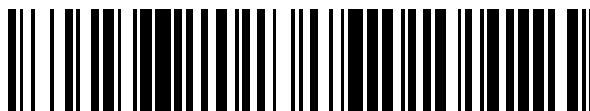


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 079**

51 Int. Cl.:

C07C 29/17 (2006.01)

C07C 31/125 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2010** **E 10742161 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015** **EP 2488478**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de decanoles por hidrogenación de decenales**

30 Prioridad:

15.10.2009 DE 102009045718

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

24.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAIZIK, ALFRED y
LUEKEN, HANS-GERD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 561 079 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 decanoles por hidrogenación de decenales

- 5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de por lo menos un decanol mediante hidrogenación de por lo menos un decenal, en el que una primera hidrogenación se efectúa en una fase líquida en presencia de un primer catalizador sólido, conteniendo el primer catalizador cobre y níquel.
- 10 Un procedimiento de este tipo se conoce a partir del documento de solicitud de patente alemana DE102007041380A1. A partir del documento de solicitud de patente británica GB 1 244 442 A se conoce un procedimiento para la hidrogenación de aldehídos insaturados, en el que, a una primera hidrogenación en presencia de un catalizador que contiene cobre y/o níquel, le sigue una segunda hidrogenación en presencia de un catalizador que contiene níquel y/o paladio.
- 15 Unos decanoles en el sentido de este invento son unos alcoholes saturados, que tienen diez átomos de carbono. Unos representantes del conjunto de los decanoles son: el 2-propil-heptanol, el 4-metil-2-propil-hexanol, el 5-metil-2-propil-hexanol, el 2-isopropil-4-metil-hexanol y el 2-isopropil-5-metil-hexanol, componiéndose los decanoles enumerados en cada caso de por lo menos dos estereoisómeros.
- 20 Los decanoles sirven como compuestos precursores para la producción de agentes plastificantes al igual que como unos productos intermedios para la producción de detergentes.
- 25 Los decenales en el sentido de este invento son unos aldehídos insaturados en α, β con diez átomos de carbono. Ellos se obtienen en particular mediante una aldolización de los aldehídos de C_5 saturados (los pentales). Unos representantes del conjunto de los decenales son el 2-propil-heptenal, el 4-metil-2-propil-hexenal, el 5-metil-2-propil-hexenal, el 2-isopropil-4-metil-hexenal y el 2-isopropil-5-metil-hexenal.
- 30 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 los aldehídos se puede llevar a cabo de un modo continuo o discontinuo con unos catalizadores pulverulentos o troceados en una fase gaseosa o líquida.
- 35 Para la preparación a escala técnica de alcoholes por hidrogenación de unos aldehídos que proceden del proceso oxo (hidroformilación de olefinas) o a partir de la condensación aldólica de unos aldehídos, sobre todo en el caso de unos productos de producción a gran escala, se usan unos procedimientos continuos con unos catalizadores dispuestos en un lecho sólido en una fase gaseosa o líquida.
- 40 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.
- 45 La hidrogenación en una fase líquida tiene, no obstante, la desventaja de que, a causa de las altas concentraciones tanto de los aldehídos como también de los alcoholes se favorece la formación de compuestos que hierven a altas temperaturas por medio de unas reacciones subsiguientes y secundarias. Así, los aldehídos pueden pasar con mayor facilidad a tomar parte en unas reacciones aldólicas (de adición y/o condensación) y a formar con los 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, que se designan 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.
- 50
- 55 Unas mezclas técnicas de aldehídos, que se emplean para la hidrogenación, ya contienen con frecuencia unos compuestos que hierven a altas temperaturas en diversas concentraciones.
- 60 La hidrogenación de unos aldehídos saturados (compuestos hidroformilados) mediando la adición de agua, se expone por ejemplo en los documentos de patentes de los EE.UU. US 5059710, US 4401384, en el documento de patente británica GB2142010, en el documento US2809220 y en los documentos DE19842370A1 y DE10062448A1.
- 65 Estos procedimientos son apropiados solamente de una manera condicionada para la hidrogenación de unos decenales para dar unos decanoles, puesto que, por medio del agua que está presente, por lo menos una parte de los decenales se desdobla de retorno para dar uno o varios aldehído(s) de C_5 .

En comparación con la hidrogenación de unos aldehídos saturados, la hidrogenación de unos aldehídos insaturados para dar unos alcoholes saturados es manifiestamente más compleja, puesto que en este caso se tiene que hidrogenar no solamente el grupo carbonilo, sino también el enlace doble olefínico.

Un procedimiento de acuerdo con el género del prefacio para la hidrogenación de unos aldehídos saturados o insaturados en α,β para dar los correspondientes aldehídos saturados se divulga en el documento DE102007041380A1. En este caso, como catalizador de la hidrogenación se emplea un catalizador soportado que, junto a los componentes activos cobre y níquel al igual que cromo como promotor, contiene adicionalmente óxido de bario.

En el caso de la hidrogenación de unos decenales para dar unos decanoles, en presencia de los catalizadores descritos en el documento DE102007041380A1, con óxido de bario en un ensayo a largo plazo, se puso de manifiesto que, después de un período de tiempo de funcionamiento de más de 1.000 horas, en el material de descarga de la hidrogenación están presentes unos decenales.

Unos decenales presentes en la mezcla de decanoles pueden ser desventajosos en el caso de su elaboración ulterior. Por ejemplo, en el caso de la producción de unos agentes plastificantes a partir de la mezcla de decanoles por reacción de los decenales, se puede formar un producto con un índice cromático elevado, de tal manera que para la disminución del índice cromático es necesario un elevado gasto de elaboración.

Por este motivo es deseable poner a disposición una mezcla de decanoles, que esté lo más libre que sea posible de decenales. Puesto que los decenales y decanoles tienen, sin embargo, una similar región de temperaturas de ebullición, es antieconómico realizar una separación física de unos decenales que no han sido convertidos químicamente a partir de la mezcla de decanoles.

Por lo tanto, el invento se basa en la misión de indicar un procedimiento del género citado al principio, de acuerdo con el cual, incluso después de unos largos períodos de tiempo de funcionamiento, se puedan hidrogenar unos decenales con unos altos rendimientos para dar unos decanoles. En particular, el contenido de decenales no convertidos químicamente en el material de descarga de la hidrogenación debe de ser de menos que 1.500 ppm, de manera preferida de menos que 1.000 ppm y de manera especialmente preferida de menos que 600 ppm.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que la hidrogenación se efectúa en dos etapas, a saber en una primera etapa de un modo en sí conocido en presencia de un catalizador que contiene cobre, níquel y eventualmente cromo y/u óxido de bario, y a continuación en una segunda etapa con otro catalizador distinto, que debe de estar exento de cobre, cromo y níquel, y que debe de contener rutenio.

Por tanto, es un objeto del invento un procedimiento para la preparación de por lo menos un decanol por hidrogenación de por lo menos un decenal, en el que una primera hidrogenación se efectúa en una fase líquida en presencia de un primer catalizador sólido, conteniendo el primer catalizador cobre y níquel, con una segunda hidrogenación en una fase líquida en presencia de un segundo catalizador sólido, estando el segundo catalizador exento de cobre, cromo y níquel, y conteniendo rutenio.

El procedimiento conforme al invento tiene, en comparación con un procedimiento que utiliza solamente un catalizador, las siguientes ventajas: En el caso de un mismo volumen global del catalizador se obtiene, con unos rendimientos comparables, un producto que tiene un contenido más pequeño de compuestos olefínicos. Esto tiene como consecuencia que mediando conservación de un valor límite de compuestos olefínicos en el material de descarga de la hidrogenación, es necesario un más pequeño volumen específico del catalizador. A causa de los costos más pequeños del catalizador y de la frecuencia más pequeña del cambio de catalizador y del gasto vinculado con esto, resultan unos más pequeños costos específicos de hidrogenación. Además de ello, se disminuyen los períodos de tiempo de detención de la producción debidos al cambio de catalizador.

Las sustancias empleadas para el procedimiento conforme al invento son unos decenales (unos aldehídos de C_{10} insaturados en α,β). En particular, se emplean unos aldehídos de C_{10} insaturados en α,β , que se han preparado mediante una condensación aldólica de unos aldehídos de C_5 , tales como por ejemplo el 2-propil-hept-2-enal a partir del n-pentanal y el 2-metil-2-isopropil-hex-2-enal a partir del 3-metil-butanal o una mezcla de decenales isoméricos, que se obtienen mediante una condensación de por lo menos dos diferentes aldehídos de C_5 , tales como por ejemplo el 4-metil-2-propil-hexanal a partir de una aldolización cruzada del n-pentanal con el 2-metil-butanal. De una manera muy especialmente preferida, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se hidrogenan unas mezclas de decenales con un contenido de 2-propil-hept-2-enal de más que 85 % en masa.

Un procedimiento para la preparación de tales mezclas de aldehídos de C_5 se ha descrito por ejemplo en el documento DE102009001594A1.

En el procedimiento conforme al invento se puede utilizar para la primera etapa de hidrogenación un catalizador soportado, que contiene los metales activos en la hidrogenación cobre, cromo y níquel, así como el óxido de bario. Tales catalizadores se describen en el documento DE102007041380A1. El material de soporte puede ser el dióxido

de titanio, el dióxido de zirconio, el óxido de aluminio, el dióxido de silicio o sus óxidos mixtos. Un soporte preferido es el óxido de aluminio, de manera preferida el γ -óxido de aluminio con unas superficies específicas según BET comprendidas entre 90 y 200 m²/g. Un (primer) catalizador empleable para la primera etapa de hidrogenación del procedimiento conforme al invento contiene de 1 a 20 % en masa de cobre, de 0,2 a 6 % en masa de cromo, de 1 a 20 % en masa de níquel, en cada caso calculados como el metal, y de 0,1 a 2 % en masa de bario, calculado como óxido de bario.

En una forma de realización preferida, el catalizador soportado para la primera etapa de hidrogenación del procedimiento conforme al invento contiene solamente cobre y níquel como metales activos en la hidrogenación, y por lo tanto está exento de cromo. Como un soporte preferido se emplea un óxido de aluminio, de manera preferida el γ -óxido de aluminio con unas superficies específicas según BET comprendidas entre 90 y 200 m²/g. Los mencionados catalizadores contienen por regla general de 1 a 20 % en masa de cobre y de 1 a 20 % en masa de níquel, en cada caso calculado como el metal, en particular de 6 a 12 % en masa de cobre y de 3 a 8 % en masa de níquel.

Sorprendentemente, se puso de manifiesto que, en el caso de la hidrogenación en dos etapas conforme al invento, el primer catalizador puede incluso estar exento de óxido de bario, sin que se llegue a una formación digna de mención de acetales.

Por consiguiente, en el caso del catalizador de la primera etapa de hidrogenación, que se debe de emplear en el procedimiento conforme al invento, se trata en particular de un catalizador que está constituido a base de cobre y níquel, como metales activos en la hidrogenación, sobre un soporte, es decir sin la adición de cromo y/o de óxido de bario.

Para la segunda etapa de hidrogenación del procedimiento conforme al invento se utilizan unos catalizadores que, como metal activo en la hidrogenación, contienen rutenio.

Como catalizadores de hidrogenación para la segunda etapa del procedimiento conforme al invento se pueden emplear unos conocidos catalizadores soportados de rutenio, que contienen usualmente de 0,1 a 10 % en masa de rutenio. Por ejemplo, se pueden emplear unos catalizadores, cuyas preparaciones se describen en los documentos DE10054347A1 y DE10232868A1.

En el procedimiento conforme al invento, se utilizan de manera preferida unos catalizadores soportados de rutenio que contienen de 0,5 a 3 % en masa de Ru sobre unos óxidos de aluminio ricos en superficie como soportes.

Los catalizadores se emplean convenientemente en una forma que ofrece una pequeña resistencia a la circulación, p.ej. en forma de granallas, nódulos o de unos cuerpos moldeados, tales como tabletas, cilindros, esferas, cuerpos extrudidos en forma de cordones o anillos. Ellos son activados convenientemente antes de su empleo mediante un calentamiento en una corriente de hidrógeno, por ejemplo a 140 hasta 250 °C, siempre y cuando que ellos no sean reducidos en el reactor de hidrogenación. Por ejemplo, un procedimiento para la reducción de un catalizador con hidrógeno en presencia de una fase líquida se describe en el documento DE19933348A1.

La proporción en volumen del primer catalizador en el volumen total del catalizador es de manera preferida de 70 a 98 %, en particular el volumen del primer catalizador es por lo menos tres veces más grande que el volumen del segundo catalizador. De manera muy especialmente preferida, la proporción en volumen del primer catalizador en el volumen total del catalizador es de 80 a 95 %, de manera muy especialmente preferida de 90 a 95 %.

En una forma muy especialmente preferida de realización del procedimiento conforme al invento, en la primera etapa de hidrogenación se emplea un catalizador que se compone solamente de cobre y de níquel sobre un soporte, es decir que está exento de cromo y/o de óxido de bario, y en la segunda etapa de hidrogenación se emplea un catalizador soportado que contiene Pd. Mediante esta combinación de catalizadores se consiguen unos resultados especialmente buenos de la hidrogenación en el procedimiento conforme al invento, es decir que la proporción de los decenales se puede disminuir de una manera especialmente fuerte, al mismo tiempo que con una buena reciclabilidad de los catalizadores, lo que conduce en conjunto a un proceso especialmente rentable.

En el procedimiento conforme al invento, la hidrogenación de las mezclas de decenales para dar los correspondientes alcoholes de C₁₀ saturados se lleva a cabo en presencia de dos catalizadores dispuestos en reactores o lechos diferentes. Opcionalmente, las dos etapas de hidrogenación se pueden efectuar consecutivamente en un reactor. Esto significa que los diferentes catalizadores están dispuestos dentro de un reactor en diferentes lechos. En la forma de realización más sencilla, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor que tiene dos lechos, siendo formado uno de los lechos por el primer catalizador y el otro lecho por el segundo catalizador.

En el procedimiento conforme al invento se prefieren unas formas de realización del procedimiento con por lo menos dos reactores, pudiendo el segundo reactor tener uno o dos lechos.

De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en por lo menos dos reactores conectados uno tras otro, conteniendo el primer reactor el primer catalizador y el segundo reactor el segundo

catalizador, y efectuándose la primera hidrogenación en el primer reactor y la segunda hidrogenación en el segundo reactor.

Para cada zona de reacción del procedimiento conforme al invento se pueden escoger diferentes variantes del procedimiento. Él se puede llevar a cabo adiabáticamente, o de una manera prácticamente isotérmica, es decir con un aumento de la temperatura más pequeño que 10 °C, en una o varias etapas. En el último caso, todos los reactores, convenientemente los reactores tubulares, se pueden hacer funcionar de un modo adiabático o prácticamente isotérmico así como uno o varios de ellos de un modo adiabático y los otros de un modo prácticamente isotérmico.

Las dos zonas de reacción del procedimiento conforme al invento se hacen funcionar preferiblemente de una manera continua y también preferiblemente en una fase de corrimiento o en una fase líquida en unos reactores de tres fases en isocorriente, siendo el hidrógeno distribuido finamente de un modo en sí conocido en la corriente líquida de aldehídos. En interés de obtener una distribución uniforme de los líquidos, una evacuación mejorada del calor de reacción y un alto rendimiento de espacio-tiempo, los reactores se hacen funcionar de manera preferida con unas altas grados de carga con los líquidos de 15 a 120, en particular de 25 a 80 m³ por m² de la sección transversal del reactor vacío y por hora. Si un reactor se hace funcionar isotérmicamente y en paso directo, entonces la carga específica del catalizador (LHSV = acrónimo de liquid hourly space velocity [velocidad espacial de líquido por hora] puede adoptar unos valores situados entre 0,1 y 10 h⁻¹.

Una forma de realización especial del procedimiento conforme al invento está caracterizada por que el primer reactor se hace funcionar con el primer catalizador en un modo de funcionamiento de bucle (con una devolución externa) y por que el segundo reactor, que o bien contiene solamente el segundo catalizador o que en la zona superior de reacción contiene el primer catalizador y en la zona inferior de reacción contiene el segundo catalizador, se hace funcionar en paso directo.

Opcionalmente, la hidrogenación se puede llevar a cabo también en tres reactores conectados unos tras de otros. En este caso, el primer reactor se hace funcionar con una parte del primer catalizador de manera preferida en un modo de funcionamiento de bucle (con una devolución externa), el segundo reactor se hace funcionar con el resto del primer catalizador y el tercer reactor se hace funcionar con el segundo catalizador en paso directo. En este caso la primera hidrogenación se efectúa en los reactores primero y segundo, y la segunda hidrogenación se efectúa en el tercer reactor.

Para la minimización de las reacciones secundarias y por consiguiente para el aumento del rendimiento, es conveniente limitar la concentración de los aldehídos en el material de entrada en el reactor. En particular, la proporción de decenal en el material de entrada en el reactor se sitúa entre 1 y 35 % en masa, de manera preferida entre 5 y 25 % en masa. El intervalo deseado de concentraciones se puede ajustar, en el caso de unos reactores que se hacen funcionar en un modo de funcionamiento de bucle, mediante la tasa de circulación (esto es, la relación cuantitativa del material de descarga desde la hidrogenación que se devuelve al educto).

Las dos o múltiples etapas del procedimiento conforme al invento se llevan a cabo en un intervalo de presiones de 0,5 a 10 MPa, en particular entre 0,5 y 4 MPa, de manera muy especial en el intervalo de 1 a 2,5 MPa. Las temperaturas de hidrogenación se sitúan entre 120 y 220 °C, en particular entre 140 y 190 °C. Las etapas individuales se hacen funcionar a la misma presión o a una presión diferente. Las temperaturas son iguales o diferentes en las etapas individuales.

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

Cada reactor se puede hacer funcionar con hidrógeno fresco (de nueva aportación). Sin embargo, también es posible que el gas de salida de un reactor pueda ser total o parcialmente el hidrógeno empleado de otro reactor distinto. En el último caso, el material líquido de hidrogenación (un educto o unos productos) y el hidrógeno pueden circular a través de los reactores en el mismo orden de sucesión o en un orden de sucesión inverso.

El producto de la hidrogenación se elabora por destilación. Esto se realiza a la presión normal o de manera preferida a una presión reducida. De manera preferida, la mezcla de hidrogenación se separa en tres fracciones, a saber en una fracción previa, una fracción de decanoles (unos alcoholes de C₁₀ saturados) y en una fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas (unas sustancias que hierven a unas temperaturas más altas que los decanoles). Si la fracción previa contiene todavía unos aldehídos de C₁₀, ésta se puede devolver parcialmente a la hidrogenación.

Como ya se ha mencionado, los alcoholes de C₁₀ se utilizan de manera preferida para la producción de agentes plastificantes o de detergentes.

Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento, sin restringir la amplitud de su uso, que se establece a partir de la descripción y de las reivindicaciones.

Ejemplo 1 (que no es conforme al invento):

Hidrogenación con un primer catalizador (de Cu/Cr/Ni sobre un soporte de Al_2O_3)

Un material de descarga de la reacción, procedente de la aldolización continua del n-pentanal y del 2-metil-butanal con alrededor de 88 % en masa del 2-propil-heptenal y alrededor de 3,2 % en masa del 4-metil-2-propil-hexenal se hidrogenó de manera continua en un equipo con circulación a 180 °C y 25 bares absolutos en presencia de 105,3 g (correspondientes a 150 ml) de un catalizador de Cu/Cr/Ni sobre un soporte de Al_2O_3 (cuerpos extrudidos en forma de cordón: con un diámetro de 1,5 mm y una longitud de 3-5 mm) con 6 % en masa de cobre, 3,1 % en masa de níquel y 0,6 % en masa de cromo en una fase líquida. Se hicieron pasar por hora 0,10 l del educto, que corresponden a un valor de la LHSV de $0,66 \text{ h}^{-1}$ con un caudal de circulación de 40 l/h. El caudal del gas de salida era de 60 NI/h (NI = litros en condiciones normales de presión y temperatura). Los análisis del educto y de los productos en % en masa se reproducen en la Tabla 1.

Tabla 1: Hidrogenación de unos aldehídos de C_{10} en presencia de un catalizador de Cu/Cr/Ni

Período de tiempo/h	0	500	1.000	3.000
2-Metil-butanal	2,48	0,03	0,05	0,04
n-Pentanal	2,98	0,03	0,05	0,04
2-Metil-butanol	0,01	2,92	2,76	2,96
n-Pentanol	0,09	3,70	3,44	3,71
Fracción intermedia*	0,01	1,03	1,19	1,21
4-Metil-2-propil-hexenal	3,20	0,03	0,05	0,04
2-Propil-heptenal	0,00	0,25	0,44	0,69
4-Metil-2-propil-hexanal	0,00	0,03	0,05	0,06
4-Metil-2-propil-hexanol	0,00	3,14	3,15	3,11
4-Metil-2-propil-hexenol	0,00	0,01	0,01	0,01
2-Propil-heptenal	87,99	0,35	0,47	0,85
2-Propil-heptanol	0,00	86,55	85,89	85,20
2-Propil-heptenol	0,01	0,01	0,03	0,09
Compuestos que hierven a altas temperaturas	1,68	1,43	1,53	1,41
Resto/GC	1,56	0,73	0,89	0,58

*Fracción intermedia (entre otros, unos ésteres de C_5 y unos ácidos de C_5)

Tal como se puede deducir de la Tabla 1, los dos aldehídos de C_{10} insaturados, 2-propil-heptenal y 4-metil-2-propil-hexenal, fueron convertidos químicamente, en presencia de un catalizador clásico de Cu/Cr/Ni con una alta selectividad, en los productos valiosos 2-propil-heptanol y 4-metil-2-propil-hexanol.

Los aldehídos de C_5 , que están presentes en el educto y que no han sido convertidos químicamente (n-pentanal y 2-metil-butanal) fueron convertidos químicamente de una manera prácticamente completa en los correspondientes alcoholes de C_5 .

Los contenidos residuales del aldehído de C_{10} insaturado 2-propil-heptenal aumentaron desde 0,35 % en peso al comienzo de la hidrogenación después de 500 horas hasta alrededor de 0,85 % en peso después de 3.000 horas de ensayo.

En el espectro de productos de la hidrogenación en presencia de un catalizador de Cu/Cr/Ni se detectó el producto intermedio de la hidrogenación del 2-propil-heptenal, el aldehído de C_{10} saturado 2-propil-heptanol.

Ejemplo 2 (que no es conforme al invento):

Hidrogenación con un primer catalizador (de Cu/Ni sobre un soporte de Al_2O_3)

Un material de descarga de reacción procedente de la aldolización continua del n-pentanal y del 2-metil-butanal con alrededor de 86,5 % en masa del 2-propil-heptenal y 3,3 % en masa del 4-metil-2-propil-hexenal se hidrogenó de manera continua en un equipo con circulación a 180 °C y 25 bares absolutos en presencia de 109,8 g (correspondientes a 150 ml) de un catalizador de Cu/Ni sobre un soporte de Al_2O_3 (el mismo soporte que en el Ejemplo 1) con 9,5 % en masa de cobre y 6,1 % en masa de níquel en una fase líquida. Se hicieron pasar por hora 0,10 l de un educto, que corresponden a un valor de la LHSV de $0,66 \text{ h}^{-1}$ con un caudal de circulación de 40 l/h. La cantidad de gas de salida era de 60 NI/h. Los análisis del educto y de los productos en % en masa se reproducen en la Tabla 2.

Tabla 2: Hidrogenación de unos aldehídos de C₁₀ en presencia de un catalizador de Cu/Ni

Período de tiempo / h	0	500	1.000	3.000
2-Metil-butanal	2,89	0,03	0,03	0,02
n-Pentanal	4,03	0,04	0,04	0,04
2-Metil-butanol	0,02	2,99	2,99	2,98
n-Pentanol	0,14	4,65	4,75	4,80
Fracción intermedia*	0,01	1,35	1,34	1,32
4-Metil-2-propil-hexenal	3,30	0,01	0,00	0,01
2-Propil-heptanal	0,14	0,01	0,01	0,01
4-Metil-2-propil-hexanal	0,00	0,09	0,06	0,05
4-Metil-2-propil-hexanol	0,00	2,91	2,90	2,90
4-Metil-2-propil-hexenol	0,00	0,01	0,01	0,01
2-Propil-heptenal	86,67	0,19	0,34	0,65
2-Propil-heptanol	0,05	85,54	85,46	85,10
2-Propil-heptenol	0,01	0,00	0,00	0,02
Compuestos que hierven a altas temperaturas	1,72	1,43	1,44	1,54
Resto /GC	1,03	0,76	0,63	0,55

*Fracción intermedia (entre otros, unos ésteres de C₅ y unos ácidos de C₅)

En las condiciones escogidas de reacción aumentaron los contenidos residuales del aldehído de C₁₀ insaturado 2-propil-heptenal desde 0,19 % en peso después de 500 horas hasta alrededor de 0,65 % en peso después de 3.000 horas de ensayo. Este resultado es comparable con el resultado de la hidrogenación en el Ejemplo 1.

A diferencia de con el catalizador de Cu/Cr/Ni (Ejemplo 1), en presencia del catalizador de Cu/Ni con unos contenidos de Cu y Ni manifiestamente más altos, el producto intermedio de la hidrogenación del 2-propil-heptanal, el aldehído de C₁₀ saturado 2-propil-heptanal, fue convertido químicamente de manera prácticamente completa en el producto valioso 2-propil-heptanol.

Ejemplo 3 (conforme al invento):

Hidrogenación con una combinación de un catalizador de Cu/Cr/Ni y un catalizador de Ru

En el siguiente Ejemplo se exponen los resultados de la hidrogenación de acuerdo con el presente invento. En lugar de un sólo catalizador, el lecho del catalizador se componía de una combinación de dos catalizadores. El volumen total de los catalizadores fue, tal como en el Ejemplo 1, de 150 ml.

La porción principal del lecho de catalizador, con 120 ml, la constituía el catalizador de Cu/Cr/Ni, que también se utilizó en el Ejemplo 1. Este catalizador se colocó por el lado de la corriente de afluencia del reactor.

Al catalizador de Cu/Cr/Ni (cuerpos extrudidos en forma de cordones: con un diámetro de 1,5 mm, y una longitud de 3,5 mm) le siguió un catalizador soportado de rutenio (1,5 % en masa de Ru sobre un γ -óxido de aluminio como soporte con 30 ml de volumen del catalizador).

Para la hidrogenación se utilizó un educto con la misma composición que en el Ejemplo 1.

Las condiciones de reacción de la hidrogenación, con 180 °C, 25 bares y un caudal de paso del educto de 0,10 l/h en el caso de un caudal de circulación de 40 l/h, eran comparables con las condiciones de la hidrogenación en el Ejemplo 1.

Los resultados de la hidrogenación en presencia de la combinación de catalizadores conforme al invento se representan en la Tabla 3.

Tabla 3: Hidrogenación en presencia de una combinación de catalizadores de Cu/Cr/Ni y de Ru

Período de tiempo/ h	0	500	1.000	3.000
2-Metil-butanal	2,48	0,03	0,05	0,05
n-Pentanal	2,98	0,03	0,05	0,04
2-Metil-butanol	0,01	2,98	2,77	2,98
n-Pentanol	0,09	3,70	3,54	3,71
Fracción intermedia*	0,01	1,17	1,22	1,21
4-Metil-2-propil-hexenal	3,20	0,03	0,07	0,01
2-Propil-heptanal	0,00	0,64	0,82	1,39
4-Metil-2-propil-hexanal	0,00	0,08	0,08	0,05
4-Metil-2-propil-hexanol	0,00	3,15	3,21	3,11
4-Metil-2-propil-hexenol	0,00	0,01	0,01	0,01
2-Propil-heptenal	87,99	0,03	0,04	0,07
2-Propil-heptanol	0,00	86,56	85,93	85,21
2-Propil-heptenol	0,01	0,01	0,03	0,09
Compuestos que hierven a altas temperaturas	1,68	1,49	1,42	1,41
Resto /GC	1,56	0,72	0,76	0,58

*Fracción intermedia (entre otros, unos ésteres de C₅ y unos ácidos de C₅)

5 Los resultados presentados en la Tabla 3 muestran que los rendimientos de la hidrogenación del 2-propil-heptenal, en presencia de la combinación de catalizadores conforme al invento, son comparables con los rendimientos alcanzables en presencia del catalizador clásico en el Ejemplo 1. De acuerdo con el análisis presente de los materiales de descarga de la reacción, los contenidos del deseado producto valioso 2-propil-heptanol (2-PH-ol) se sitúan en ambos casos entre 85 y 86 % en masa.

10 A diferencia de con el modo de proceder clásico con un sólo catalizador en el Ejemplo 1, con unos contenidos crecientes del aldehído de C₁₀ insaturado 2-propil-heptenal, los contenidos del 2-propil-heptenal en la fracción de descarga de reacción se redujeron manifiestamente en el caso del empleo de la combinación de catalizadores.

15 Después de un período de tiempo de ensayo de alrededor de 3.000 horas, se determinó un más pequeño contenido de 2-propil-heptenal de alrededor de 0,07 % en masa, correspondiente a 700 ppm. De acuerdo con los resultados presentes, el 2-propil-heptenal fue convertido químicamente de manera preferida en el 2-propil-heptanol.

Ejemplo 4 (que no es conforme al invento):

20 Hidrogenación con una combinación de un catalizador de Cu/Ni y de un catalizador de Pd

En el siguiente Ejemplo se exponen los resultados de la hidrogenación de acuerdo con el presente invento mediando utilización de una segunda combinación de catalizadores, que se componía de un catalizador de Cu/Ni como el primer catalizador, y de un catalizador de paladio conectado a continuación. Tal como en el Ejemplo 2, el volumen total del catalizador fue de 150 ml.

25 Mediando conservación de la misma relación volumétrica que en el Ejemplo 3, el reactor fue llenado por el lado de la corriente de afluencia con 120 ml del catalizador de Cu/Ni y con 30 ml del catalizador de paladio (0,5 % en masa de Pd) que tenía la misma forma geométrica (cuerpos extrudidos: con un diámetro de 1,5 mm y una longitud de 2 a 4 mm).

30 Para la hidrogenación, se utilizó un educto con la misma composición que en el Ejemplo 2. La hidrogenación se efectuó en las mismas condiciones de reacción que en los Ejemplos precedentes, es decir a 180 °C, 25 bares y un caudal de circulación de 100 ml/h del aldehído de C₉.

35 Los resultados de la hidrogenación en presencia de la segunda combinación de catalizadores conforme al invento se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4: Hidrogenación en presencia de una combinación de catalizadores de Cu/Ni y de Pd

Período de tiempo / h	0	500	1.000	3.000
2-Metil-butanal	2,89	0,03	0,03	0,02
n-Pentanal	4,03	0,04	0,04	0,04
2-Metil-butanol	0,02	2,99	2,99	2,98
n-Pentanol	0,14	4,68	4,79	4,86
Fracción intermedia*	0,01	1,35	1,34	1,32
4-Metil-2-propil-hexenal	3,30	0,01	0,00	0,01
2-Propil-heptanal	0,14	0,18	0,22	0,41
4-Metil-2-propil-hexanal	0,00	0,08	0,07	0,05

Período de tiempo / h	0	500	1.000	3.000
4-Metil-2-propil-hexanol	0,00	2,91	2,90	2,91
4-Metil-2-propil-hexenol	0,00	0,01	0,01	0,01
2-Propil-heptenal	86,67	0,01	0,02	0,04
2-Propil-heptanol	0,05	85,54	85,48	85,25
2-Propil-heptenol	0,01	0,00	0,00	0,00
Compuestos que hierven a altas temperaturas	1,72	1,43	1,47	1,52
Resto /GC	1,03	0,74	0,63	0,58

Tal como se puede deducir de la Tabla 4, en el caso de la hidrogenación de unos aldehídos de C₁₀ insaturados en presencia de una combinación de catalizadores de Cu/Ni y de Pd se alcanzan unos rendimientos comparables a como en el caso del empleo del sistema de catalizador de Cu/Ni en el Ejemplo 2.

5 En comparación con el Ejemplo 2, con un sólo catalizador, los contenidos residuales del aldehído de C₁₀ 2-propil-heptenal en el material de descarga de producto fueron reducidos manifiestamente mediante el catalizador de Pd conectado a continuación. Después de alrededor de 3.000 horas de ensayo se determinó un contenido de 2-propil-heptenal de alrededor de 400 ppm.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de por lo menos un decanol mediante hidrogenación de por lo menos un decenal insaturado en α,β , en el que una primera hidrogenación se efectúa en una fase líquida en presencia de un primer catalizador sólido, conteniendo el primer catalizador cobre y níquel, caracterizado por una segunda hidrogenación en una fase líquida, que sigue a la primera hidrogenación, en presencia de un segundo catalizador sólido, estando el segundo catalizador exento de cobre, cromo y níquel y conteniendo rutenio.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción en volumen del primer catalizador en el volumen total de los catalizadores es de 70 a 98 %.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el volumen del primer catalizador es por lo menos tres veces más grande que el volumen del segundo catalizador.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que él se lleva a cabo en por lo menos dos reactores conectados unos tras de otros, conteniendo el primer reactor el primer catalizador y el segundo reactor el segundo catalizador, y efectuándose la primera hidrogenación en el primer reactor y la segunda hidrogenación en el segundo reactor.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que se lleva a cabo en tres reactores conectados uno tras otro, conteniendo el primer reactor una parte del primer catalizador y haciéndose funcionar éste en un modo de funcionamiento de bucle, conteniendo el segundo reactor el resto del primer catalizador, conteniendo el tercer reactor el segundo catalizador, efectuándose la primera hidrogenación en el primer reactor y en el segundo reactor, y efectuándose la segunda hidrogenación en el tercer reactor.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que se lleva a cabo en un reactor que tiene dos lechos, siendo formado uno de los lechos por el primer catalizador, y siendo formado el otro lecho por el segundo catalizador.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que el primer catalizador está exento de óxido de bario.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que el primer catalizador está exento de cromo.