

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 054**

51 Int. Cl.:

C07C 45/51 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2013 PCT/JP2013/073379**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO2014034880**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2013 E 13832805 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2894144**

54 Título: **Método para producir 7-octenal**

30 Prioridad:

03.09.2012 JP 2012193534

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

27.06.2017

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

TSUJI, TOMOAKI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 620 054 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

Método para producir 7-octenal

Campo Técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir 7-octenal. Con más detalle, la presente invención se refiere a un método para producir 7-octenal al provocar una reacción de isomerización del 2,7-octadien-1-ol en una fase gaseosa usando un método de reacción en lecho fijo en presencia de un catalizador a base de cobre obtenido por reducción de un precursor del catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro, aluminio, y similares.

Antecedentes de la invención

10 Como método para producir 7-octenal, se conoce un método en el que 2,7-octadien-1-ol se isomeriza en presencia de un catalizador a base de cobre. Se ha reportado que el 7-octenal se puede producir selectivamente usando, entre los catalizadores a base de cobre, un precursor del catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro, y aluminio (véase PTL 1 a 3).

15 Como un método para producir el precursor del catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro y aluminio, se conoce un método en el que se hacen reaccionar juntos una solución acuosa de sales metálicas mixtas que incluyen una sal de cobre soluble en agua, una sal de hierro soluble en agua, y una sal de aluminio soluble en agua como componentes principales y una solución acuosa básica como precipitante a fin de obtener un coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio, el coprecipitado se filtra, después, se lava con agua, se seca, y se calcina (véase PTL 4 y 5).

20 Cuando el coprecipitado que contiene cobre, hierro, y aluminio se calcina a una temperatura en un intervalo de 600°C a 1.000°C, se forma una estructura de espinela. Se sabe que la relación atómica entre cobre, hierro, y aluminio en el coprecipitado es un factor que cambia la dispersabilidad y similares del cobre en la estructura de espinela y, además, cambia la actividad y selectividad del catalizador a base de cobre (véase PTL 4 a 8).

25 También se sabe que, en un caso en el que un precursor de catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro, y aluminio que se obtiene por coprecipitación de un compuesto de cobre, un compuesto de hierro, y un compuesto de aluminio en la superficie de un portador, y que calcina el coprecipitado a 750°C se usa en una reacción de hidrogenación, la actividad y selectividad del catalizador a base de cobre se cambia dependiendo de la clase de portador (PTL 9). Es decir, es sabido que la relación atómica entre cobre, hierro, y aluminio en el coprecipitado, la clase y el contenido del portador incluido en el coprecipitado, y la temperatura de calcinación para convertir el coprecipitado en el precursor del catalizador a base de cobre cambian la actividad y selectividad del catalizador a base de cobre.

30 Cuando el coprecipitado que contiene cobre, hierro, y aluminio se seca a una temperatura en un intervalo de 100°C a 150°C, y después se calcina a una temperatura en un intervalo de 600°C a 1.000°C, se puede obtener un precursor del catalizador a base de cobre. Además, cuando el precursor del catalizador a base de cobre se reduce en hidrógeno, el precursor se activa, y después se puede usar en las reacciones deseadas como un catalizador a base de cobre. Alternativamente, también es posible triturar el precursor después de la calcinación, activar el precursor del catalizador a base de cobre obtenido en forma de polvo mediante la reducción en hidrógeno, y usar el polvo en reacciones como un catalizador a base de cobre en forma de polvo. Cuando es posible usar también el precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo calcinado formado mediante compresión, extrusión, o similares según se desee, es posible también usar el coprecipitado seco que se forma mediante compresión, extrusión, o similares, y después se calcina (véase PTL 5, 12, y similares).

35 Es sabido que el precursor del catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro, y aluminio se puede usar en una variedad de reacciones de hidrogenación tales como hidrogenación de compuesto de un éster alifático a un alcohol superior (véase PTL 4 a 12).

Lista de Citas**45 Literatura de Patentes**

PTL 1: JP-A-02-218638

PTL 2: JP-A-11-171814

PTL 3: JP-A-20-247865

PTL 4: JP-A-53-92395

50 PTL 5: JP-A-55-8820

PTL 6: JP-A-55-129151

PTL 7: JP-A-2-251245

PTL 8: JP-A-4-22437

PTL 9: JP-A-5-31366

PTL 10: JP-A-5-168931

5 PTL 11: JP-A-9-276699

PTL 12: JP-A-6-226100

Compendio de la invención

Problemas Técnicos

- 10 Los presentes inventores prepararon un catalizador a base de cobre mediante la reducción en hidrógeno de un precursor del catalizador a base de cobre obtenido por adición de γ -albúmina como un portador, que se describe como preferible en PTL 11, a un coprecipitado que contiene cobre, hierro, y aluminio, lavando la mezcla, secando el coprecipitado obtenido a 120°C, y calcinando después el coprecipitado a una temperatura arbitraria en un intervalo de 120°C a 800°C. Como resultado del uso del catalizador a base de cobre en una reacción de isomerización de 2,7-
- 15 de octadien-1-ol a 7-octenal, se encontró que, mientras que la relación de conversión mejoraba a medida que la temperatura de calcinación aumentaba, la relación de conversión era todavía baja e insatisfactoria, y además, la selectividad era también baja. En la reacción de isomerización de 2,7-octadien-1-ol a 7-octenal, en particular, es difícil separar la sustancia objetivo del 7-octenal y un subproducto de 2,7-octadienal. Como resultado ha habido un deseo desesperado para el desarrollo de un catalizador a base de cobre capaz de obtener una elevada relación de conversión e incrementar la selectividad del 7-octenal, incluso por una pequeña cantidad.
- 20 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir con elevada selectividad 7-octenal con una elevada relación de conversión mediante la reacción de isomerización de 2,7-octadien-1-ol.

Solución al problema

- 25 Como resultado de estudios intensivos, los presentes inventores encontraron que un catalizador a base de cobre obtenido a partir de un precursor de catalizador a base de cobre por adición de silicato de calcio a un coprecipitado que contiene cobre, hierro, y aluminio en el que cobre, hierro, y aluminio tienen una relación de una relación atómica específica, filtrando el coprecipitado obtenido, y calcinando después el coprecipitado a 800°C mejora la relación de conversión y la selectividad del 7-octenal en la reacción de isomerización de 2,7-octadien-1-ol a 7-octenal. Se encontró que este rendimiento no se puede lograr solo optimizando la relación atómica entre cobre, hierro, y aluminio o la temperatura de calcinación o usando solamente silicato de calcio, pero se puede lograr combinando las
- 30 opciones de la relación atómica o la temperatura de calcinación y el uso de silicato de calcio.

La presente invención se ha completado en base a los hallazgos descritos anteriormente.

Es decir, la presente invención se refiere a los siguientes [1] a [9].

- 35 [1] Un método para producir 7-octenal, en el que un catalizador a base de cobre se obtiene por reducción de un precursor del catalizador a base de cobre descrito a continuación, y se provoca una reacción de isomerización del 2,7-octadien-1-ol usando un método de reacción en lecho fijo en presencia del catalizador a base de cobre obtenido.

40 El precursor del catalizador a base de cobre: un precursor del catalizador a base de cobre obtenido por calcinación de una mezcla que contiene cobre, hierro, aluminio y silicato de calcio en la que una relación atómica de hierro y aluminio a cobre [(Fe+Al)/Cu] está en un intervalo de 1,71 a 2,5, una relación atómica de aluminio a hierro [Al/Fe] está en un intervalo de 0,001 a 3,3, y contiene silicato de calcio en un intervalo del 15% en masa al 65% en masa a una temperatura en un intervalo de 500°C a 1.000°C.

45 [2] El método para producir 7-octenal de acuerdo con [1], en el que la mezcla usada en la producción del precursor del catalizador a base de cobre es un producto seco de una mezcla coprecipitada obtenida al mezclar un coprecipitado y silicato de calcio, cuyo coprecipitado se obtiene al hacer reaccionar una solución acuosa mixta que incluye una sal de cobre soluble en agua, una sal de hierro soluble en agua, y una sal de aluminio soluble en agua con una solución acuosa básica.

[3] El método para producir 7-octenal de acuerdo con [1] o [2], en el que, en el silicato de calcio usado en la producción del precursor del catalizador a base de cobre, una relación atómica de silicio a calcio [Si/Ca] está en un intervalo de 0,5 a 6,5.

50 [4] El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de [1] a [3], en el que un área superficial específica BET de la mezcla usada en la producción del precursor del catalizador a base de cobre está en un intervalo de 50 m²/g a 250 m²/g.

[5] El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de [1] a [4], en el que el silicato de calcio usado en la producción del precursor del catalizador a base de cobre es un silicato de calcio sintético del tipo Gyrolite representado por $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (m y n, respectivamente, son números que satisfacen $1 < m < 2$ y $2 < n < 3$).

5 [6] El método para producir 7-octenal de acuerdo con [5], en el que un volumen específico aparente mayor del silicato de calcio es 4 mL/g o más.

[7] El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de [1] a [6], en el que una temperatura de la reacción de isomerización está en un intervalo de 150°C a 250°C.

[8] El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de [1] a [7], en el que la reacción de isomerización se provoca en presencia de un gas inerte.

10 [9] El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de [1] a [7], en el que la reacción de isomerización se provoca en presencia de gas hidrógeno y un gas inerte.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible producir muy selectivamente 7-octenal con una relación de conversión alta mediante la reacción de isomerización de 2,7-octadien-1-ol.

15 Descripción de las realizaciones

La presente invención es un método para producir 7-octenal, en el que un catalizador a base de cobre se obtiene por reducción de un precursor del catalizador a base de cobre como se describe a continuación, y una reacción de isomerización de 2,7-octadien-1-ol se produce en una fase gaseosa usando un método de reacción en lecho fijo en presencia del catalizador a base de cobre obtenido.

20 Primero, se describirá a continuación el precursor del catalizador a base de cobre usado en la producción de 7-octenal y un método para producir el mismo.

(Precursor del catalizador a base de cobre)

25 Como el precursor del catalizador a base de cobre, desde el punto de vista de la relación de conversión y la selectividad, se usa un precursor del catalizador a base de cobre obtenido por calcinación de una mezcla que contiene cobre, hierro, aluminio, y silicato de calcio en el que la relación atómica de hierro y aluminio a hierro [(Fe+Al)/Cu] está en un intervalo de 1,71 a 2,5, la relación atómica de aluminio a hierro [Al/Fe] está en un intervalo de 0,001 a 3,3, y contiene silicato de calcio en un intervalo del 15% en masa al 65% en masa a una temperatura en un intervalo de 500°C a 1.000°C.

30 En un caso en el que la relación atómica de hierro y aluminio a cobre es menor de 1,71, se produce un aumento del diámetro del cristal de cobre en el catalizador a base de cobre, y un descenso de la actividad del catalizador por unidad de masa de cobre, un descenso en la selectividad en la sustancia objetivo producido por el gran diámetro del cristal metálico, y se produce una disminución en la actividad del catalizador con el tiempo debido al crecimiento del cristal de cobre metálico. Por otro lado, en un caso en el que la relación atómica de hierro y aluminio a cobre excede en 2,5, disminuye el contenido en cobre incluido por unidad de masa del catalizador a base de cobre, y por lo tanto no se puede lograr la actividad del catalizador deseada. Mientras tanto, en un caso en el que la relación atómica de aluminio a hierro excede en 3,3, la relación de conversión y la selectividad disminuyen en la reacción de isomerización de un compuesto que tiene una porción de alcohol β,γ -insaturado a un compuesto de aldehído.

35 Desde el punto de vista descrito anteriormente, [(Fe+Al)/Cu] está preferiblemente en un intervalo de 1,80 a 2,50, más preferiblemente en un intervalo de 1,90 a 2,5, todavía más preferiblemente en un intervalo de 1,90 a 2,4, y particularmente preferible en un intervalo de 2,1 a 2,21. Además, desde el punto de vista descrito anteriormente, [Al/Fe] está preferiblemente en un intervalo de 0,001 a 3,2, más preferiblemente en un intervalo de 0,001 a 3,0, todavía más preferiblemente en un intervalo de 0,005 a 2,9, y particularmente preferible en un intervalo de 0,20 a 0,45.

40 Como un método para producir la "mezcla" usada en la producción del precursor del catalizador a base de cobre, se pueden usar los siguientes métodos.

45 (a) Un método en el que se mezcla un coprecipitado obtenido al hacer reaccionar una solución acuosa mixta que incluye una sal de cobre soluble en agua, una sal de hierro soluble en agua, y una sal de aluminio soluble en agua con una solución acuosa básica con silicato de calcio. Se prefiere un método en el que se mezcla una suspensión que incluye el coprecipitado suspendido en agua y silicato de calcio.

50 (b) Un método en el que se genera un coprecipitado al hacer reaccionar una disolución acuosa mixta que incluye una sal de cobre soluble en agua, una sal de hierro soluble en agua y una sal de aluminio soluble en agua con una solución acuosa básica, el coprecipitado separado se seca, se añade silicato de calcio al coprecipitado, y el silicato de calcio y el coprecipitado se mezclan juntos en fases sólidas.

- (c) Un método en el que se genera un coprecipitado al hacer reaccionar una solución acuosa mixta que incluye uno o dos seleccionados de una sal de cobre soluble en agua, una sal de hierro soluble en agua, y una sal de aluminio soluble en agua con una solución acuosa básica, después el coprecipitado, óxidos o hidróxidos de metales seleccionados de cobre, hierro, y aluminio (los metales se seleccionan de tal manera que los tres metales de cobre, hierro y aluminio estén presentes en la mezcla), y silicato de calcio se mezclan, y la mezcla se aísla y se seca.
- (d) Un método en el que óxidos o hidróxidos de metales de cobre, hierro, y aluminio se mezclan con silicato de calcio en fases sólidas o fases líquidas.

En cualquiera de los métodos, se pueden mezclar además otros componentes, y se pueden incluir en la mezcla metales distintos de cobre, hierro, y aluminio.

La mezcla o la mezcla coprecipitada obtenida de la manera descrita anteriormente se separa, y se seca después, obteniéndose de este modo el producto seco de la mezcla coprecipitada.

Desde el punto de vista de la mezcla uniforme de cobre, hierro, y aluminio y la productividad, se emplea preferiblemente el método (a). A medida que el cobre, hierro, y aluminio se mezclan juntos más uniformemente, es posible lograr la selectividad y actividad deseada del catalizador a base de cobre con reproducibilidad favorable.

El precursor del catalizador a base de cobre de la presente invención se produce más preferiblemente usando un método de producción que incluye las etapas primera a cuarta que se describen a continuación.

Primera etapa: una etapa para generar un coprecipitado que contiene cobre, hierro, y aluminio al hacer reaccionar una solución acuosa mixta que incluye una sal de cobre soluble en agua, una sal de hierro soluble en agua, y una sal de aluminio soluble en agua con una solución acuosa básica.

Segunda etapa: una etapa para obtener una mezcla coprecipitada al adicionar silicato de calcio a una suspensión que incluye el coprecipitado obtenido en la primera etapa suspendido en agua y mezclando los componentes entre sí.

Tercera etapa: una etapa para obtener el producto seco de la mezcla coprecipitada separando la mezcla coprecipitada obtenida en la segunda etapa, lavando la mezcla coprecipitada con agua, y después secando la mezcla coprecipitada.

Cuarta etapa: una etapa para calcinar el producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida en la tercera etapa a una temperatura en un intervalo de 500°C a 1.000°C.

A continuación, las etapas respectivas se describirán secuencialmente en detalle.

(Primera etapa)

La primera etapa es una etapa para generar un coprecipitado que contiene cobre, hierro, y aluminio al hacer reaccionar una solución acuosa mixta que incluye una sal de cobre soluble en agua, una sal de hierro soluble en agua, y una sal de aluminio soluble en agua con una solución acuosa básica.

En el coprecipitado obtenido en la primera etapa, la relación atómica de hierro y aluminio a cobre $[(Fe+Al)/Cu]$ está preferiblemente en un intervalo de 1,71 a 2,5, y la relación atómica de aluminio a hierro $[Al/Fe]$ está preferiblemente en un intervalo de 0,001 a 3,3. Con las relaciones atómicas en los intervalos descritos anteriormente, es posible obtener el precursor del catalizador a base de cobre objetivo.

En el coprecipitado, $[(Fe+Al)/Cu]$ está preferiblemente en un intervalo de 1,80 a 2,50, más preferiblemente en un intervalo de 1,90 a 2,5, todavía más preferiblemente en un intervalo de 1,90 a 2,4, y particularmente preferible en un intervalo de 2,1 a 2,21. Además, $[Al/Fe]$ está preferiblemente en un intervalo de 0,001 a 3,2, más preferiblemente en un intervalo de 0,001 a 3,0, todavía más preferiblemente en un intervalo de 0,005 a 2,9, y particularmente preferible en un intervalo de 0,20 a 0,45.

Mientras tanto, con respecto a $[(Fe+Al)/Cu]$ y $[Al/Fe]$, es posible combinar arbitrariamente los intervalos descritos anteriormente.

Ejemplos de sales de cobre solubles en agua incluyen hidrosulfato, hidrogeno sulfato, nitrato, carbonatos, hidrogeno carbonatos, sales de ácidos orgánicos, cloruros, y similares de cobre. Ejemplos más específicos de los mismos incluyen sulfato de cobre (II), nitrato de cobre (II), cloruro de cobre (II), y similares. Las sales de cobre solubles en agua se pueden usar individualmente, o dos o más sales de cobre solubles en agua se pueden usar conjuntamente. Desde el punto de vista de la adquisición fácil y el precio, se prefiere el sulfato de cobre (II).

Ejemplos de sales de hierro solubles en agua incluyen hidrosulfato, hidrogeno sulfato, nitrato, carbonatos, hidrogeno carbonatos, sales de ácidos orgánicos, cloruros, y similares de hierro. Ejemplos más específicos de los mismos incluyen sulfato de hierro (I), nitrato de hierro (I), cloruro de hierro (I), y similares. Las sales de hierro solubles en

agua se pueden usar individualmente, o dos o más sales de hierro solubles en agua se pueden usar conjuntamente. Desde el punto de vista de la adquisición fácil y el precio, se prefiere el sulfato de hierro (I).

Ejemplos de sales de aluminio solubles en agua incluyen acetato, nitrato, hidrosulfato, y similares de aluminio. Ejemplos más específicos de los mismos incluyen aluminato de sodio, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, y similares. Las sales de aluminio solubles en agua se pueden usar individualmente, o dos o más sales de aluminio solubles en agua se pueden usar conjuntamente. Desde el punto de vista de la adquisición fácil y el precio, se prefiere el sulfato de aluminio.

La sal de cobre soluble en agua, la sal de hierro soluble en agua, y la sal de aluminio soluble en agua pueden contener un ácido libre que no forma un complejo con el metal, o puede ser un hidrato.

Desde el punto de vista de la producción de un coprecipitado homogéneo, una solución acuosa de la sal de cobre soluble en agua, la sal de hierro soluble en agua, y la sal de aluminio soluble en agua (en adelante, en algunos casos, se denominarán colectivamente sales metálicas) preferiblemente no incluye materia insoluble, y es preferible preparar una solución uniforme mediante filtración si fuese necesario.

No hay ninguna limitación particular con respecto a la concentración de la solución acuosa de las sales metálicas, pero la concentración de las sales metálicas está preferiblemente en un intervalo del 5% en masa al 35% en masa, y más preferiblemente en un intervalo del 10% en masa al 25% en masa. Cuando la concentración es del 35% en masa o menor, es difícil que se genere un coprecipitado heterogéneo durante la reacción con la solución acuosa básica. Por otro lado, cuando la concentración es del 5% en masa o superior, la eficacia del volumen es suficiente, y el coste de producción del precursor del catalizador a base de cobre se puede reducir.

En un caso en el que las sales metálicas contienen un ácido libre, las concentraciones del ácido libre incluidas en las respectivas sales metálicas están todas preferiblemente en un intervalo del 0,05% en masa al 20% en masa, y más preferiblemente en un intervalo del 0,1% en masa al 10% en masa. En el caso de las sales metálicas que contienen el 0,05% en masa o superior del ácido libre, no es necesario purificar las sales metálicas mediante cristalización para separar el ácido libre, y el coste de producción de las sales metálicas se puede reducir. Además, en un caso en el que la concentración del ácido libre es del 20% en masa o inferior, no se requiere una sustancia básica para neutralizar el ácido libre, y no hay preocupación de que el rendimiento del catalizador se degrade por la interfusión de las sales neutras producidas a partir del ácido libre y la sustancia básica en el coprecipitado.

Ejemplos de sustancias básicas para preparar la solución acuosa básica incluyen hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinotérreos, hidrogeno carbonatos de metales alcalinos, hidrogeno carbonatos de metales alcalinotérreos, y similares. Ejemplos más específicos de los mismos incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, hidrogeno carbonato de sodio, y similares. Como sustancia básica, además, se puede usar también una base inorgánica tal como amoníaco o una base orgánica tal como urea o carbonato de amonio.

La sustancia básica se puede usar individualmente, o dos o más sustancias básicas se pueden usar conjuntamente. Desde el punto de vista de la adquisición fácil y el precio, es preferible el hidróxido de sodio.

La temperatura de reacción está preferiblemente en un intervalo de 5°C a 150°C, y más preferiblemente en un intervalo de 60°C a 100°C. Cuando la temperatura de reacción es 5°C o superior, el tiempo necesario para neutralizar el ácido libre es corto, y no hay preocupación de que el rendimiento del catalizador se degrade por la interfusión de las sales metálicas alcalinas de los ácidos y similares en el coprecipitado. Además, cuando la temperatura de reacción es 150°C o inferior, no es necesario un recipiente resistente a la presión o similar, lo que es económicamente preferible.

Ejemplos de procedimientos de mezcla química para hacer reaccionar una solución acuosa que incluye la sal de cobre soluble en agua, la sal de hierro soluble en agua, y la sal de aluminio soluble en agua y la solución acuosa básica incluye (1) un método en el que una variedad de soluciones acuosas de sales metálicas se añaden a la solución acuosa básica, (2) un método en el que la solución acuosa básica se añade a una variedad de soluciones acuosas de sales metálicas, y similares. Desde el punto de vista de controlar que el sistema de reacción sea básico, se prefiere el método (1).

El pH dentro del sistema de reacción está preferiblemente en un intervalo de 6,0 a 13,5, y más preferiblemente en un intervalo de 7,0 a 9,0. Cuando el pH dentro del sistema de reacción es de 6,0 o más, no hay casos en los que la homogeneidad del coprecipitado se vea perjudicada por la redisolución del componente de cobre, y el rendimiento del catalizador no se degrada. Además, cuando el pH es de 13,5 o menor, no hay casos en los que las sales neutras generadas a partir de las sustancias básicas se mezclen en el coprecipitado, y no hay preocupación de que el rendimiento del catalizador se degrade.

Cuando se produce el coprecipitado que tiene las relaciones atómicas Cu/Fe/Al deseadas, es decir, [(Fe+Al)/Cu] deseada y [Al/Fe] deseada, es preferible preparar previamente una solución acuosa mixta obtenida al mezclar (preferiblemente mezclar uniformemente) la sal de cobre soluble en agua, la sal de hierro soluble en agua, y la sal de aluminio soluble en agua de modo que se obtienen las relaciones atómicas metálicas deseadas, y añadir la

solución acuosa mixta a la solución acuosa básica desde el punto de vista de producir el coprecipitado homogéneo. Por ejemplo, cuando la sal de aluminio y la solución acuosa básica se hacen reaccionar juntas, y después la sal de cobre, la sal de hierro y la solución acuosa básica se hacen reaccionar juntas, hay casos en los que el hidróxido de cobre y el hidróxido de hierro se acumulan usando hidróxido de aluminio como un núcleo, y por lo tanto se puede obtener un coprecipitado heterogéneo. En un caso en el que el coprecipitado heterogéneo se calcina, se forma una estructura de espinela compuesta de cobre y hierro, y por lo tanto no se puede lograr el rendimiento deseado del catalizador.

La solución acuosa mixta preparada de la manera descrita anteriormente se añade preferiblemente suavemente, es decir, se añade gota a gota a la solución acuosa básica. El tiempo de adición gota a gota está preferiblemente en un intervalo de 30 minutos a 360 minutos, y más preferiblemente en un intervalo de 60 minutos a 240 minutos. Cuando el tiempo de adición gota a gota es de 30 minutos o mayor, la solución acuosa mixta se agita suficientemente y se mezcla con la solución acuosa básica, y por lo tanto, no hay casos en los que el control de la temperatura se haga difícil debido al calor de reacción y un no se genera fácilmente un coprecipitado heterogéneo. Además, cuando el tiempo de la adición gota a gota es de 360 minutos o más corto, la eficacia del volumen es suficiente, y el coste de producción del precursor del catalizador a base de cobre se puede reducir.

No hay limitación particular con respecto al estado dentro del sistema de reacción; sin embargo, en general, se prefiere un estado en el que un coprecipitado que se genera no se asiente y se disperse en el sistema. En un estado en el que el coprecipitado no se asiente, no se genera un coprecipitado heterogéneo, y por lo tanto el rendimiento del catalizador a base de cobre mejora.

Además, es normal permitir un tiempo de envejecimiento hasta que la reacción se complete después de que la solución acuosa mixta se añada gota a gota a la solución acuosa básica, lo cual es preferible. En general, el tiempo de envejecimiento está preferiblemente en un intervalo de 1 hora a 10 horas. Mientras tanto, el cambio en el pH de una suspensión del coprecipitado durante el envejecimiento se prefiere que sea inferior a 0,3 por hora.

Aunque también es posible obtener la mezcla coprecipitada añadiendo directamente silicato de calcio a la suspensión que incluye el coprecipitado obtenido de la manera descrita anteriormente, y filtrando después la mezcla, desde el punto de vista de evitar la mezcla de sales neutras en el coprecipitado, es preferible lavar el coprecipitado, y después proceder a la segunda etapa descrita a continuación. Más específicamente, es preferible obtener el coprecipitado después de repetir una operación en la que la suspensión que incluye el coprecipitado se deja permanecer a una temperatura preferiblemente en un intervalo de 5°C a 100°C, más preferiblemente en un intervalo de 10°C a 80°C, y todavía más preferiblemente en un intervalo de 30°C a 70°C, el sobrenadante se elimina usando un método de decantación, y después se añade agua de intercambio iónico hasta que el pH del sobrenadante cae en un intervalo de 7 a 9.

(Segunda etapa)

La segunda etapa es una etapa para obtener una mezcla coprecipitada añadiendo silicato de calcio a la suspensión que incluye el coprecipitado obtenido en la primera etapa suspendido en agua y mezclando los componentes juntos.

Como la suspensión que incluye el coprecipitado suspendido en agua, como se describió anteriormente, se puede usar sin ningún cambio la suspensión del coprecipitado obtenido inmediatamente después de la reacción en la primera etapa, o se puede usar una suspensión obtenida lavando el coprecipitado obtenido inmediatamente después de la reacción en la primera etapa, y después añadiendo agua. El pH de la suspensión está preferiblemente en un intervalo de 7,0 a 9,0, y más preferiblemente en un intervalo de 7,0 a 8,0.

La temperatura a la que la suspensión y el silicato de calcio se mezclan juntos está preferiblemente en un intervalo de 5°C a 100°C, más preferiblemente en un intervalo de 10°C a 80°C, y todavía más preferiblemente en un intervalo de 30°C a 70°C. Además, la suspensión y el silicato de calcio se mezclan preferiblemente en un estado en el que la suspensión y el silicato de calcio se agiten de modo que el coprecipitado no se asiente y se acumule.

En el silicato de calcio que se añade, la relación atómica de silicio a calcio [Si/Ca] está preferiblemente en un intervalo de 0,5 a 6,5, más preferiblemente en un intervalo de 1,6 a 4,0, y todavía más preferiblemente en un intervalo de 2,3 a 3,7. Mientras tanto, se añade preferiblemente una cantidad de silicato de calcio de manera que el contenido de silicato de calcio incluido en el producto seco de la mezcla obtenida en la tercera etapa descrita a continuación cae en un intervalo del 15% en masa al 65% en masa (más preferiblemente en un intervalo del 20% en masa al 55% en masa). Cuando el contenido es del 15% en masa o más, la velocidad de filtración de la mezcla coprecipitada formada por el coprecipitado y el silicato de calcio es suficientemente rápida. Además, cuando el contenido es del 65% en masa o menos, es posible mantener el contenido de cobre en el catalizador a base de cobre a un alto nivel, y no hay preocupación de que la actividad del catalizador se degrade.

Ejemplos de silicato de calcio usados en la presente invención incluyen xonotlita, tobermorita, girolita, fosagita, hilenbrandia, y similares, y el silicato de calcio se puede usar en una forma compuesta por uno o más de los mismos. Desde el punto de vista de facilitar la estabilización de la calidad del precursor del catalizador a base de cobre de la presente invención, se prefiere un producto químico sintético.

Desde el punto de vista de un aumento en la velocidad de filtración, la mejora de la formabilidad del catalizador, y un incremento en la resistencia dinámica de un catalizador de formación, particularmente, se usa preferiblemente un silicato de calcio sintético perteneciente a un silicato de calcio del tipo Girolita, y se usa más preferiblemente un silicato de calcio sintético en forma de pétalos perteneciente a silicatos de calcio del tipo Girolita.

5 Un método para producir silicato de calcio en forma de pétalos se describe en JP-B-60-29643. Es decir, el silicato de calcio en forma de pétalos se puede obtener haciendo reaccionar un silicato acuoso (por ejemplo, silicato de sodio) y una sal de calcio soluble en agua (por ejemplo, cloruro de calcio) juntos a una temperatura en un intervalo de 150°C a 250°C bajo condiciones en las que el contenido de un disolvente cae en un intervalo de 5 partes en masa a 100 partes en masa del silicato de calcio obtenido. En el silicato de calcio en forma de pétalos que se puede obtener de la manera descrita anteriormente, la relación atómica [Si/Ca] está generalmente en un intervalo de 1,6 a 6,5, el volumen específico aparente mayor es 4 mL/g o más, la cantidad de absorción de aceite es 2,0 mL/g o más, y el índice de refracción está en un intervalo de 1,46 a 1,54.

15 Con más detalle, por ejemplo, una solución acuosa de silicato de sodio y una solución acuosa de cloruro de calcio se mezcla juntas a temperatura ambiente a presión atmosférica de modo que la relación atómica [Si/Ca] alcance aproximadamente 2,6, la mezcla se introduce en un autoclave a una relación de agua de 30, los componentes se hacen reaccionar juntos a 200°C durante 5 horas, después, el reactivo se filtra, se lava con agua, y se seca, con lo que se puede obtener el silicato de calcio en forma de pétalos representado por $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,20\text{SiO}_2\cdot 2,30\text{-}2,60\text{H}_2\text{O}$.

20 Como el silicato de calcio en forma de pétalos, por ejemplo, "FLORITE" fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd. está disponible comercialmente. El silicato de calcio en forma de pétalos está generalmente representado por $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot m\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (m y n, respectivamente, son números que satisfacen $1 < m < 2$ y $2 < n < 3$). La forma del silicato de calcio en forma de pétalos se puede confirmar mediante observación al microscopio electrónico, y en general, la forma y grosor de la forma de pétalo se pueden confirmar mediante observación al microscopio electrónico a una amplificación en un intervalo de 3.000 veces a 10.000 veces. Particularmente, desde el punto de vista de un aumento en la velocidad de producción del precursor del catalizador a base de cobre de la presente invención, la mejora de la formabilidad, y un aumento en la resistencia dinámica de un precursor del catalizador de formación, 5% en masa o más de silicato de calcio utilizado, el silicato de calcio en forma de pétalos es preferible.

30 Dado que el tamaño, la forma, y similares del pétalo incluido en el silicato de calcio en forma de pétalo difieren algo dependiendo del tipo de materias primas usadas para la producción de silicato de calcio, la proporción de materias primas en la mezcla, y las condiciones de producción, el tamaño, la forma y similares no pueden limitarse ordinariamente; sin embargo, generalmente, la mayoría de los pétalos tiene una forma redonda, una forma ovalada, o similar que tiene un diámetro longitudinal medio en un intervalo de 0,1 μm a 30 μm y un espesor en un intervalo de 0,005 μm a 0,1 μm , y una mayoría de los pétalos tienen una forma similar a un pétalo de rosa. El silicato de calcio que tiene una relación atómica [Si/Ca] inferior a 1,6 no tiene forma de pétalo, y tiene una forma cristalina del tipo tobermorita o xonotlita. Por otro lado, el silicato de calcio que tiene una relación atómica [Si/Ca] superior a 6,5, tanto el volumen específico aparente mayor como la cantidad de absorción de aceite se hacen pequeños y no se observa ningún crecimiento de silicato de calcio en forma de pétalos. Generalmente, el silicato de calcio que tiene una relación atómica [Si/Ca] de 4,0 o menos es el que se emplea más ampliamente, que es el mismo que en la presente invención.

40 (Tercera etapa)

La tercera etapa es una etapa para obtener el producto seco de la mezcla coprecipitada separando la mezcla coprecipitada obtenida en la segunda etapa, lavando la mezcla coprecipitada con agua, y secando después la mezcla coprecipitada.

45 Para la separación de la mezcla coprecipitada obtenida en la segunda etapa, se puede aplicar un método arbitrario bien conocido; sin embargo, desde el punto de vista de una fácil operación, el método de filtración se aplica preferiblemente.

Cuando la sustancia filtrada se lava con agua destilada, agua de intercambio iónico, o similares, las impurezas tales como sulfato de sodio se pueden eliminar.

50 Se puede usar cualquier método de secado siempre que se pueda eliminar el agua, y generalmente, la mezcla coprecipitada se seca preferiblemente a 100°C o superior a la presión atmosférica.

55 En un caso en el que hay un deseo de alargar la vida útil del catalizador a base de cobre, es posible usar medios para añadir sales inorgánicas de metales tales como zinc, magnesio, bario, sodio, y potasio al precursor del catalizador a base de cobre. Generalmente, la relación atómica de los metales al cobre [metales/Cu] está preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 3,0. Cuando la relación atómica es 0,1 o más, los efectos deseados tales como la extensión de la vida útil del catalizador a base de cobre se pueden desarrollar. Cuando la relación atómica es 3,0 o menor, no hay casos en los que la durabilidad del catalizador a base de cobre se degrade.

Por ejemplo, en un caso en el que se añade al menos uno seleccionado de magnesio y zinc, hay un método en el que la solución acuosa del hidrosulfato de los mismos se añade a la solución acuosa de las sales metálicas en la primera etapa, obteniéndose de este modo un coprecipitado. Además, en un caso en el que se añade al menos uno seleccionado de bario, sodio, y potasio, hay un método en el que la solución acuosa del hidróxido de los mismos se aplica a la mezcla coprecipitada separada en la segunda etapa, y se seca después.

El producto seco de la mezcla coprecipitada obtenido de la manera descrita anteriormente tiene un área superficial específica BET, que es al área superficial específica de adsorción de nitrógeno medido de acuerdo con "Determination of The Specific Surface Area Of Powders (Solids) By Gas Adsorption Methods" descrito en JIS Z8830:2001, preferiblemente en un intervalo de 50 m²/g a 250 m²/g, más preferiblemente en un intervalo de 100 m²/g a 200 m²/g, y todavía más preferiblemente en un intervalo de 125 m²/g a 175 m²/g. Cuando la superficie específica BET es 50 m²/g o más, un aumento en el volumen del poro del catalizador a base de cobre mejora la actividad del catalizador. Cuando la superficie específica BET es 250 m²/g o menos, el coprecipitado y el silicato de calcio llegan a mezclarse uniformemente, y mejora la selectividad en una reacción de isomerización.

La determinación de las relaciones atómicas de cobre, hierro, y aluminio y la determinación del contenido en silicato de calcio en la mezcla que incluye cobre, hierro, aluminio, y silicato de calcio, que se usa en la producción del precursor del catalizador a base de cobre aplicado en el método para producir 7-octenal de la presente invención, son las determinaciones del producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida en la tercera etapa, y los valores se basan en los resultados del análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos medidos de acuerdo con "General Rules for X-ray Fluorescence Analysis" descrito en JIS K 0119:2008.

Las relaciones atómicas de cobre, hierro, y aluminio se calculan a partir de las respectivas proporciones de contenido de óxido de cobre (II) (CuO), óxido de hierro (II) (Fe₂O₃), y óxido de aluminio (Al₂O₃) determinado de acuerdo con el presente método. La suma de las proporciones del contenido de óxido de calcio (CaO) y dióxido de silicio (SiO₂) determinada de acuerdo con el presente método se usa como la proporción del contenido de silicato de calcio.

(Cuarta etapa)

La cuarta etapa es una etapa para calcinar el producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida en la tercera etapa a una temperatura en un intervalo de 500°C a 1.000°C.

Cuando el producto seco se calcina y, si fuese necesario, se tritura, se obtiene el precursor del catalizador a base de cobre. En esta etapa, el precursor del catalizador tiene forma de polvo, y en lo sucesivo, hay casos en los que se hará referencia al precursor del catalizador a base de cobre como el precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo.

El precursor del catalizador a base de cobre formado (en lo sucesivo, referido como el precursor del catalizador a base de cobre formado), que se usa fácilmente en reacciones de lecho fijo, se puede obtener formando y después calcinando el producto seco de la mezcla coprecipitada o por fundición del precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo.

La temperatura de calcinación está en un intervalo de 500°C a 1.000°C. En un caso en el que la temperatura de calcinación es inferior a 500°C, la estructura de espinela no está suficientemente formada, y por lo tanto la actividad del catalizador por unidad de peso de cobre es baja, y la actividad del catalizador se degrada significativamente con el tiempo. Por otro lado, en un caso en el que la temperatura de calcinación excede los 1.000°C, el volumen del poro disminuye debido a la fusión y fijación, la actividad del catalizador se degrada, por lo tanto, el precursor del catalizador a base de cobre se fija a un horno de calcinación, y el rendimiento del catalizador a base de cobre disminuye. Desde el mismo punto de vista, la temperatura de calcinación está más preferiblemente en un intervalo de 600°C a 900°C, y todavía más preferiblemente en un intervalo de 700°C a 900°C.

El producto seco se calcina preferiblemente en una atmósfera de aire, una atmósfera de oxígeno, una atmósfera de hidrógeno, o una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o argón, y desde el punto de vista de la conveniencia, el producto seco se calcina preferiblemente en una atmósfera de aire. En un caso en el que el producto seco se calcina en atmósfera de hidrógeno, hay casos en los que el rendimiento del catalizador se degrada debido al crecimiento del cristal (llamado sinterización) del metal de cobre, y por lo tanto se requiere precaución.

La presión del gas durante la calcinación se puede seleccionar de la presión atmosférica o superior. Desde el punto de vista de la conveniencia de un aparato para producir el catalizador a base de cobre y la mejora en la velocidad de formación de la estructura de espinela, el producto seco se calcina preferiblemente a presión atmosférica. El tiempo de calcinación no está particularmente limitado; sin embargo, en general, está preferiblemente en un intervalo de 1 hora a 12 horas, más preferiblemente en un intervalo de 2 horas a 10 horas, y todavía más preferiblemente en un intervalo de 4 horas a 8 horas.

Como un método para producir el precursor del catalizador a base de cobre formado, un método en el que aditivos tales como una ayuda de formación, un agente de suministro de poro, un agente de refuerzo, y un aglutinante tal como arcilla se añaden al producto seco de la mezcla coprecipitada o al precursor del catalizador a base de cobre

en forma de polvo, y la mezcla extruída o comprimida se puede aplicar preferiblemente. Los aditivos se usan dependiendo de la necesidad de obtener la densidad deseada de la pasta o la porosidad del precursor del catalizador a base de cobre formado, y la cantidad de los aditivos usada está preferiblemente en un intervalo del 0,5% en masa al 20% en masa, y más preferiblemente en un intervalo del 1% en masa al 10% en masa de la mezcla total.

Ejemplos de ayudas de formación incluyen grafito, negro de carbón, talco, almidón, ácido poliacrílico, metil celulosa, monoestearato de glicerina, monooleato de glicerina, parafina líquida, aceite mineral, aceite vegetal, ácido esteárico, estearato de magnesio, estearato de potasio, ácido palmítico, palmitato de magnesio, palmitato de potasio, y similares. Ejemplos de agentes de suministro de poro incluyen grafito, polvo de polímeros orgánicos tales como polipropileno, azúcares, almidón, celulosa, y similares. Además, ejemplos de material de refuerzo tales como fibras inorgánicas incluyen fibras de vidrio y similares.

La forma del precursor del catalizador a base de cobre formado puede ser de cualquier forma llamada tableta, un anillo de 2 radios, una extrusión, un gránulo, una extrusión de costilla, un trilobe, y un anillo; sin embargo, desde el punto de vista de la supresión de la pulverización del catalizador durante la carga en el tubo de reacción, se prefiere una tableta o un anillo de 2 radios, que es un producto comprimido que tiene una alta resistencia a la trituración. Se prefiere más una tableta ya que es posible aumentar la cantidad del precursor del catalizador a base de cobre cargado en el tubo de reacción, y la pérdida de presión en la salida del tubo de reacción se reduce. No hay ninguna limitación particular con respecto al tamaño de la tableta; sin embargo, cuando la tableta tiene una forma cilíndrica, es preferible que el diámetro esté en un intervalo de 0,5 mm a 10 mm, y el espesor esté en un intervalo de 0,5 mm a 10 mm, y es más preferible que el diámetro esté en un intervalo de 1 mm a 4 mm y el espesor esté en un intervalo de 1 mm a 4 mm. Cuando el precursor del catalizador a base de cobre no se hace demasiado grande, la eficacia del contacto de la matriz no disminuye, y la cantidad del precursor del catalizador a base de cobre cargado en el tubo de reacción no disminuye, y por lo tanto la eficacia del volumen tiende a aumentar. Por otro lado, cuando el precursor del catalizador a base de cobre no se hace demasiado pequeño, no hay ningún caso en el que la matriz se desplace debido a un aumento en la pérdida de presión, y hay una tendencia a que un aumento excesivo de la temperatura y de las reacciones secundarias se suprima.

[Método para producir 7-octenal]

A continuación, se describirá un método para producir 7-octenal mediante la isomerización de 2,7-octadien-1-ol en el que se usa el precursor del catalizador a base de cobre.

Ya que el cobre incluido en el precursor del catalizador a base de cobre está en un estado de oxidación monovalente o divalente, en un caso en el que el precursor del catalizador a base de cobre se usa en la reacción descrita anteriormente y similares, el precursor del catalizador a base de cobre no desarrolla suficientemente la función catalítica. Por lo tanto, es necesario reducir el precursor del catalizador a base de cobre por adelantado de modo que el cobre en el precursor del catalizador a base de cobre llegue a ser neutro o, cuando se produce la reacción de isomerización, se creen unas condiciones en el sistema de reacción para que el cobre se reduzca.

(Método para reducir el precursor del catalizador a base de cobre)

Es posible emplear un método en el que el precursor del catalizador de cobre se reduzca en un disolvente; sin embargo, en un caso en el que la reacción de isomerización, que es una etapa posterior, se produce en una fase gaseosa usando un método de reacción en lecho fijo, es preferible emplear un método en el que el precursor del catalizador a base de cobre se reduzca sin ningún disolvente. En lo sucesivo, se describirá el último método. El método en el que el precursor del catalizador a base de cobre se reduce sin disolventes se puede aplicar, por ejemplo, cuando el catalizador a base de cobre en forma de polvo se usa en un método de reacción en lecho de suspensión, un método de reacción en lecho fluidizado, o un método de reacción en lecho fijo o cuando el catalizador a base de cobre formado se usa en un método de reacción en lecho fijo.

En un caso en el que el precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo o formado se reduce sin ningún disolvente usando un gas reductor, hay casos en los que el precursor del catalizador a base de cobre genera calor. En este caso, la sinterización por generación de calor se acelera, y por lo tanto también es posible usar el precursor del catalizador a base de cobre después de diluir el precursor del catalizador a base de cobre con perlas de vidrio, sílica, alúmina, carburo de silicio, o similares con el propósito de reducir la concentración del catalizador a base de cobre por unidad de volumen y aumentar la eficacia de la eliminación de calor.

En la reducción, un gas reductor tal como hidrógeno o monóxido de carbono se usan preferiblemente. El gas reductor se puede diluir apropiadamente con un gas inerte tal como nitrógeno, helio, o argón. Es útil y preferible usar hidrógeno como gas reductor y nitrógeno como gas inerte para la dilución.

La temperatura de reducción está preferiblemente en un intervalo de 100°C a 800°C, y más preferiblemente en un intervalo de 150°C a 250°C. Cuando la temperatura de reducción es 100°C o superior, las moléculas de agua generadas debido a la reducción del precursor del catalizador a base de cobre son suficientemente eliminadas, el tiempo de reducción necesario llega a ser corto, y el precursor del catalizador a base de cobre se reduce

suficientemente. Por otro lado, si la temperatura de reducción es 800°C o menor, no hay ninguna preocupación de que el rendimiento del catalizador se degrade debido a la sinterización del cobre.

5 La presión del gas reductor está preferiblemente en un intervalo de 0,01 MPa (G) a 1,9 MPa(G). Dado que una presión más alta del gas reductor facilita el proceso de sinterización, es más preferible reducir el precursor del catalizador a base de cobre a una presión próxima a la presión atmosférica tanto como sea posible.

10 No hay ninguna limitación particular con respecto a la velocidad de flujo del gas reductor, pero la velocidad espacial horaria del gas (GHSV), que se obtiene al dividir la velocidad del volumen del gas suministrado (m^3/h) por el volumen (m^3) de una capa de catalizador formada por el precursor del catalizador a base de cobre que puede incluir una sustancia diluida, está preferiblemente en el intervalo de 50 h^{-1} a 20.000 h^{-1} , y más preferiblemente en un intervalo de 100 h^{-1} a 10.000 h^{-1} . Cuando la velocidad espacial horaria del gas es 50 h^{-1} o más, la eficacia de la separación de la mezcla generada debido a la reducción es alta, y el tiempo de reducción necesario llega a ser corto, y por lo tanto no hay preocupación por la sinterización por el calor almacenado del catalizador a base de cobre. Además, cuando la velocidad espacial horaria del gas es 20.000 h^{-1} o menos, la cantidad de energía requerida para mantener la temperatura de la capa del catalizador es pequeña, que es económicamente preferible.

15 El tiempo de reducción necesario varía apropiadamente dependiendo de la temperatura de reducción y similares; sin embargo, en general, es preferible continuar la reducción hasta que al menos uno de la generación de agua y la absorción del gas reductor no se observen.

20 Generalmente, es preferible instalar el catalizador a base de cobre obtenido mediante el tratamiento de reducción descrito anteriormente en el mismo tubo de reacción e introducir directamente la matriz en el catalizador a base de cobre, y por tanto proporcionar las reacciones deseadas desde el punto de vista de evitar riesgos tales como la ignición del catalizador a base de cobre y mejorar la productividad de la sustancia objetivo.

Desde el punto de vista de evitar riesgos tales como la ignición del catalizador a base de cobre y mejorar la productividad del 2-octenal, es preferible introducir el 2,7-octadien-1-ol en el catalizador a base de cobre obtenido de la manera descrita anteriormente, y producir una reacción de isomerización.

25 (Reacción de isomerización del 2,7-octadien-1-ol)

Dado que la operación estable es posible durante un largo periodo de tiempo, y se mantiene una relación de conversión alta y una selectividad alta, la reacción de isomerización del 2,7-octadien-1-ol se produce en una fase gaseosa usando un método de reacción en lecho fijo.

30 Si se desea, es también posible suministrar 2,7-octadien-1-ol después de diluir el 2,7-octadien-1-ol con un disolvente que no envenene el catalizador a base de cobre. No hay ninguna limitación particular con respecto al disolvente, y ejemplos del mismo incluyen alcoholes, éteres, e hidrocarburos. Ejemplos de los alcoholes incluyen metanol, etanol, octanol, dodecanol, 7-octen-1-ol, y similares. Ejemplos de los éteres incluyen tetrahidrofurano, dioxano, tetraetilenglicol, dimetil éter, y similares. Ejemplos de los hidrocarburos incluyen hexano, ciclohexano, decalina, parafina líquida, y similares. En algunos casos, es posible también usar agua como disolvente.

35 En un caso en el que se usa el 7-octen-1-ol como disolvente entre los disolventes anteriormente descritos, algo del 7-octen-1-ol se convierte en 7-octenal en el sistema de reacción de isomerización, y por lo tanto se prefiere el uso de 7-octen-1-ol desde el punto de vista de la mejora de la productividad.

40 Cuando un reactor de lecho fijo cargado con el catalizador a base de cobre obtenido mediante reducción se coloca a una temperatura deseada y a una presión deseada, y 2,7-octadien-1-ol y una mezcla de gases formada por un gas inerte y un gas reductor o un gas inerte se suministran al reactor de lecho fijo a la misma vez, la reacción de isomerización del 2,7-octadien-1-ol procede, y se puede producir 7-octenal.

45 Desde el punto de vista de producir un flujo de gas uniforme, el reactor de lecho fijo es preferiblemente un reactor que tiene una estructura tubular, y cuando la temperatura del catalizador a base de cobre esté uniformemente controlada se tiene en cuenta, un reactor que tiene una estructura multitubular en el que es más preferido múltiples tubos de reacción que se disponen en paralelo. Un tubo de reacción que tiene una forma sección transversal redonda se usa en general como tubo de reacción. Desde el punto de vista de la facilidad de la operación de carga del catalizador y el cargado uniforme del catalizador a base de cobre, son preferibles tubos lineales rectos dispuestos verticalmente.

50 El diámetro del tubo no está particularmente limitado, pero está preferiblemente en un intervalo de 15 mm a 50 mm, y más preferiblemente en un intervalo de 20 mm a 40 mm. Cuando el diámetro del tubo es 15 mm o más, es posible suprimir un aumento en el número de tubos de reacción, y por tanto el coste de producción del reactor se puede reducir. Además, cuando el diámetro del tubo es 50 mm o menos, es posible suprimir el almacenamiento de calor del catalizador a base de cobre en la parte central del tubo, y por tanto la aceleración de la desactivación del catalizador, una reacción secuencial, una reacción fuera de control, y similares se pueden suprimir.

No hay una limitación particular con respecto a la longitud y el número de tubos de reacción, y es preferible fijar apropiadamente la longitud y el número de tubos de reacción considerando el coste de producción del reactor, la cantidad de catalizador a base de cobre necesaria para lograr la capacidad de producción deseada, y similares. En general, un método en el que un reactor de lecho fijo de múltiples tubos se usa como un reactor de intercambio de calor, se proporcionan camisas en el exterior de los tubos de reacción cargados con el catalizador a base de cobre, y vapor, aceite caliente, o similares se hacen pasar a través de las camisas, controlando de este modo la temperatura de reacción que se emplea preferiblemente.

La temperatura de reacción está preferiblemente en un intervalo de 100°C a 800°C. Cuando la temperatura de reacción es 100°C o superior, la energía de activación de la reacción es suficiente, y por tanto se puede lograr una productividad suficiente. Cuando la temperatura de la reacción es 800°C o inferior, una disminución en el rendimiento de la sustancia objetivo debido a la descomposición térmica del 2,7-octadien-1-ol, que es la materia prima, o el 7-octenal, que es el producto objetivo, se suprime. Y además, cuando la temperatura de reacción es 800°C o menos, no hay preocupación de que la productividad pueda disminuir por el carburo del 2,7-octadien-1-ol o 7-octenal al cubrir la superficie del catalizador a base de cobre o el rendimiento del catalizador pueda disminuir por la sinterización del cobre. Desde el mismo punto de vista, la temperatura de reacción está preferiblemente en un intervalo de 100°C a 500°C, más preferiblemente en un intervalo de 100°C a 300°C, y todavía más preferiblemente en un intervalo de 150°C a 250°C.

La presión de la reacción se puede ajustar apropiadamente dependiendo de la temperatura de reacción para que el sistema de reacción se mantenga en una fase gaseosa, y en general, desde el punto de vista del control fácil de la presión y la reducción del coste de las instalaciones de reacción, la presión de la reacción está preferiblemente en un intervalo de 0,01 MPa (G) a 1,9 MPa (G). Desde el punto de vista de la mejora de la productividad por el aumento de la eficacia de la difusión del 2,7-octadien-1-ol en el catalizador a base de cobre, es más preferible usar 2,7-octadien-1-ol en una fase gaseosa, y es más preferible fijar la presión próxima a 0,01 MPa (G) tanto como sea posible.

Junto con el 2,7-octadien-1-ol, se suministra un gas inerte o una mezcla de gases formada por un gas reductor y un gas inerte. En la mezcla de gases, el contenido de gas reductor está preferiblemente en un intervalo del 0,05% en volumen al 20% en volumen, más preferiblemente en un intervalo del 0,1% en volumen al 15% en volumen, y todavía más preferiblemente en un intervalo del 0,1% en volumen al 10% en volumen.

Un reactor de lecho fijo puede ser cualquier reactor de flujo descendente en el que los componentes se suministran desde una parte superior del reactor o un reactor de flujo ascendente en el que los componentes se suministran desde una parte inferior del reactor; sin embargo, desde el punto de vista de la eliminación de manera constante de sustancias de alto punto de ebullición, que son productos secundarios de la reacción, fuera del sistema, se prefiere un reactor de flujo descendente.

Desde el punto de vista de los precios baratos, se usa preferiblemente el gas hidrógeno como gas reductor, y se usa preferiblemente el gas nitrógeno como el gas inerte. No hay limitación particular con respecto a la cantidad suministrada de gas hidrógeno, pero el número de moléculas de hidrógeno se desea que sea igual o más que número de moléculas de oxígeno incluidas en el gas nitrógeno y 2,7-octadien-1-ol. Por el contrario, en un caso en el que el número de moléculas de hidrógeno suministradas es excesivamente grande, la hidrogenación del 2,7-octadien-1-ol procede, y por tanto la selectividad del 7-octenal se degrada. Además, es necesario seleccionar apropiadamente la eficacia del contacto entre el catalizador a base de cobre y las moléculas de gas reductor dependiendo de las propiedades físicas tales como la forma del catalizador a base de cobre que se está usando y la velocidad de difusión de las moléculas, y por tanto es necesario ajustar la cantidad de 2,7-octadien-1-ol suministrada, la cantidad de mezcla de gas suministrada, el contenido de gas reductor incluido en la mezcla de gas, y similares para que se consigan las reacciones deseadas y el logro de la reacción deseada.

En cuanto a la cantidad de gas hidrógeno suministrada con 2,7-octadien-1-ol, la relación molecular (relación molar) de 2,7-octadien-1-ol a gas hidrógeno [2,7-octadien-1-ol/gas hidrógeno] está preferiblemente en un intervalo de 99/1 a 75/25, más preferiblemente en un intervalo de 99/1 a 80/20, y todavía más preferiblemente en un intervalo de 97/3 a 80/20. Cuando la relación molecular (relación molar) [2,7-octadien-1-ol/gas hidrógeno] es demasiado pequeña, es decir, la cantidad de gas hidrógeno es demasiado grande, hay una preocupación de que la selectividad del 7-octenal pueda disminuir. Desde el punto de vista de la supresión de la generación de un compuesto deshidrogenado que se acelere, es preferible prevenir que la relación molecular (relación molar) [2,7-octadien-1-ol/gas hidrógeno] sea demasiado grande, es decir, prevenir que la cantidad de gas hidrógeno sea demasiado pequeña.

No hay ninguna limitación particular con respecto a la cantidad de 2,7-octadien-1-ol suministrado, pero la velocidad espacial horaria en peso (WHSV), que se obtiene dividiendo la cantidad de suministro (kg/h) por el peso del precursor del catalizador a base de cobre (Kg), está en un intervalo de 0,05 h⁻¹ a 20 h⁻¹, y más preferiblemente en un intervalo de 0,1 h⁻¹ a 10 h⁻¹. Cuando la velocidad espacial horaria en peso es 0,05 h⁻¹ o más, el tiempo de contacto entre el 2,7-octadien-1-ol y el catalizador a base de cobre y el tiempo de contacto entre el 7-octenal y el catalizador a base de cobre se hace corto, y es posible suprimir la generación de la condensación de 2,7-octadien-1-ol o 7-octenal o una disminución en el rendimiento del 2,7-octadien-1-ol o 7-octenal debido a la carbonización. Cuando la velocidad

espacial horaria en peso es 20 h^{-1} o menos, la cantidad de energía requerida para mantener la temperatura de la capa de catalizador es pequeña, que es económicamente preferible.

5 No hay una limitación particular con respecto a la velocidad de flujo del gas inerte o de la mezcla de gas, pero la velocidad espacial horaria del gas (GHSV), que se obtiene dividiendo la velocidad del volumen de gas suministrado (m^3/h) por el volumen (m^3) de la capa de catalizador formada por el precursor del catalizador a base de cobre que puede incluir una sustancia diluida, está preferiblemente en un intervalo de 50 h^{-1} a 20.000 h^{-1} , y más preferiblemente en un intervalo de 100 h^{-1} a 10.000 h^{-1} . Cuando la velocidad espacial horaria del gas es 50 h^{-1} o más, no hay preocupación de sinterización debido al almacenamiento de calor del catalizador a base de cobre. Además, cuando la velocidad espacial horaria del gas es 10.000 h^{-1} o menos, la cantidad de energía requerida para mantener la temperatura de la capa de catalizador es pequeña, es económicamente preferible.

10 Cuando el producto descargado junto con el gas se licúa usando un dispositivo de aglomeración, y se destila a presión atmosférica o presión reducida, es posible separar y purificar el 7-octenal que es la sustancia objetivo.

15 Cuando la reacción se produce continuamente, hay casos en los que se observa la degradación de la actividad del catalizador. En este caso, el catalizador a base de cobre se puede usar después el catalizador a base de cobre usado en la reacción se calcina apropiadamente en el aire o en atmosfera de oxígeno bajo presurización en un intervalo de $0,01 \text{ MPa (G)}$ a $1,9 \text{ MPa (G)}$ a una temperatura en un intervalo de la temperatura de reacción a 800°C con el fin de carbonizar los compuestos orgánicos unidos a la superficie del catalizador a base de cobre, los compuestos orgánicos carbonizados se eliminan, y después se lleva a cabo otra vez el tratamiento de reducción.

[Ejemplos]

20 En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle mediante ejemplos, pero la presente invención no está limitada de ninguna manera por los ejemplos.

El método para producir el precursor del catalizador a base de cobre en la presente invención se describirá en detalle en los Ejemplos de Referencia 1 a 7. Además, un se describirá en detalle un método para producir un precursor del catalizador para comparar el rendimiento del catalizador en los Ejemplos de Referencia 8 a 12.

25 Las relaciones atómicas de Cu, Fe y Al y el contenido (% en masa) de silicato de calcio son los valores basados en los resultados de los análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos medidos a partir del producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida en la tercera etapa de acuerdo con "General Rules for X-ray Fluorescence Analysis" descrito en JIS K 0119:2008 usando un espectrofotómetro de fluorescencia dispersiva de rayos X de longitud de onda por encima del tubo "ZSX Primus II" fabricado por Rigaku Corporation. Las relaciones atómicas Cu/Fe/Al se calcularon a partir del contenido (% en masa) de óxido de cobre (II) (CuO), el contenido (% en masa) de óxido de hierro (II) (Fe_2O_3), y el contenido (% en masa) de óxido de aluminio (Al_2O_3) determinado de acuerdo con el presente método, y además, se obtuvo (Fe+Al)/Cu y Al/Fe. La suma del contenido (% en masa) de óxido de calcio (CaO) y el contenido (% en masa) de dióxido de silicio (SiO_2) determinado de acuerdo con el presente método se usó como el contenido (% en masa) de silicato de calcio.

35 Además, la superficie específica BET es un valor basado en la superficie específica de adsorción de nitrógeno medida a partir del producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida en la tercera etapa de acuerdo con "Determination of The Specific Surface Area Of Powders (Solids) By Gas Adsorption Methods" descrito en JIS Z8830:2001 usando un "GEMINI VII2390" fabricado por Micromeritics Japan.

40 En los ejemplos respectivos descritos a continuación, a menos que particularmente se describa lo contrario, se usó agua de intercambio de iones como agua, y la operación se llevó a cabo en una atmósfera de aire que tiene la presión atmosférica.

[Ejemplo de Referencia 1]

45 17,5 g (0,178 mol) de ácido sulfúrico, 94,2 g de sulfato de cobre (II) pentahidrato (0,377 mol de átomo de cobre), 170,8 g de sulfato de hierro (I) heptahidrato (0,614 mol de átomo de hierro), y 132,6 g de sulfato de aluminio líquido (que contiene un 8% de Al_2O_3) (0,208 mol de átomo de aluminio) se añadieron secuencialmente a 2.000 g de agua en un vaso de precipitado de vidrio de 5 L que incluye un agitador y un dispositivo de calentamiento, se agitó suficientemente a fin de preparar una solución acuosa uniforme de sulfato metálico, y la solución acuosa se calentó a 50°C , y se mantuvo.

50 120 g de hidróxido de sodio se disolvieron en 2.000 g de agua en un vaso de precipitado de vidrio de 10 L que incluye un agitador y un dispositivo de calentamiento, y la solución se calentó a 80°C . En un estado en el que la mezcla se agitaba a fin de prevenir la coprecipitación a partir de la depositación y acumulación incluso después de haberse completado la adición gota a gota de la solución acuosa del sulfato metálico, la solución acuosa del sulfato metálico se añadió gota a gota a una solución de hidróxido de sodio usando una bomba dosificadora durante 120 minutos. En este momento, el dispositivo de calentamiento se controló para que la temperatura de la solución de reacción se mantuviese a 80°C .

Después de completar la adición gota a gota, la solución mixta acuosa se envejeció durante 1 hora a la misma temperatura en el mismo estado de agitación. Después de eso, la solución acuosa mixta se enfrió a 50°C, y se dejó reposar. El sobrenadante se separó mediante decantación, 4.000 g de la primera agua de lavado se añadieron, y el coprecipitado se agitó a 50°C, lavando de esta manera el coprecipitado. Esta operación se repitió, y se confirmó que el pH del sobrenadante era 7,7 después de la inyección de la quinta agua de lavado. En un estado en el que la quinta agua de lavado estaba presente y el coprecipitado se estaba agitando a 50°C con el fin de prevenir el asentamiento del coprecipitado, se añadió 75,0 g de silicato de calcio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"), y la mezcla se envejeció durante 1 hora. La mezcla coprecipitada se filtró a temperatura ambiente, y se secó al aire a 120°C durante 16 horas. El producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida se calcinó a 800 °C en el aire que tiene una presión atmosférica durante 6 horas, obteniéndose de esta manera el precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como un precursor del catalizador A.

[Ejemplo de Referencia 2]

La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 1 excepto por el hecho que el ácido sulfúrico (17,5 g, 0,178 mol), sulfato de cobre (II) pentahidrato (94,2 g, 0,377 mol de átomo de cobre), sulfato de hierro (I) heptahidrato (113,9 g, 0,410 mol de átomo de hierro), y sulfato de aluminio líquido (215,8g, 0,339 mol de átomo de aluminio) se añadieron secuencialmente con el fin de preparar una solución acuosa uniforme del sulfato metálico, y se añadieron 86,7 g de silicato de calcio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLUORITE"). El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como precursor del catalizador B.

[Ejemplo de Referencia 3]

La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 1 excepto por el hecho que el ácido sulfúrico (17,5 g, 0,178 mol), sulfato de cobre (II) pentahidrato (94,2g, 0,377 mol de átomo de cobre), sulfato de hierro (I) heptahidrato (227,7 g, 0,819 mol de átomo de hierro), y sulfato de aluminio líquido (7,1 g, 0,011 mol de átomo de aluminio) se añadieron secuencialmente con el fin de preparar una solución acuosa uniforme del sulfato metálico y se añadieron 70,2 g de silicato de calcio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como precursor del catalizador C.

[Ejemplo de Referencia 4]

La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 1 excepto por el hecho que ácido sulfúrico (17,5 g, 0,178 mol), sulfato de cobre (II) pentahidrato (94,2 g, 0,377 mol de átomo de cobre), sulfato de hierro (I) heptahidrato (57,0 g, 0,205 mol de átomo de hierro), y sulfato de aluminio líquido (396,5 g, 0,622 mol de átomo de aluminio) se añadieron secuencialmente con el fin de preparar una solución acuosa uniforme del sulfato metálico, y se añadieron 89,4 g de silicato de calcio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se nombrará como precursor del catalizador D.

[Ejemplo de Referencia 5]

La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 2 excepto por el hecho de que la temperatura de calcinación se cambió a 600°C, y se obtuvo un precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como precursor del catalizador E.

[Ejemplo de Referencia 6]

La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 1 excepto por el hecho de que se añadieron 42,7 g de silicato de calcio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como precursor del catalizador F.

[Ejemplo de Referencia 7]

La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 1 excepto por el hecho de que se añadieron 24,9 g de silicato de calcio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como precursor del catalizador G.

En lo sucesivo, un método para preparar el precursor del catalizador a base de cobre para comparar el rendimiento del catalizador del precursor del catalizador a base de cobre de la presente invención se describirá como ejemplos de referencia.

Los precursores de los catalizadores a base de cobre descritos en los Ejemplos de Referencia 8 a 10 se podrían preparar de la misma manera que un precursor del catalizador B, pero se añadió γ -alúmina en vez de silicato de calcio, y los precursores de los catalizadores a base de cobre se usaron para mostrar la disponibilidad del silicato de calcio como un portador. El precursor del catalizador a base de cobre descrito en el Ejemplo de Referencia 11 se

5 podría preparar de la misma manera que el precursor del catalizador B, pero la temperatura de calcinación se fijó a 400°C, y el precursor del catalizador a base de cobre se usó para clarificar la influencia de la temperatura de calcinación. El precursor del catalizador a base de cobre descrito en el Ejemplo de Referencia 12 rara vez incluye hierro, y se usó para clarificar la necesidad de hierro.

[Ejemplo de Referencia 8]

10 La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 2 excepto por el hecho de que 86,7 g de γ -alúmina (fabricada por C. I. Kasei Co., Ltd., "NanoTek Al₂O₃") se añadieron en vez de 86,7 g de silicato de calcio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLUORITE"). El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como precursor del catalizador H1.

[Ejemplo de Referencia 9]

15 La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 8 excepto por el hecho de que la temperatura de calcinación se cambió a 600°C, y se obtuvo el precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido en la manera descrita anteriormente se nombrará como precursor de catalizador H2.

[Ejemplo de referencia 10]

20 La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 8 excepto por el hecho de que la temperatura de calcinación se cambió a 400°C, y se obtuvo el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como un precursor de catalizador H3.

[Ejemplo de Referencia 11]

25 La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 2 excepto por el hecho de que la temperatura de calcinación se cambió a 600°C, y se obtuvo el precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera descrita anteriormente se nombrará como precursor del catalizador I.

[Ejemplo de Referencia 12]

30 La misma operación llevada a cabo en el Ejemplo de Referencia 1 excepto por el hecho de que el ácido sulfúrico (17,5 g, 0,178 mol), sulfato de cobre (II) pentahidrato (94,2 g, 0,377 mol de átomo de cobre), y sulfato de aluminio líquido (471,3g, 0,740 mol de átomo de aluminio) se añadieron secuencialmente con el fin de preparar una solución acuosa uniforme del sulfato metálico, y se añadieron 95,8 g de silicato de calcio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la

35 manera descrita anteriormente se nombrará como precursor del catalizador J.

En la Tabla 1 se describen los valores de análisis de los productos secos de las mezclas coprecipitadas preparadas en los Ejemplos de Referencia 1 a 12.

Para los precursores del catalizador a base de cobre excepto para los precursores de los catalizadores a base de cobre de los Ejemplos de Referencia 8 a 10, las relaciones atómicas Cu/Fe/Al son valores calculados a partir de los

40 valores del análisis de los componentes de los productos secos de las mezclas coprecipitadas, y la cantidad de silicato de calcio es la suma del % en masa de óxido de calcio y óxido de silicio en los valores del análisis de los productos secos de la mezcla coprecipitada. Mientras tanto, para los precursores del catalizador a base de cobre descritos en los Ejemplos de Referencia 8 a 10, las relaciones atómicas Cu/Fe/Al de los coprecipitados son valores calculados por separado a partir de los valores del análisis de las relaciones atómicas Cu/Fe/Al de los productos

45 secos de las mezclas coprecipitadas, y el % en masa de γ -alúmina que se usa como aditivo durante la filtración se calculó a partir de la diferencia del valor del análisis de componentes entre los productos secos y los coprecipitados. Es decir, puesto que la γ -alúmina se añadió a los coprecipitados, los productos secos de las presentes mezclas coprecipitadas, sustancialmente, tenían la relación atómica Cu/Fe/Al de 1/1,1/0,93, e incluye 47,6% en masa de γ -alúmina.

50

Tabla 1

Ejemplo de Referencia	Precursor del catalizador a base de cromo	Resultado del Análisis										Temperatura de calcinación (°C)
		CuO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Cu/Fe/Al	(Fe+Al)/Cu	Al/Fe	Silicato de calcio (% en masa)	Area superficial especifica (m ² /g)	
Ejemplo de Referencia 1	A	18,0	29,0	6,8	13,4	31,7	1/1,61/0,59	2,2	0,37	45,1	130,5	800
Ejemplo de Referencia 2	B	18,2	18,7	10,9	13,7	37,6	1/1,02/0,93	1,95	0,91	51,3	151,8	800
Ejemplo de Referencia 3	C	18,3	40,5	0,2	11,8	27,9	1/2,20/0,02	2,22	0,01	39,7	168,4	800
Ejemplo de Referencia 4	D	19,1	10,4	18,0	13,9	37,5	1/0,54/1,47	2,01	2,72	51,4	171,4	800
Ejemplo de Referencia 5	E	18,2	18,7	10,9	13,7	37,6	1/1,02/0,93	1,95	0,91	51,3	151,8	600
Ejemplo de Referencia 6	F	21,8	35,5	7,4	8,0	26,0	1/1,62/0,53	2,15	0,33	34,0	134,8	800
Ejemplo de Referencia 7	G	24,6	40,5	8,7	5,1	19,4	1/1,64/0,55	2,19	0,34	24,7	131,4	800
Ejemplo de Referencia 8	H1											800
Ejemplo de Referencia 9	H2	18,0	19,8	58,3	0,1 o menos	0,1 o menos	(1/1,10/5,05) sustancialmente (1/1,10/0,93)	2,03	0,85	En su lugar, se añaden 47,6 de γ-alúmina	100,2	600
Ejemplo de Referencia 10	H3											400
Ejemplo de Referencia 11	I	18,2	18,7	10,9	13,7	37,6	1/1,02/0,93	1,95	0,91	51,3	151,8	400
Ejemplo de Referencia 12	J	20,2		22,6	14,9	40,1	1,0/-/1,75			55,0	193,5	800

Las reacciones de isomerización de 2,7-octadien-1-ol en una fase gaseosa en el método de reacción en lecho fijo en el que el catalizador a base de cobre obtenidos mediante reducción de los precursores del catalizador a base de cobre producidos en los Ejemplos de Referencia 1 a 7 se usaron como se describirán en los Ejemplos 1 a 7. En los ejemplos comparativos 1 a 5, se describirán las capacidades para producir 7-octenal usando los catalizadores a base de cobre obtenidos por reducción de los precursores del catalizador a base de cobre fuera del alcance de la presente de la presente invención. Además, en el Ejemplo Comparativo 6, se describirá una capacidad para producir 7-octenal en el método de reacción en lecho de suspensión.

[Ejemplo 1]

50 mL de una mezcla obtenida por dilución del precursor del catalizador a base de cobre A al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm se cargaron en un tubo de reacción recto vertical de acero inoxidable del tipo de circulación a presión atmosférica SUS316 (diámetro interno: 22 mm, longitud: 1m) que incluye un calentador eléctrico para controlar la temperatura de una capa de catalizador externa, un termopar para medir la temperatura de la capa de catalizador interna, una abertura de suministro de gas en la parte superior, y una abertura de toma de muestra en la parte inferior. El peso del precursor de catalizador a base de cobre A incluido en la mezcla diluida fue 26,5 g.

En un estado en el que la temperatura de la capa de catalizador se mantuvo en un intervalo de $200\pm 5^{\circ}\text{C}$, el aire circuló a 12 L/h durante 1 hora. Después de eso, el suministro de aire paró, y gas nitrógeno circuló a 137,5 L/h durante 1 hora para que la temperatura de la capa de catalizador se mantuviese en un intervalo de $200\pm 5^{\circ}\text{C}$. Después de eso, la velocidad de flujo del gas hidrógeno aumentó mientras la velocidad del flujo del gas nitrógeno descendió para que la temperatura de la capa del catalizador se mantuviese en un intervalo de $200\pm 5^{\circ}\text{C}$, finalmente, la velocidad de flujo del gas hidrógeno se fijó a 6 L/h, y el precursor del catalizador a base de cobre A se redujo más de 1 hora.

Después del tratamiento de reducción, el suministro del gas hidrógeno se paró, y el gas nitrógeno y el 2,7-octadien-1-ol circularon a 137,5 L/h y 70,2 g/h (0,558 mol/h) respectivamente para que la temperatura de la capa del catalizador se mantuviese en el intervalo de $200\pm 5^{\circ}\text{C}$. La reacción se realizó a la presión atmosférica durante 3 horas, y la cantidad del producto se determinó mediante cromatografía de gases cada 30 minutos.

La relación de la conversión de 2,7-octadien-1-ol se calculó usando la Ecuación 1 descrita a continuación. La unidad de cantidades individuales de la ecuación es 'mol/h'.

(Ecuación 1)

La relación de la conversión (%) de 2,7-octadien-1-ol = $\frac{\text{cantidad de materias primas suministradas}-\text{cantidad de materias primas sin reaccionar}}{\text{cantidad de materias primas suministradas}} \times 100$.

Ejemplos de los respectivos productos incluyen 7-octenal, 2,7-octadienal, 7-octen-1-ol, octadienos, cis- o trans-6-octenal, 1-octanal, y 1-octanol. La selectividad en los productos descritos anteriormente se calculó usando la Ecuación 2 descrita a continuación. La unidad de cantidades individuales de la ecuación es 'mol/h'.

(Ecuación 2)

La selectividad (%) de cada producto = $\frac{\text{cantidad de cada producto}}{\text{cantidad de las materias primas suministradas}-\text{cantidad de las materias primas sin reaccionar}} \times 100$.

La selectividad en productos de punto de ebullición alto, las cantidades de los que no se pudo determinar mediante cromatografía de gases, se calculó usando la Ecuación 3 descrita a continuación. La unidad de las cantidades individuales en la ecuación es 'mol/h'.

(Ecuación 3)

La selectividad (%) de productos de alto punto de ebullición = $100 - (\text{la suma de las selectividades de los productos individuales})$

Durante 3 horas de reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo 2]

Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho que se usó el precursor del catalizador a base de cobre B, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre B incluido en la mezcla diluida se fijó en 23,4 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la

reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo 3]

- 5 Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre C, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre C incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,5 g. Durante las 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo 4]

- 10 Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre D, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre D incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

15 [Ejemplo 5]

- Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre E, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre E incluido en la mezcla diluida se fijó en 21,4 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

20

[Ejemplo 6]

- Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre F, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre F incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

25

[Ejemplo 7]

- Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre G, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre G incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

30

[Ejemplo Comparativo 1]

- Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre H1, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre H1 incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,6 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

35

[Ejemplo Comparativo 2]

- Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre H2, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre H2 incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,0 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

40

45 [Ejemplo Comparativo 3]

- Se llevó a cabo una evaluación en la misma manera que el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre H3, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre H3 incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,0 g. Durante 3 horas de la reacción, la relación de la conversión de 2,7-octadien-1-ol

disminuyó con el tiempo. La relación de la conversión llegó a ser del 65,3% inmediatamente después de la reacción, 64% 1 hora después de la reacción, 63,7% 2 horas después de la reacción, y 62,2% 3 horas después de la reacción. El valor medio de los mismos (63,8%) se usó como relación de la conversión. Mientras tanto, no hubo un gran cambio en la selectividad.

5 [Ejemplo Comparativo 4]

Se llevó a cabo una evaluación en la misma manera que el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre I, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre I incluido en la mezcla diluida se fijó en 23,3 g. Durante 3 horas de la reacción, la relación de la conversión de 2,7-octadien-1-ol disminuyó con el tiempo. La relación de la conversión llegó a ser del 50,1% inmediatamente después de la reacción, 49,1% 1 hora después de la reacción, 48,4% 2 horas después de la reacción, y 47,1% 3 horas después de la reacción. El valor medio de los mismos (48,7%) se usó como relación de la conversión. Mientras tanto, no hubo un gran cambio en la selectividad.

[Ejemplo comparativo 5]

Se llevó a cabo una evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se usó el precursor del catalizador a base de cobre J, y el peso del precursor del catalizador a base de cobre J incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo Comparativo 6] Reacción en lecho de suspensión

0,3 g del precursor del catalizador a base de cobre A y 20 g de 1,4-dioxano deshidratado y destilado se pusieron en un autoclave SUS316 de 100 mL, se sustituyeron por nitrógeno, y se puso a presión atmosférica. Después de eso, en un estado en el que los componentes se agitaron suficientemente, el precursor del catalizador a base de cobre A se redujo durante 60 minutos a 180°C y una presión de hidrógeno de 10 MPa (G). Después de eso, el interior del sistema de reacción se volvió a la presión atmosférica, se sustituyó por nitrógeno, y 40 g (0,317 mol) de 2,7-octadien-1-ol se enviaron por presión a 180°C en una atmósfera de nitrógeno a la presión atmosférica, para iniciar de este modo la reacción. Después de 7 horas de la reacción, las cantidades de los productos se determinaron mediante cromatografía de gases.

La Tabla 2 describe los resultados resumidos de las reacciones de isomerización en los Ejemplos 1 a 7 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6.

Las cantidades de carga en la tabla son los pesos de los respectivos precursores del catalizador a base de cobre incluidos en 50 mL de la capa de catalizador diluida al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm.

7-octenal, 2,7-octadienal, 7-octen-1-ol, octadienos, cis- o trans-6-octenal, 1-octanal, 1-octanol, y otros compuestos de punto de ebullición altos se nombrarán abreviadamente como 7-OEL, ODL, OEA, OD, 6-OEL, OL, OA, HB respectivamente.

Tabla 2

	Precursor del catalizador a base de cromo	Cantidad de carga (g)	Relación de conversión (%)	Selectividad en compuestos individuales (%)							
				7-OEL	ODL	OEA	OD	6-OEL	OL	OA	HB
Ejemplo 1	A	26,5	96,4	81,5	9,8	4,7	1,0	1,3	0,2	0,2	
Ejemplo 2	B	23,4	92,2	79,4	10,7	5,6	0,3	1,1	0,2	0,2	1,9
Ejemplo 3	C	26,5	92,4	78,1	10,8	5,5	1,1	1,2	0,3	0,3	1,9
Ejemplo 4	D	26,5	92,5	76,6	11,1	6,2	1,0	1,2	0,2	0,2	3,0
Ejemplo 5	E	21,4	91,8	76,6	10,8	5,1	0,5	1,2	0,3	0,3	4,2
Ejemplo 6	F	26,5	97,8	81,3	9,6	4,6	1,1	1,3	0,2	0,2	0,6
Ejemplo 7	G	26,5	95,2	81,1	10,1	5,8	0,6	0,9	0,2	0,2	0,6
Ejemplo Comparativo 1	H1	26,6	82,3	75,8	10,8	5,1	1,3	1,3	0,3	0,3	3,8
Ejemplo Comparativo 2	H2	26,0	79,3	75,0	12,6	6,3	0,4	1,4	0,3	0,3	2,7
Ejemplo Comparativo 3	H3	26,1	63,8	72,8	14,5	6,2	0,6	1,9	0,4	0,4	1,7
Ejemplo Comparativo 4	I	23,3	48,7	73,5	14,8	7,5	0,6	1,2	0,4	0,4	1,1
Ejemplo Comparativo 5	J	26,5	78,2	68,2	12,9	7,0	5,5	1,2	0,3	0,3	3,5
Ejemplo Comparativo 6	A	0,3 <lecho de suspensión>	60,2	66,6	12,9	11,9	6,9	0,1 o menos	0,1 o menos	0,1 o menos	1,7

5 La comparación entre los Ejemplos 2 y 5 y el Ejemplo Comparativo 4 muestran una diferencia en la temperatura de calcinación del producto seco de la misma mezcla coprecipitada, y en el precursor del catalizador a base de cobre B calcinado a 800°C, el precursor del catalizador a base de cobre E calcinado a 600°C, y el precursor del catalizador a base de cobre I calcinado a 400°C, una relación de conversión alta y una selectividad alta se podría lograr solo en un caso en el que se usó el precursor del catalizador a base de cobre para el que la temperatura de calcinación se fijó en 600°C o superior. La mejora del rendimiento del catalizador anteriormente descrita por calcinación a alta temperatura pudo confirmarse incluso en un caso en el que se usó los precursores del catalizador a base de cobre H1 y H3 a los que se añadió γ -alúmina (Ejemplos Comparativos 1 a 3). Sin embargo, de acuerdo con la comparación entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 1, una relación de conversión más alta y una selectividad más alta se pudo lograr cuando el precursor del catalizador a base de cobre B al que se añadió silicato de calcio se usó en lugar del precursor del catalizador a base de cobre H1 al que se añadió γ -alúmina.

De acuerdo con la comparación entre el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 5, en el precursor del catalizador a base de cobre J que no incluye hierro, no se pudo lograr una relación de conversión alta y una selectividad alta.

15 Particularmente, cuando se usaron los precursores del catalizador a base de cobre A, F, y G, se pudo lograr una relación de conversión más alta y una selectividad más alta. Los Ejemplos 1, 6, y 7 tenían casi la misma relación atómica Cu/Fe/Al que el precursor del catalizador a base de cobre A, pero tenían diferente cantidad de silicato de calcio.

De acuerdo con la comparación entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 6, se pudo lograr una relación de conversión alta y una selectividad alta usando un método de reacción en lecho fijo.

20 A continuación, se describirá que, incluso cuando el precursor del catalizador a base de cobre se forma y después se usa, se puede lograr suficiente rendimiento. Un método para formar el precursor del catalizador a base de cobre se describe en los Ejemplos de Referencia 13 y 14. Los Ejemplos 8 y 9 describen las capacidades para producir 7-octenal de los catalizadores a base de cobre obtenidos al reducir un precursor del catalizador a base de cobre.

25 Los ejemplos comparativos 7 a 11 describen las capacidades para producir 7-octenal de los catalizadores a base de cobre obtenidos al reducir un precursor del catalizador a base de cobre común comercialmente disponible.

[Ejemplo de Referencia 13]

30 El producto seco de la mezcla coprecipitada preparada bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo de Referencia 1 se formó en una forma cilíndrica que tiene un diámetro de 3 mm y un espesor de 3 mm usando una máquina rotatoria formadora de pastillas. El producto formado se calcinó en el aire a 800°C durante 6 horas, obteniéndose así un precursor del catalizador a base de cobre K.

[Ejemplo de referencia 14]

35 El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo preparado bajo las mismas condiciones que el Ejemplo de Referencia 1 se formó en una forma cilíndrica que tiene un diámetro de 3 mm y un espesor de 3 mm usando una máquina rotatoria formadora de pastillas. Después de eso, el producto formado se calcinó a 500°C durante 1 hora, obteniéndose así el precursor del catalizador L.

[Ejemplo 8]

40 Se llevó a cabo una evaluación usando la misma operación y el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se cargaron 50 mL de una mezcla obtenida por dilución del precursor del catalizador a base de cobre K al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor del catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,9 g.

Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo 9]

45 Se llevó a cabo una evaluación usando la misma operación y el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se cargaron 50 mL de una mezcla obtenida por dilución del precursor del catalizador a base de cobre L al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor del catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se fijó en 26,9 g.

Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

50

[Ejemplo Comparativo 7]

- Se llevó a cabo una evaluación usando la misma operación y el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se cargaron 50 mL de una mezcla obtenida por dilución de "E26L" fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd. como un precursor del catalizador a base de cobre formado por cobre, hierro, y aluminio al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor del catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se fijó en 31,4 g. El precursor del catalizador a base de cobre era un cilindro compacto que tenía un diámetro de 3 mm y un espesor de 3 mm, e incluía 23,7% en masa de cobre, 20,9% en masa de hierro, 18,6% en masa de aluminio, y 1,3% en masa de zinc. La relación atómica Cu/Fe/Al correspondió a 1/1,00/1,85.
- 5
- 10 Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo Comparativo 8]

- Se llevó a cabo una evaluación usando la misma operación y el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se cargaron 50 mL de una mezcla obtenida por dilución de "ST-301H" fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd. como un precursor del catalizador a base de cobre formado por cobre y silicato de calcio al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor del catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se fijó en 31,2 g. El precursor del catalizador a base de cobre era un cilindro compacto que tenía un diámetro de 3 mm y un espesor de 3 mm, e incluía 49,5% en masa de óxido de cobre (I) y 48,3% en masa de silicato de calcio.
- 15
- 20 Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo Comparativo 9]

- Se llevó a cabo una evaluación usando la misma operación y el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se cargaron 50 mL de una mezcla obtenida por dilución de "N242" fabricado por JGC Catalyst and Chemicals Ltd. como un precursor del catalizador a base de cobre formado por cobre y aluminio al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor del catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se fijó en 34,7 g. El precursor del catalizador a base de cobre era un cilindro compacto que tenía un diámetro de 3,3 mm y un espesor de 3,1 mm, e incluía 51,0% en masa de óxido de cobre (I) y 34% en masa de óxido de aluminio. La relación atómica Cu/Fe/Al correspondió a 1/0/1,04.
- 25
- 30 Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo Comparativo 10]

- Se llevó a cabo una evaluación usando la misma operación y el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se cargaron 50 mL de una mezcla obtenida por dilución de "MDC-3" fabricado por Sud-Chemie Catalysts Japan, Inc. como un precursor del catalizador a base de cobre formado por cobre y zinc al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor del catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se fijó en 35,6 g. El precursor del catalizador a base de cobre era un cilindro compacto que tenía un diámetro de 3,2 mm y un espesor de 3,2 mm, e incluía 42,0% en masa de óxido de cobre (I), 10% en masa de óxido de aluminio y 47,0% en masa de óxido de zinc.
- 35
- 40 Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

[Ejemplo Comparativo 11]

- Se llevó a cabo una evaluación usando la misma operación y el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto por el hecho de que se cargaron 50 mL de una mezcla obtenida por dilución de "G-99B-0" fabricado por Sud-Chemie Catalysts Japan, Inc. como un precursor del catalizador a base de cobre formado por cobre y cromo al 50% en masa usando cuentas de vidrio de sodio que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor del catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se fijó en 40,0 g. El precursor del catalizador a base de cobre era un cilindro compacto que tenía un diámetro de 3,1 mm y un espesor de 3,0 mm, e incluía 37,5% en masa de cobre, 31,5% en masa de cromo, 2,45% en masa de manganeso, y 2,0% en masa de bario.
- 45
- 50 Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción, y por tanto la relación de la conversión y la selectividad se calcularon a partir de la composición media de 3 horas.

5 Los resultados de los Ejemplos 8 y 9 y los Ejemplos Comparativos 7 a 11 se resumen en la Tabla 3. Para demostrar la diferencia en la forma, los resultados del Ejemplo 1 en el que se usó el precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo se describe también junto en la Tabla 3. Además, para clarificar la diferencia en rendimiento de los precursores del catalizador a base de cobre comunes, se describen los resultados de los Ejemplos Comparativos 7 a 11 en la Tabla 3.

Una variedad de abreviaciones y similares en la Tabla 3 tienen el mismo significado que en la Tabla 2.

Tabla 3

	Precursor del catalizador a base de cromo	Asuntos especiales del precursor del catalizador a base de cobre	Cantidad de carga (g)	Relación de conversión (%)	Selectividad en compuestos individuales (%)							
					7-OEL	ODL	OEA	OD	6-OEL	OL	OA	HB
Ejemplo 8	K	El precursor del catalizador a base de cobre obtenido por formación y después calcinación a 800°C del producto seco de la mezcla coprecipitada	26,9	80,1	81,0	9,1	5,2	1,9	1,2	1,4	0,2	-
Ejemplo 9	L	El precursor del catalizador a base de cobre obtenido por formación del precursor del catalizador A	26,9	94,6	82,0	8,5	4,6	1,2	1,5	1,9	0,2	-
Ejemplo 1	A	El precursor del catalizador a base de cobre en forma de polvo calcinado a 800°C	26,5	96,4	81,5	9,8	4,7	1,0	1,3	1,3	0,2	0,2
Ejemplo Comparativo 7	-	Relación atómica Cu/Fe/Al 1/1,00/1,85 No contiene silicato de calcio	31,4	95,1	75,3	10,9	6,2	1,8	1,9	2,2	0,4	1,3
Ejemplo Comparativo 8	-	Incluye 48,3% en masas de silicato de calcio. No contiene Fe y Al	31,2	82,9	75,6	13,3	5,0	1,4	1,7	1,7	0,3	1,1
Ejemplo Comparativo 9	-	Incluye 34% en masa de Alúmina. No contiene hierro	34,7	81,5	71,8	12,3	7,0	1,4	2,5	2,0	0,3	2,8
Ejemplo Comparativo 10	-	Catalizador de cobre Zinc	35,6	95,1	66,7	13,3	5,6	1,8	4,5	4,8	0,6	2,9
Ejemplo Comparativo 11	-	Catalizador de cobre cromo	40,0	73,4	63,3	14,0	3,8	1,5	4,4	5,6	0,4	7,0

Una diferencia entre los Ejemplos 8 y 9 y el Ejemplo 1 es si el precursor del catalizador a base de cobre se formó o tenía una forma de polvo, y se clarificó que los precursores de catalizador a base de cobre formados K y L mantuvieron una alta selectividad en 7-octenal logrado en el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo A.

- 5 El Ejemplo comparativo 7 muestra el resultado del uso de un precursor del catalizador a base de cobre común que contiene cobre, hierro, y aluminio, en el que la selectividad del 7-octenal es deficiente. El Ejemplo Comparativo 8 muestra el resultado del uso del precursor del catalizador a base de cobre formado por cobre y silicato de calcio, en el cual la selectividad del 7-octenal es deficiente.

- 10 De acuerdo con la comparación entre los Ejemplos 8 y 9 y los Ejemplos Comparativos 7 y 8, se puede decir que la alta selectividad del 7-octenal en los precursores del catalizador a base de cobre K y L no se podría lograr solo por el cambio de la relación atómica Cu/Fe/Al o solo por el uso de silicato de calcio, pero se podría lograr por el efecto sinérgico de la relación Cu/Fe/Al y silicato de calcio.

- 15 Además, generalmente, se conocen precursores de catalizadores a base de cobre tales como cobre alúmina, cobre zinc, y cobre cromo; Sin embargo, como se describe en los Ejemplos Comparativos 9 a 11, en el catalizador a base de cobre obtenido por reducción del precursor del catalizador a base de cobre descrito anteriormente, la selectividad del 7-octenal no es suficiente.

[Ejemplo 10] (Reacción de isomerización en presencia de gas hidrógeno y gas nitrógeno)

- 20 100 mL del precursor del catalizador a base de cobre L se cargó en un tubo de reacción recto vertical de acero inoxidable SUS316 del tipo circulación a presión atmosférica (diámetro interno: 22 mm, longitud: 1 m) que incluye un calentador eléctrico para controlar la temperatura de la capa exterior de catalizador, un termopar para medir la temperatura de la capa interior del catalizador, una abertura de suministro de gas en la parte superior, y una abertura de toma de muestra en la parte inferior.

- 25 En un estado en el que la temperatura de la capa de catalizador se mantuvo en un intervalo de 200 ± 5 , el aire circuló a 24 L/h durante 1 h. Después de eso, se paró el suministro de aire, y el gas nitrógeno circuló a 275,0 L/h durante 1 h para que la temperatura de la capa del catalizador se mantuviese en un intervalo de 200 ± 5 . Después de eso, la velocidad de flujo del gas hidrógeno aumento mientras la velocidad de flujo del gas nitrógeno disminuyó para que la temperatura de la capa de catalizador se mantuviese en un intervalo de 200 ± 5 , finalmente, la velocidad de flujo del gas hidrógeno se fijó en 12 L/h, y el precursor del catalizador a base de cobre A se redujo durante 1 hora.

- 30 Después del tratamiento de reducción, el suministro de gas hidrógeno se paró temporalmente, y una mezcla de gas de 0,3% en volumen de hidrógeno y 99,7% en volumen de nitrógeno y una mezcla líquida de 30,4% en masa de 7-octen-1-ol y 69,6% en masa de 2,7-octadien-1-ol se suministraron respectivamente a 101,8 L/h y 53,1 g/h para que la temperatura de la capa de catalizador se mantuviese en un intervalo de 200 ± 5 . La reacción se produjo a 0,145 MPa (G) durante 4 horas.

- 35 Durante 4 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción. La composición media de 4 horas fue 0,3% en masa de 2,7-octadien-1-ol, 79,6% en masa de 7-octenal, 0,1% en masa de 2,7-octadienal, 15,3% en masa de 7-octen-1-ol, 0,2% en masa de octadienos, 0,1% en masa de cis- o trans-6-octenal, 3,5% en masa de 1-octanal, 0,7% en masa de 1-octanol, y 0,2% en masa de otros compuestos de alto punto de ebullición.

[Ejemplo Comparativo 12]

- 40 Se llevó a cabo una evaluación usando la misma operación y el mismo método como en el Ejemplo 10 excepto por el hecho de que se usaron 100 mL de "E26L" fabricado por JGC Catalysts and Chemical Ltd. en vez de usar 100 mL del precursor del catalizador a base de cobre L.

- 45 Durante 4 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el rendimiento de la reacción. La composición media de 4 horas fue 0,3% en masa de 2,7-octadien-1-ol, 71,7% en masa de 7-octenal, 0,1% en masa de 2,7-octadienal, 18,5% en masa de 7-octen-1-ol, 1,0% en masa de octadienos, 0,1% en masa de cis- o trans-6-octenal, 2,9% en masa de 1-octanal, 0,7% en masa de 1-octanol, y 4,7% en masa de otros compuestos de alto punto de ebullición.

- 50 En base a los resultados de los Ejemplos Comparativos 7 a 11, se puede decir que, entre los catalizadores comunes a base de cobre, se prefiere "E26L" fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd. usado en el Ejemplo Comparativo 7. Sin embargo, como se ha clarificado a partir de la comparación entre el Ejemplo 10 y el Ejemplo Comparativo 12 en el que se usó "E26L", incluso en el caso en el que la reacción se produjo en la co-presencia de gas hidrogeno, el rendimiento de 7-octenal llegó a ser más alto cuando se usó el precursor del catalizador a base de cobre L.

Aplicabilidad Industrial

5 El 7-octenal obtenido usando el método de la presente invención es un compuesto que tiene un doble enlace terminal altamente reactivo y un grupo aldehído, y es útil como materia prima para una variedad de compuestos químicos industriales. Por ejemplo, cuando el 1,9-nonanodial se produce mediante la reacción de hidroformilación de 7-octenal, y además, se produce una reacción de aminación reductora, es posible producir 1,9-nonanodiamina que se usa como materia prima de un monómero macromolecular.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir 7-octenal,
 en donde un catalizador a base de cobre se obtiene por reducción de un precursor del catalizador a base de cobre descrito a continuación, y una reacción de isomerización de 2,7-octadien-1-ol se produce en una fase gaseosa usando una reacción de lecho fijo en presencia del catalizador a base de cobre obtenido,
 el precursor del catalizador a base de cobre: un precursor del catalizador a base de cobre obtenido por calcinación de una mezcla que contiene cobre, hierro, aluminio, y silicato de calcio en el que una relación atómica de hierro y aluminio a cobre $[(Fe+Al)/Cu]$ está en un intervalo de 1,71 a 2,5, una relación atómica de aluminio a hierro $[Al/Fe]$ está en un intervalo de 0,001 a 3,3, y el silicato de calcio está contenido en un intervalo de 15% en masa a 65% en masa a una temperatura en un intervalo de 500°C a 1.000 °C.
2. El método para producir 7-octenal de acuerdo con la reivindicación 1,
 en donde la mezcla usada en la producción del precursor del catalizador a base de cobre es un producto seco de una mezcla coprecipitada obtenida al mezclar un coprecipitado y silicato de calcio, obteniéndose el coprecipitado haciendo reaccionar una solución acuosa mixta que incluye una sal de cobre soluble en agua, una sal de hierro soluble en agua, y una sal de aluminio soluble en agua con una solución acuosa básica.
3. El método para producir 7-octenal de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,
 en donde, en el silicato de calcio usado en la producción del precursor del catalizador a base de cobre, una relación atómica de silicio a calcio $[Si/Ca]$ está en un intervalo de 0,5 a 6,5.
4. El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
 en donde la superficie específica BET de la mezcla usada en la producción del precursor del catalizador a base de cobre está en un intervalo de 50 m²/g a 250 m²/g.
5. El método para la producción de 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
 en donde el silicato de calcio usado en la producción del precursor del catalizador a base de cobre es un silicato de calcio sintético del tipo Gyrolite representado por $2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ (m y n, respectivamente, son números que satisfacen $1 < m < 2$ y $2 < n < 3$).
6. El método para la producción de 7-octenal de acuerdo con la reivindicación 5,
 en donde un volumen específico aparente mayor de silicato de calcio es 4 mL/g o más.
7. El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
 en donde una temperatura de la reacción de isomerización está en un intervalo de 150°C a 250°C.
8. El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
 en donde la reacción de isomerización se produce en presencia de un gas inerte.
9. El método para producir 7-octenal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
 en donde la reacción de isomerización se produce en presencia de gas hidrógeno y un gas inerte.