

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 957**

51 Int. Cl.:

C07C 29/141 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 31/22 (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2010 PCT/EP2010/067572**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11061185**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2010 E 10776382 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2501667**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un catalizador de hidrogenación soportado con actividad de hidrogenación elevada**

30 Prioridad:

17.11.2009 EP 09176203

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**TOMPERS, ROLF;
URTEL, HEIKO;
PINKOS, ROLF;
TEBBEN, GERD-DIETER;
HEIMANN, JENS;
GUIXA GUARDIA, MARIA y
BORCHERS, SABINE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 612 957 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 producción de un catalizador de hidrogenación soportado con actividad de hidrogenación elevada

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un catalizador de hidrogenación soportado con actividad de hidrogenación elevada.

10 La hidrogenación de compuestos orgánicos que presentan grupos carbonilo sobre catalizadores de hidrogenación soportados es en sí conocida. Así, el documento WO 2007/006719 describe un catalizador y un procedimiento para la hidrogenación de compuestos carbonílicos. Se emplea un catalizador que se produce mediante la precipitación de una mezcla de una solución de nitrato de cobre, una solución de nitrato de aluminio y una solución de nitrato de lantano con carbonato de sodio. El catalizador precipitado se seca y calcina así como compacta. El compactado se mezcla con laminillas de cobre y grafito y se prensa dando comprimidos. Estos comprimidos se tratan previamente antes del uso en la hidrogenación con agua o vapor de agua. Se indica que el tratamiento tiene lugar a una temperatura de 100 a 140 °C y una presión de 1 a 30 bar, pudiendo ajustarse el agua empleada con ayuda de ácidos minerales tales como ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico o carbonato de sodio o hidróxido de sodio a un valor de pH de 4 a 9, preferentemente de 6 a 8,5.

15 Se descubrió una actividad de hidrogenación y selectividad aumentadas del catalizador con la obtención de una alta estabilidad del cuerpo moldeado.

Sin embargo, la actividad inicial del catalizador puede ser aún mejorable para algunas aplicaciones.

20 Es por lo tanto objetivo de la presente invención la provisión de un procedimiento para la producción de un catalizador de hidrogenación soportado con actividad de hidrogenación elevada sin, a este respecto, reducir la selectividad o la estabilidad mecánica del catalizador soportado.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas.

25 Se descubrió, de acuerdo con la invención que precisamente en el caso de los catalizadores de hidrogenación soportados, que contienen óxido de aluminio en el material de soporte, mediante un tratamiento con base a un valor de pH de > 10 puede aumentarse significativamente la actividad del catalizador, sin afectar negativamente la selectividad y la estabilidad mecánica. A este respecto, se trata con una solución de base con un valor de pH de > 10 o se trata a un valor de pH de > 10.

30 La expresión "catalizador de hidrogenación soportado" comprende catalizadores que contienen, además del metal de hidrogenación o los metales de hidrogenación, también materiales de soporte. Por ejemplo puede tratarse de catalizadores en los que el soporte de catalizador se trata mediante impregnación con el metal de hidrogenación. Así mismo, están comprendidos catalizadores que se producen mediante precipitación conjunta, es decir en los que el metal de hidrogenación o una sal o un óxido del mismo se precipitan conjuntamente junto con el material de soporte en soluciones de precursor. En general, el catalizador puede obtenerse mediante cualquier procedimiento adecuado, siempre que estén presentes uno junto a otro un metal de hidrogenación y un material de soporte que contiene Al_2O_3 . En el caso de los catalizadores puede tratarse de catalizadores macizos, catalizadores impregnados, catalizadores estratificados o catalizadores precipitados. Catalizadores adecuados se describen por ejemplo en los documentos WO 2007/006719, US 2008/0299390, US 2008/0071120, US 7,510,591 EP1207149, WO2007/028411, US4826799, DE102007011 WO02/083818 y EP0790074.

40 El catalizador de hidrogenación soportado producido de acuerdo con la invención contiene un material de soporte que contiene Al_2O_3 . A este respecto el material de soporte contiene preferentemente más del 50 % en peso, de manera especialmente preferente más del 75 % en peso de Al_2O_3 . Puede tratarse de un soporte de Al_2O_3 puro o de un material de soporte que contiene Al_2O_3 que contiene por ejemplo adicionalmente óxidos de metal adicionales tales como óxido de cerio, dióxido de titanio, óxido de zirconio, dióxido de silicio y/u óxido de lantano. Además, el soporte puede presentar, además de aluminio también otros metales. Preferentemente en el caso del porcentaje opcionalmente restante se trata también de óxidos de metal.

45 Como metal de hidrogenación pueden emplearse todos los metales activos empelados habituales en catalizadores de hidrogenación. Preferentemente, el metal de hidrogenación se selecciona de los grupos 8 - 11 del sistema periódico de los elementos químicos, de manera especialmente preferente de los grupos 10 y 11 del sistema periódico de los elementos químicos. De manera especialmente preferente el metal de hidrogenación contiene cobre, hierro, níquel, rodio, rutenio, paladio o platino o se selecciona de los mismos o sus mezclas.

50 En particular para la hidrogenación de compuestos carbonílicos para dar los alcoholes correspondientes se emplean a escala industrial ampliamente catalizadores de cobre soportados. Los catalizadores de este tipo, que pueden usarse también de acuerdo con la invención, contienen la masa activa sobre el material de soporte. A este respecto, la masa activa puede aplicarse de acuerdo con un procedimiento cualquiera sobre un material de soporte existente o también coprecipitarse con el material de soporte.

- En el procedimiento de producción de acuerdo con la invención tiene lugar el tratamiento con base del catalizador de hidrogenación soportado calcinado. Un catalizador producido por ejemplo mediante coprecipitación, normalmente después de la precipitación se lava, se seca y se calcina. Esto puede ir seguido de una formación de comprimidos o extrusión así como una nueva calcinación. En el caso de los catalizadores producidos mediante impregnación, después de la impregnación y secado tiene lugar así mismo una calcinación, a lo que puede seguir a su vez una conformación extensa.
- El material de catalizador empleado se sometió durante la producción precedente al menos a una de las etapas de calcinación mencionadas. Puede tratarse de catalizadores ya sometidos a una conformación final, o de polvos de catalizador obtenidos después de la primera calcinación.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención se trata con una solución de base con un valor de pH de > 10, preferentemente > 11, de manera especialmente preferente > 12, en especial > 13. A este respecto, la solución de base, que se emplea para el tratamiento, presenta preferentemente el valor de pH mencionado, o en el caso del tratamiento del catalizador con la base, está presente el valor de pH mencionado.
- De acuerdo con la invención puede emplearse cualquier solución de base adecuada. Preferentemente se emplean soluciones de base acuosas, alcohólicas o acuosas/alcohólicas mixtas. Como alcoholes se tienen en cuenta por ejemplo alcanoles, preferentemente alcanoles C₁₋₄ tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol o los butanoles. En soluciones acuosas-alcohólicas, el porcentaje de alcohol asciende preferentemente como máximo al 30 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo al 20 % en peso, en particular como máximo al 10 % en peso. De manera especialmente preferente se trabaja con soluciones acuosas.
- La base usada puede seleccionarse libremente en un amplio intervalo. Preferentemente la solución de base contiene un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo o una mezcla de los mismos. Hidróxidos de metal alcalino especialmente adecuados son hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Hidróxidos de metal alcalino especialmente adecuados son hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio e hidróxido de bario.
- De manera especialmente preferente la solución de base contiene hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en particular hidróxido de sodio.
- De manera especialmente preferente se trata con un hidróxido de sodio acuoso.
- El tratamiento con la solución de base tiene lugar mediante rociado del catalizador con la solución de base o inmersión del catalizador en una solución de base, pudiendo moverse el catalizador al mismo tiempo mecánicamente. Preferentemente, se trabaja con una cantidad de la solución de base que es suficiente para cubrir por completo el catalizador. La temperatura durante el tratamiento se encuentra a este respecto en el intervalo de 20 a 120 °C, preferentemente de 35 a 105 °C, en particular de 50 a 100 °C. En función de la concentración de base o del valor de pH y la temperatura, puede seleccionarse el tiempo de tratamiento. Este se encuentra en el intervalo de 1 a 300 horas, preferentemente de 5 a 200 horas, en particular de 10 a 150 horas.
- De manera especialmente preferente se trata con hidróxido de sodio acuoso 0,3 a 3,0 molar, de manera especialmente preferente con hidróxido de sodio acuoso 0,5 a 2,0 molar. A este respecto, el valor de pH se encuentra en particular por encima de 13,5 o por encima de 14.
- Mediante el tratamiento con la solución de base puede eliminarse una pequeña parte del óxido de aluminio contenido en el soporte. En particular en la zona de borde del cuerpo moldeado tratado, puede tener lugar un empobrecimiento del óxido de aluminio. Mediante el tratamiento con la solución de base puede convertirse una parte del óxido de aluminio presente en forma amorfa o amorfa a rayos X en bohemia finamente cristalina (AIOOH). Estos cambios estructurales del material de soporte pueden ser el origen de la actividad aumentada.
- Mediante el tratamiento con la solución de base puede reducirse el contenido en aluminio en el catalizador de hidrogenación y/o en el polvo de catalizador calcinado en del 0 al 6 % en peso, preferentemente del 0,1 al 6 % en peso, en particular del 0,1 al 3 % en peso, calculado como aluminio elemental.
- El aumento de actividad no puede atribuirse a este respecto, tal como en los sistemas de metal Raney clásicos, al agotamiento completo del aluminio metálico y el consecuente aumento de la superficie de metal. En los catalizadores tratados de acuerdo con la invención se disuelve solo una parte claramente menor del aluminio, en este caso como óxido de aluminio, oxihidróxido de aluminio y/o hidróxido de aluminio a partir de los catalizadores soportados, por ejemplo comprimidos. Por regla general, la superficie del metal de hidrogenación no varía significativamente a este respecto.
- De manera especialmente preferente se tratan de acuerdo con la invención catalizadores que se produjeron tal como se describe en el documento WO 2007/006719.
- Los catalizadores de este tipo se producen en un procedimiento, en el que

- se proporciona un material oxídico, que comprende óxido de cobre y óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso,
- se añade al material oxídico cobre metálico en forma de polvo, laminillas de cobre, cemento en polvo, grafito o una mezcla de los mismos,

- 5
- la mezcla así resultante se conforma dando un cuerpo moldeado y
 - el cuerpo moldeado se trata de acuerdo con el presente procedimiento de acuerdo con la invención.

De manera especialmente preferente el material oxídico contiene, con respecto al peso total del material oxídico tras la calcinación,

- óxido de cobre con un porcentaje en el intervalo de $50 \leq x \leq 80$, preferentemente $55 \leq x \leq 75$ % en peso,
- 10 - óxido de aluminio con un porcentaje en el intervalo de $15 \leq y \leq 35$, preferentemente $20 \leq y \leq 30$ % en peso y
- al menos uno de los óxidos del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso con un porcentaje en el intervalo de $1 \leq z \leq 30$, preferentemente $2 \leq z \leq 25$ % en peso,

siendo válido: $80 \leq x + y + z \leq 100$, en particular $95 \leq x + y + z \leq 100$, no incluyéndose cemento en el material oxídico en el sentido anterior.

- 15 El porcentaje del cobre metálico añadido asciende preferentemente a del 1 al 40 % en peso, con respecto al peso total del material oxídico.

La adición de grafito tiene lugar preferentemente en cantidades del 0,5 al 5 % en peso, con respecto al peso total del material oxídico.

- 20 A continuación se describe en detalle un procedimiento de acuerdo con la invención preferido para la producción del catalizador de partida.

- 25 El catalizador usado en el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque el componente activo cobre, el componente aluminio y el componente al menos uno de los óxidos del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso se precipita preferentemente con una solución de sosa simultáneamente o sucesivamente, a continuación se seca, se calcina, se conforma en comprimidos o se extruye y de nuevo se calcina.

En particular se tienen en cuenta los siguientes métodos de precipitación:

- 30 A) Una solución de sal de cobre, una solución de sal de aluminio y una solución de una sal del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso o una solución, que contiene sal de cobre, de aluminio y una sal del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso, se precipita en paralelo o sucesivamente con una solución de sosa. El material precipitado se seca a continuación y dado el caso se calcina.

- 35 B) Precipitación de una solución de sal de cobre y una solución de una sal del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso o una solución que contiene sal de cobre y al menos una sal del hierro, sobre un soporte de óxido de aluminio prefabricado. Este se encuentra, en una forma de realización especialmente preferida, como polvo en una suspensión acuosa. El material de soporte puede estar presente también como esferas, barras, grava o comprimidos.

- 40 B1) En una forma de realización (I) se precipita una solución de sal de cobre y una solución de una sal del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso o una solución, que contiene sal de cobre y una sal del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso, preferentemente con solución de sosa. Como modelo se usa una suspensión acuosa del material de soporte óxido de aluminio.

Precipitados que han precipitado, que resultan de A) o B), se filtran de manera habitual y se lavan preferentemente sin álcali, tal como se describe por ejemplo en el documento DE 198 09 418.3.

- 45 Tanto los productos finales de A) como los de B) se secan a temperaturas de 50 a 150 °C, preferentemente a 120 °C y se calcina a continuación dado el caso preferentemente durante 2 horas a en general 200 a 600 °C, en particular a de 300 a 500 °C.

- 50 Como sustancias de partida para A) y/o B) pueden usarse en principio todas las sales de Cu(I) y/o Cu(II) solubles en los disolventes usados durante la aplicación, tales como por ejemplo nitratos, carbonatos, acetatos, oxalatos o complejos de amonio, sales de aluminio análogas y sales del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso. De manera especialmente preferente para los procedimientos de acuerdo con A) y B) se emplea nitrato de cobre.

- En el procedimiento de acuerdo con la invención, el polvo secado y calcinado opcionalmente descrito anteriormente se procesa preferentemente para dar comprimidos, anillos, comprimidos anulares, extruidos, cuerpos en forma de panal o cuerpos moldeados similares. Para ello pueden concebirse todos los procedimientos adecuados del estado de la técnica. De manera especialmente preferente se usa un cuerpo moldeado de catalizador o un extruido de catalizador con un diámetro d y una altura $h < 5$ mm, esferas de catalizador con un diámetro $d < 6$ mm o cuerpos en forma de panal de catalizador con un diámetro de celda $r_z < 5$ mm. La composición del material oxidico se crea en general de modo que el porcentaje de óxido de cobre se encuentra en el intervalo del 40 al 90 % en peso, el porcentaje de óxidos del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso en el intervalo del 0 al 50 % en peso y el porcentaje de óxido de aluminio en el intervalo hasta el 50 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la suma de los constituyentes oxidicos mencionados anteriormente, representando estos tres óxidos juntos al menos el 80 % en peso del material oxidico tras la calcinación, no incluyéndose cemento en el material oxidico en sentido anterior.
- De acuerdo con el tratamiento de acuerdo con la invención con la solución de base se lava de nuevo preferentemente el catalizador, se seca y opcionalmente se calcina de nuevo.
- El catalizador preferido descrito tal como anteriormente puede describirse aún con mayor detalle:
- En general se añade al material oxidico cobre en forma de polvo, y/o laminillas de cobre y de manera opcional adicionalmente cemento en polvo o grafito o una mezcla de los mismos en el intervalo del 0,5 al 40 % en peso, preferentemente en el intervalo del 2 al 20 % en peso y de manera especialmente preferente en el intervalo del 3 al 18 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del material oxidico.
- Como cemento se emplea preferentemente un cemento de tierra arcillosa. De manera especialmente preferente, el cemento de tierra arcillosa se compone esencialmente de óxido de aluminio y óxido de calcio, y de manera especialmente preferente se compone de aproximadamente el 75 al 85 % en peso de óxido de aluminio y aproximadamente del 15 al 25 % en peso de óxido de calcio. Así mismo, puede usarse un cemento a base de óxido de magnesio/óxido de aluminio, óxido de calcio/óxido de silicio y óxido de calcio/óxido de aluminio/óxido de hierro.
- En particular, el material oxidico puede presentar, en un porcentaje de como máximo el 10 % en peso, preferentemente como máximo el 5 % en peso, con respecto al peso total del material oxidico, de al menos un componente adicional, que se selecciona del grupo que consiste en los elementos Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt.
- En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se añade grafito al material oxidico antes de la conformación para dar el cuerpo moldeado adicionalmente al polvo de cobre, y/o a las laminillas de cobre y el polvo de cemento opcional o la mezcla de los mismos. Preferentemente se añade tanto grafito que la conformación para dar un cuerpo moldeado puede llevarse a cabo de mejor modo. En una forma de realización preferida se añaden del 0,5 al 5 % en peso de grafito, con respecto al peso total del material oxidico. A este respecto es indiferente si el grafito se añade al material oxidico antes o después o al mismo tiempo con el polvo de cobre, a las laminillas de cobre o al polvo de cemento o a la mezcla de los mismos.
- Tras la adición del polvo de cobre, y/o de las laminillas de cobre y de manera opcional del polvo de cemento o de la mezcla de los mismos y opcionalmente grafito al material oxidico se calcina el cuerpo moldeado obtenido a continuación de la conformación opcionalmente al menos una vez durante un tiempo de en general 0,5 a 10 h, preferentemente de 0,5 a 2 horas. La temperatura en esta al menos una etapa de calcinación se encuentra en general en el intervalo de 200 a 600 °C, preferentemente en el intervalo de 250 a 500 °C y de manera especialmente preferente en el intervalo de 270 a 400 °C.
- En el caso de la conformación con polvo de cemento puede ser ventajoso humedecer con agua el cuerpo moldeado obtenido antes de la calcinación y secar a continuación.
- En el caso del uso como catalizador en la forma oxidica el cuerpo moldeado se reduce previamente antes de la alimentación con la solución de hidrogenación con gases reductores, por ejemplo hidrógeno, preferentemente hidrógeno/mezclas de gases inertes, en particular hidrógeno/mezclas de nitrógeno a temperaturas en el intervalo de 20 a 500 °C, preferentemente en el intervalo de 150 a 350 °C y en particular en el intervalo de 180 a 200 °C. Preferentemente se usa a este respecto una mezcla con un porcentaje de hidrógeno en el intervalo del 1 al 100 % en volumen, de manera especialmente preferente en el intervalo del 1 al 50 % en volumen.
- En una forma de realización preferida, el cuerpo moldeado se activa antes del uso como catalizador de manera en sí conocida mediante tratamiento con medios reductores. La activación tiene lugar o bien por adelantado en un horno de reducción o la tras la incorporación en el reactor. Si el catalizador se ha activado por adelantado en el horno de reducción, se incorpora en el reactor y se alimenta directamente bajo presión de hidrógeno con la solución de hidrogenación. En función del metal de hidrogenación tal como por ejemplo en el caso de Cu o Ni el catalizador activado es fuertemente piróforo. Un contacto directo del catalizador activado seco con aire lleva por consiguiente ligeramente al daño del catalizador así como a un serio riesgo de seguridad. Si se activó el catalizador previamente en un horno de reducción, se recomienda por lo tanto recubrir el catalizador activado para el transporte con un disolvente inerte e incorporarlo a continuación humedecido con disolvente en el reactor. Para ello son adecuados por

ejemplo agua, alcoholes o alcanos de volatilidad media a pesada. De manera especialmente ventajosa, el transporte al reactor puede tener lugar en una sustancia intrínseca al proceso posterior tal como por ejemplo el educto (con frecuencia un compuesto carbonílico) o el producto (con frecuencia un alcohol). Como alternativa, el catalizador activado puede transportarse también bajo un gas inerte tal como por ejemplo nitrógeno o argón e incorporarse en el reactor.

El campo de uso preferido de los cuerpos moldeados producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es la hidrogenación de compuestos orgánicos que presentan grupos carbonílicos en el lecho sólido. Otras formas de realización tales como por ejemplo la reacción turbulenta con material de catalizador que se encuentra en movimiento turbulento arriba y abajo es sin embargo así mismo posible. La hidrogenación puede llevarse a cabo en la fase gaseosa o en la fase líquida. Preferentemente, la hidrogenación se lleva a cabo en fase líquida, por ejemplo en modo de irrigación o de sumidero. En el caso de trabajar en modo de sumidero puede irrigarse el educto líquido, que contiene el compuesto carbonílico de hidrogenación, en el reactor, que se encuentra bajo presión de hidrógeno, a través del lecho de catalizador dispuesto en el mismo, formándose sobre el catalizador una película de líquido delgada. Por el contrario se introduce durante el trabajo el modo de sumidero gas hidrógeno en el reactor inundado con la mezcla de reacción líquida, haciéndose atravesar el hidrógeno el lecho de catalizador en perlas de vidrio ascendentes.

En una forma de realización se bombea la solución de hidrogenación en el paso recto a través del apilamiento de catalizador. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se extrae de manera continua una parte del producto tras el paso por el reactor como corriente de producto y se conduce, dado el caso, a través de un segundo reactor, tal como se definió anteriormente. La otra parte del producto se suministra de nuevo al reactor con educto nuevo, que contiene compuesto carbonílico. Este modo de proceder se designa a continuación como modo en circulación.

Si como forma de realización se selecciona el modo de irrigación, se prefiere en este sentido el modo de circulación. Más preferentemente se trabaja en un modo de circulación con el uso de un reactor principal y secundario.

El procedimiento es adecuado para la hidrogenación de compuestos carbonílicos tales como, por ejemplo, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico o lactonas para dar los correspondientes alcoholes, prefiriéndose compuestos carbonílicos saturados e insaturados, alifáticos y cicloalifáticos. En el caso de los compuestos carbonílicos aromáticos puede producirse la formación de productos secundarios indeseados mediante hidrogenación del núcleo aromático. Los compuestos carbonílicos pueden portar grupos funcionales adicionales tales como grupos hidroxilo o amino. Compuestos carbonílicos insaturados se hidrogenan por regla general para dar los alcoholes saturados correspondientes. La expresión "compuestos carbonílicos", tal como se usa en el contexto de la invención, comprende todos los compuestos que presentan un grupo C=O, inclusive ácidos carboxílicos y sus derivados. Naturalmente, pueden hidrogenarse conjuntamente también mezclas de dos o más de dos compuestos carbonílicos. Así mismo, también el compuesto carbonílico que va a hidrogenarse individualmente puede contener más de un grupo carbonilo.

Preferentemente se emplea el procedimiento para la hidrogenación de aldehídos alifáticos, hidroxialdehídos, cetonas, ácidos, ésteres, anhídridos, lactonas y azúcares.

Aldehídos alifáticos preferidos son aldehídos C₂-C₃₀ alifáticos saturados y/o insaturados, ramificados y no ramificados, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante oxosíntesis a partir de olefinas lineales o ramificadas con doble enlace interno o terminal. Así mismo, pueden hidrogenarse también compuestos oligoméricos, que contienen también más de 30 grupos carbonilo.

Como ejemplo de aldehídos alifáticos pueden mencionarse:

formaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, iso-butiraldehído, valeraldehído, 2-metilbutiraldehído, 3-metilbutiraldehído (isovaleraldehído), 2,2-dimetilpropionaldehído (pivalinaldehído), capronaldehído, 2-metilvaleraldehído, 3-metilvaleraldehído, 4-metilvaleraldehído, 2-etilbutiraldehído, 2,2-dimetilbutiraldehído, 3,3-dimetil-butiraldehído, caprilaldehído, caprinaldehído, glutardialdehído.

Además de los aldehídos de cadena corta mencionados son adecuados en particular también aldehídos alifáticos de cadena larga, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante oxosíntesis a partir de α -olefinas lineales.

Se prefieren especialmente productos de enalización, tal como por ejemplo 2-etilhexenal, 2-metilpentenal, 2,4-dietiloctenal o 2,4-dimetilheptenal.

Hidroxialdehídos preferidos son hidroxialdehídos C₃-C₁₂, tal como se encuentran accesibles por ejemplo mediante reacción aldólica de aldehídos y cetonas alifáticos y cicloalifáticos consigo mismos o formaldehído. Ejemplos son 3-hidroxiopropanal, dimetiloletanal, trimetiloletanal (pentaeritrital), 3-hidroxiбутanal (acetaldol), 3-hidroxi-2-etilhexenal (butilaldol), 3-hidroxi-2-metilpentenal (propienaldol), 2-metilolpropanal, 2,2-dimetilolpropanal, 3-hidroxi-2-metilbutanal, 3-hidroxi-2-metilolbutanal, 2,2-dimetilolbutanal (DMB), hidroxipivalinaldehído. Se prefieren especialmente hidroxipivalinaldehído (HPA) y dimetilolbutanal (DMB).

Cetonas preferidas son acetona, butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, ciclohexanona, isoforona, metilisobutilcetona, mesitolóxido, acetofenona, propiofenona, benzofenona, benzalacetona, dibenzalacetona, benzalacetofenona, 2,3-butandiona, 2,4-pentandiona, 2,5-hexandiona y metilvinilcetona.

5 Además, pueden hacerse reaccionar ácidos carboxílicos y derivados de los mismos, preferentemente aquellos con 1-20 átomos de C. En particular pueden mencionarse los siguientes:

10 ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido trimetilacético ("ácido piválico"), ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido o-toluico, ácido m-toluico, ácido p-toluico, ácido o-clorobenzoico, ácido p-clorobenzoico, ácido o-nitrobenzoico, ácido p-nitrobenzoico, ácido salicílico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido antranílico, ácido p-aminobenzoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico;

15 ésteres de ácido carboxílico, tal como por ejemplo los ésteres alquílicos C₁-C₁₂ de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente, en particular formiato de metilo, éster acético, éster butílico de ácido butírico, éster dialquílico de ácido ftálico, de ácido isoftálico, de ácido tereftálico, de ácido adípico, de ácido maleico tales como por ejemplo los ésteres dimetílicos de estos ácidos, éster metílico de ácido (met)acrílico, butirolactona, caprolactona y ésteres de ácido policarboxílico tales como por ejemplo ésteres de poli(ácido acrílico y poli(ácido metacrílico) y sus copolímeros y poliésteres, tales como por ejemplo poli(metacrilato de metilo), éster de ácido tereftálico y otros plásticos técnicos, llevándose a cabo en este caso en particular hidrogenolisis, es decir, la conversión de ésteres en los ácidos y alcoholes correspondientes; grasas;

20 anhídridos de ácido carboxílico, tales como por ejemplo los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente, en particular anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido propiónico, anhídrido de ácido benzoico y anhídrido de ácido maleico;

25 amidas de ácido carboxílico, tales como por ejemplo formamida, acetamida, propionamida, estearamida, amida de ácido tereftálico.

30 Así mismo, pueden hacerse reaccionar también ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico o aminoácidos, tales como por ejemplo glicina, alanina, prolina y arginina y péptidos.

Como compuestos orgánicos especialmente preferidos se hidrogenan ácidos carboxílicos saturados o insaturados, ésteres de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, aldehídos o lactonas o mezclas de dos o más de los mismos.

35 Ejemplos de estos compuestos son, entre otros, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido adípico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 2-ciclododecilpropiónico, los ésteres de los ácidos mencionados anteriormente tales como por ejemplo éster metílico, etílico, propílico o butílico. Ejemplos adicionales son hidroxipivalinaldehído (HPA), dimetilolbutanal (DMB), γ -butirolactona y caprolactona.

40 El compuesto carbonílico que va a hidrogenarse puede añadirse al reactor de hidrogenación solo o como mezcla con el producto de la reacción de hidrogenación, pudiendo producirse esto en forma no diluida o con el uso de disolvente adicional. Como disolvente adicional son adecuados en particular agua, alcoholes tales como metanol, etanol y el alcohol que se genera en las condiciones de reacción. Disolventes preferidos son agua, THF y NMP, se prefiere especialmente agua.

45 La hidrogenación tanto en el modo de sumidero como en el modo de irrigación, trabajándose en cada caso preferentemente en el modo de circulación, se lleva a cabo en general a una temperatura en el intervalo de 50 a 350 °C, preferentemente en el intervalo de 70 a 300 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 100 a 270 °C y una presión en el intervalo de 3 a 350 bar, preferentemente en el intervalo de 5 a 330 bar, de manera especialmente preferente en el intervalo de 10 a 300 bar.

50 Los catalizadores producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse en procedimientos para la producción de hexanodiol y/o caprolactona, tal como se describen en los documentos DE 196 07 954, DE 196 07 955, DE 196 47 348 y DE 196 47 349.

Con el uso de los catalizadores producidos de acuerdo con la invención se consiguen altas conversiones y selectividades. Al mismo tiempo, los catalizadores presentan una alta estabilidad química y mecánica.

55 Catalizadores de hidrogenación soportados, tal como pueden obtenerse de acuerdo con la invención, pueden usarse para la hidrogenación de compuestos orgánicos que presentan grupos carbonilo. Preferentemente, el compuesto orgánico es a este respecto un ácido carboxílico, un éster de ácido carboxílico, un anhídrido de ácido carboxílico, un

aldehído o una lactona.

Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo en reactores de lecho fijo a presiones de hidrógeno alrededor de 200 bar y temperaturas alrededor de 200 °C. Normalmente se consiguen conversiones de más del 99,5 % con cargas de catalizador de como máximo 0,1 a 0,6 kg/(l*h). Mediante el uso de los catalizadores producidos de acuerdo con la invención, puede triplicarse la carga de catalizador en parte hasta 1,8 kg/(l*h), sin que pueda observarse una caída de la conversión (quedar por debajo del 99,5 % de conversión). La selectividad así como la estabilidad mecánica el cuerpo moldeado no se vieron a este respecto afectadas negativamente.

La invención se explica en detalle a continuación por medio de Ejemplos.

Ejemplos

En los Ejemplos se usa un catalizador de Cu/Al₂O₃/La₂O₃ de acuerdo con el documento WO 2007/006719, Ejemplo 1, en forma de comprimidos de dimensiones 1,5 x 1,5 mm o 3 x 3 mm. Como reacción de ejemplo se seleccionó la hidrogenación de éster dimetílico de ácido adípico para dar 1,6-hexanodiol. Además se examinó también la hidrogenación de dimetilolbutanal (DMB) para dar trimetilolpropano.

La estabilidad mecánica de los catalizadores sólidos se determinó mediante la resistencia a la presión lateral. A este respecto se determinó la resistencia a la presión lateral con un aparato del tipo Z 2.5/T 919 de Zwick Röhl (Ulm).

I. Preparación de los catalizadores:

Ejemplo comparativo:

La producción corresponde al Ejemplo 1 del documento WO 2007/0067.19 A1. Se forman comprimidos con la adición del 3 % en peso de grafito y el 15 % en peso de laminillas de Cu para dar comprimidos de 1,5 x 1,5 mm. El catalizador así producido contiene el 56 % en peso del elemento Cu, el 11,3 % en peso del elemento Al y el 3,2 % en peso del elemento La. La resistencia a la presión lateral en el estado oxidado y no usado asciende, en promedio, a 67 N.

Ejemplo 1:

685 g de comprimidos de catalizador de acuerdo con el ejemplo comparativo se tratan durante 48 h con 1000 ml de NaOH 0,5 M a temperatura ambiente. Los comprimidos de catalizador desarrollados se lavan de forma neutra a continuación con agua destilada y se secan durante 16 horas a 120 °C. El catalizador así producido contiene el 53 % en peso del elemento Cu, el 10,3 % en peso del elemento Al y el 3,1 % en peso del elemento La. La resistencia a la presión lateral en el estado oxidado y no usado asciende, en promedio, a 69 N.

Ejemplo 2:

1500 g de polvo de catalizador de acuerdo con el ejemplo comparativo (iguales instrucciones, sin precompactación y formación de comprimidos) se agitan con 6000 ml de NaOH 2,0 M a 50 °C durante 126 horas en suspensión. La suspensión caliente se filtra sin diluir y se lava de forma neutra con agua destilada fría. La torta del filtro se secó durante 16 horas a 120 °C. La torta del filtro seca se pasó a través de un tamiz de 0,8 mm y se prensó con el 3 % de grafito y el 15 % de laminillas de Cu para dar comprimidos de 1,5 x 15 mm. Los comprimidos se calcinaron posteriormente durante 2 horas a 350°C. El catalizador así producido contiene el 59 % en peso del elemento Cu, el 6,9 % en peso del elemento Al y el 3,6 % en peso del elemento La. La resistencia a la presión lateral en el estado oxidado y no usado asciende, en promedio, a 46 N.

Activación:

Todos los catalizadores se redujeron con una mezcla de N₂/H₂ a 1 bar y una temperatura de 180 °C en un procedimiento conocido por el experto.

II. Hidrogenación de éster dimetílico de ácido adípico para dar 1,6-hexanodiol

Ejemplo comparativo

200 ml del catalizador producido de acuerdo con el ejemplo comparativo se cargaron de forma activada en un reactor tubular calentado con camisa de aceite (diámetro 14 mm). A 200 °C, 200 bar de presión de hidrógeno y un suministro de hidrógeno de 200 NL/h se dosificó de manera continua éster dimetílico de ácido adípico con tasas de entrada diferentes. El reactor se hizo funcionar en un paso simple. El reactor pudo hacerse funcionar en un intervalo de carga (WHSV) de hasta 0,6 g/(ml*h) con conversiones de éster de > 99,5 % y selectividades de 1,6-hexanodiol > 99,7 %.

Carga	Conversión	Selectividad
g/(ml*h)	%	%
0,3	99,86	99,20
0,4	99,82	99,51
0,6	99,58	99,70
0,7	99,35	99,77
0,8	98,68	99,77
0,9	98,26	99,80
1,0	97,00	99,81

Ejemplo 1

5 160 ml del catalizador producido en el Ejemplo 1 se cargaron de forma activada en un reactor tubular calentado con camisa de aceite (diámetro 14 mm). A 200 °C, 200 bar de presión de hidrógeno y un suministro de hidrógeno de 200 NL/h se dosificó de manera continua éster dimetílico de ácido adípico con tasas de entrada diferentes. El reactor se hizo funcionar en un paso simple. El reactor pudo hacerse funcionar en un intervalo de carga (WHSV) hasta 1,8 g/(ml*h) con conversiones de éster de > 99,7 % y selectividades de 1,6-hexanodiol > 99,5%.

Carga g/(ml*h)	Conversión %	Selectividad %
0,4	99,86	98,93
0,7	99,85	99,32
1,1	99,84	99,60
1,5	99,82	99,69
1,8	99,69	99,71

Ejemplo 2

10 200 ml del catalizador producido en el Ejemplo 2 se cargaron de forma activada en un reactor tubular calentado con camisa de aceite (diámetro 14 mm). A 200 °C, 200 bar de presión de hidrógeno y un suministro de hidrógeno de 200 NL/h se dosificó de manera continua éster dimetílico de ácido adípico con tasas de entrada diferentes. El reactor se hizo funcionar en un paso simple. El reactor pudo hacerse funcionar en un intervalo de carga (WHSV) hasta 1,5 g/(ml*h) con conversiones de éster de > 99,8 % y selectividades de 1,6-hexanodiol > 99,8 %.

Carga g/(ml*h)	Conversión %	Selectividad %
0,5	99,85	99,46
0,7	99,86	99,57
1,1	99,88	99,74
1,3	99,84	99,84
1,5	99,82	99,85

III. Hidrogenación de dimetilolbutiraldehído (DMB) para dar trimetilolpropano (TMP)**15 Ejemplo comparativo**

20 150 ml del catalizador producido de acuerdo con el ejemplo comparativo se cargaron de forma activada y en un reactor tubular con doble camisa calentado con aceite. A 100 °C y 90 bar de presión de hidrógeno se dosificó de manera continua una solución de DMB acuosa al 70 % con tasas de entrada diferentes. El reactor se hizo funcionar con una relación de circulación con respecto a entrada de 6:1. La instalación pudo hacerse funcionar en un intervalo de carga (LHSV) hasta 0,2 ml/(ml*h) con conversiones de aldehído de > 99,6% y selectividades de TMP > 96 %.

Carga ml (ml*h)	Conversión %	Selectividad %
0,20	99,69	96,68
0,42	97,47	97,08
0,50	95,29	96,96

Ejemplo 1

25 150 ml del catalizador producido en el Ejemplo 1 se cargaron de forma activada y en un reactor tubular con doble camisa calentado con aceite. A 100 °C y 90 bar de presión de hidrógeno se dosificó de manera continua una solución acuosa de DMB al 70 % con diferentes tasas de entrada. El reactor se hizo funcionar con una relación de circulación con respecto a entrada de 6 : 1. El reactor pudo hacerse funcionar en un intervalo de carga (LHSV) hasta 0,5 ml/(ml*h) con conversiones de éster de > 99,9% y selectividades de TMP > 95 %.

Carga ml (ml*h)	Conversión %	Selectividad %
0,20	99,99	95,22
0,42	99,96	95,30
0,50	99,92	95,21

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un catalizador de hidrogenación soportado con actividad de hidrogenación aumentada, que contiene metal de cobre y óxido de cobre sobre un material de soporte que contiene Al_2O_3 , en donde el catalizador de hidrogenación soportado calcinado se trata antes o después de su conformación definitiva así como antes de su uso en la hidrogenación con una solución de una base con un valor de pH de > 10 a una temperatura en el intervalo de 20 a 120 °C durante 1 a 300 horas, y donde que se proporciona un material oxidico, que comprende óxido de cobre y óxido de aluminio y al menos uno de los óxidos del hierro, lantano, wolframio, molibdeno, titanio, zirconio, estaño o manganeso, se añaden al material oxidico cobre metálico en forma de polvo y/o laminillas de cobre y de manera opcional adicionalmente cemento en polvo, grafito o una mezcla de los mismos y la mezcla así resultante se conforma dando un cuerpo moldeado y en donde el cuerpo moldeado se activa antes del uso como catalizador mediante tratamiento con medios reductores.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución de una base contiene un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo o una mezcla de los mismos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la solución de una base contiene hidróxido de sodio.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se trata con una solución acuosa de una base.