del volumen de poro total es mayor que 250 Å. La distribución del tamaño de poro precisa está representada en la Tabla 1.

**Ejemplo 6** (comparativo) Preparación de catalizador

61,5 g de polvo de óxido de aluminio (superficie específica 146,5 m<sup>2</sup>/g) se suspende en una marmita de precipitación en 4 l de agua y se temple hasta 70 °C. A partir de un depósito de almacenamiento se bombean 12,8 kg de una solución acuosa, que contiene 2234 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 2,5 H<sub>2</sub>O y 896 g de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O en el plazo de 6 horas a la marmita de precipitación. Al mismo tiempo se añade por bombeo una solución acuosa de sosa con la concentración de 1 mol/l. Se ajusta la velocidad de adición de la solución de sosa de modo que el valor de pH se mantiene dentro del intervalo de 7,9 a 8,1. La precipitación se lleva a cabo a una temperatura de 70 °C. A continuación de la precipitación se deja agitar posteriormente la suspensión a 70 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 2 horas. Después se filtra y se lava con agua. La torta del filtro se seca a vacío durante 12 horas a 120 °C. El material secado se calcina a continuación a lo largo de un periodo de tiempo de 4 horas a 350 °C. El producto de calcinación se tritura, se mezcla con un 5 % de grafito y se conforma en forma de comprimidos en una prensa de comprimidos dando cilindros con una altura de 5 mm y un diámetro de 5 mm. La dureza a la rotura lateral se ajusta a 176 N. La superficie específica (BET) asciende a 57,3 m<sup>2</sup>/g. La dureza a la rotura lateral en estado reducido asciende a 34 N. El volumen de poro total asciende a 165,8 mm<sup>3</sup>/g. La distribución del tamaño de poro es tal que el 53,8 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 26,8 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución del tamaño de poro precisa está representada en la Tabla 1.

**Ejemplo 7** Preparación de catalizador

El catalizador del Ejemplo 6 se calcina posteriormente como comprimido oxídico, acabado, durante 4 h a 600 °C. La dureza a la rotura lateral asciende a 158 N. La superficie específica (BET) asciende a 15,4 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poro total asciende a 214,4 mm<sup>3</sup>/g. La distribución del tamaño de poro es tal que el 10,2 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro inferior a 150 Å y el 88,9 % del volumen de poro total está en el intervalo de diámetro de poro superior a 250 Å. La distribución del tamaño de poro precisa está representada en la Tabla 1.

Tabla 1:

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

Intervalo de diámetro de poro	Volumen de poro de Hg relativo [mm <sup>3</sup> /g] catalizador del Ejemplo 5	Volumen de poro de Hg relativo [%] catalizador del Ejemplo 5	Volumen de poro de Hg relativo [mm <sup>3</sup> /g] catalizador del Ejemplo 6	Volumen de poro de Hg relativo [%] catalizador del Ejemplo 6	Volumen de poro de Hg relativo [mm <sup>3</sup> /g] catalizador del Ejemplo 7	Volumen de poro de Hg relativo [%] catalizador del Ejemplo 7
2000000 Å -10000000 Å	0,00	0,00	0	0	0	0
1000000 Å -5000000 Å	0,18	0,16	0,46	0,28	0,40	0,19
500000 Å -2000000 Å	0,00	0,00	0,58	0,35	0,40	0,19
200000 Å -1000000 Å	0,00	0,00	0,35	0,21	0,13	0,06
100000 Å -500000 Å	0,45	0,40	0,00	0,00	0,13	0,06
50000 Å -200000 Å	1,18	1,05	0,23	0,14	1,20	0,56
20000 Å -100000 Å	1,09	0,97	0,12	0,07	7,71	3,60
10000 Å -50000 Å	7,89	7,04	0,35	0,21	17,01	7,94
5000 Å -20000 Å	25,02	22,35	1,27	0,76	24,72	11,53
2000 Å -10000 Å	39,26	35,06	6,67	4,02	57,02	26,60
1000 Å -6000 Å	10,52	9,39	11,27	6,80	46,52	21,70
600 Å -4000 Å	1,54	1,38	10,24	6,18	24,99	11,66
400 Å -3000 Å	0,82	0,73	7,71	4,65	8,77	4,09
300 Å -2500 Å	0,73	0,65	5,18	3,12	1,59	0,74
250 Å -2000 Å	1,18	1,05	8,17	4,93	0,93	0,43
200 Å -1500 Å	2,90	2,59	24,05	14,50	1,06	0,50
150 Å -1000 Å	10,97	9,80	57,52	34,70	6,51	3,04
100 Å -500 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
<b>Total</b>	<b>111,98</b>	<b>100</b>	<b>165,81</b>	<b>100</b>	<b>214,37</b>	<b>100</b>

**Ejemplos 8 a 14** Empleo del catalizador

Un tubo de alta presión termoaislado, vertical, de material resistente a ácido, inoxidable de 45 mm de diámetro y 1 m de longitud, que se lavó sin oxígeno previamente con nitrógeno, se carga con 1,4 l de los catalizadores de acuerdo con los Ejemplos 1 a 7. Para la activación del catalizador se conduce en primer lugar durante 6 horas a 200 °C una corriente de nitrógeno (5 Nm<sup>3</sup>/h) a través del lecho de catalizador. Ahora tiene lugar la reducción del catalizador, añadiéndose hidrógeno lentamente a una presión de nitrógeno de 20 MPa (200 bar) y una temperatura entre 180 °C y 200 °C, no debiendo superar el contenido inicial del 10 al 15 % en volumen. A lo largo del periodo de tiempo de 24 h se reduce cada vez más el porcentaje de nitrógeno, hasta que por último fluye hidrógeno puro a través del reactor. La reacción se finaliza cuando no se forma nada de agua de reacción.

Después de la activación del catalizador se aumenta la presión de hidrógeno hasta 30 MPa (300 bar) y se ajusta un flujo volumétrico de 5 Nm<sup>3</sup>/h. Ahora se transporta hexanodiol-1,6-adipato a través del reactor, que se obtuvo mediante esterificación de ácido adípico con 1,6-hexanodiol en la relación 1:1,1 (véase el documento EP-A 0 721 928). La cantidad de alimentación y la temperatura correspondiente se desprende de la siguiente tabla 2. Cada par de valores indicados en la tabla 2 de 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 30 MPa (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 recircula de nuevo al sistema de hidrogenación. Después del enfriamiento adicional hasta una temperatura inferior a 30 °C y la descompresión hasta presión normal se examina mediante cromatografía de gases el producto de reacción. El rendimiento bruto en 1,6-hexanodiol está indicado así mismo en la tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	Catalizador	Cantidad de alimentación de éster	Temperatura	Rendimiento bruto de 1,6-hexanodiol
Ejemplo 8	del Ejemplo 1 (comparativo)	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 después de una duración total de 2080 h. El catalizador tenía una actividad prácticamente aún no modificada en este instante.

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 después de una duración total de 900 h. El catalizador tenía una actividad prácticamente aún no modificada en este instante.

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 después de una duración total de 3412 h. El catalizador tenía una actividad prácticamente aún no modificada en este instante.

Ejemplo 11	del Ejemplo 4 (comparativo)	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 después de una duración total de 526 h. El catalizador tenía una actividad prácticamente aún no modificada en este instante.

40

## ES 2 550 607 T3

Ejemplo 12	del Ejemplo 5 (comparativo)	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 %

El ensayo se finalizó después de una duración total de 862 h. El catalizador tenía una actividad prácticamente aún no modificada en este instante.

Ejemplo 13	del Ejemplo 6 (comparativo)	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 %

5

El ensayo se finalizó después de una duración total de 520 h. El catalizador tenía una actividad prácticamente aún no modificada en este instante.

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 %

10 El ensayo se finalizó después de una duración total de 642 h. El catalizador tenía una actividad prácticamente aún no modificada en este instante.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de alcoholes mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácido carboxílico con hidrógeno en presencia de un catalizador, **caracterizado por que** el catalizador en estado no reducido
- contiene del 20 al 80 % en peso de CuO, del 10 al 80 % en peso de ZnO y del 1 al 50 % en peso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
  - presenta una distribución del tamaño de poro, en la que del 5 al 15 % del volumen de poro total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro inferior a 15 nm [150 Å] y del 80 al 95 % del volumen de poro total se encuentra en el intervalo de diámetro de poro superior a 25 nm [250 Å] y
  - **tiene una superficie específica de 5 a 60 m<sup>2</sup>/g.**
- 10
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se lleva a cabo en presencia de catalizadores, que se preparan mediante precipitación de compuestos de zinc y de cobre sobre polvo de óxido de aluminio.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** se trabaja a una temperatura de 100 a 350 °C.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se trabaja a una presión de 5 a 40 MPa (50 a 400 bar).
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo en un reactor de suspensión.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** el catalizador se encuentra como polvo con un tamaño de partícula de 20 a 100 µm.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.
8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** se utiliza un ácido carboxílico y la reacción del ácido carboxílico con hidrógeno se lleva a cabo en un alcohol.
9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** se utiliza una mezcla de éster de ácido carboxílico de ácido adípico y hexanodiol.
10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** en la preparación del catalizador se utiliza polvo de óxido de aluminio con un tamaño de partícula de 1 a 100 µm.
11. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** en la preparación del catalizador se utiliza polvo de óxido de aluminio con una superficie específica de 100 a 400 m<sup>2</sup>/g.