

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 112**

51 Int. Cl.:

B01J 23/78	(2006.01)	B01J 37/18	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)	B01J 23/89	(2006.01)
B01J 37/03	(2006.01)		
B01J 37/04	(2006.01)		
B01J 37/08	(2006.01)		
B01J 37/16	(2006.01)		
C07C 29/145	(2006.01)		
C07C 29/17	(2006.01)		
C07C 31/125	(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/JP2013/073378**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14034879**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2013 E 13832745 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2893976**

54 Título: **Precursor de catalizador a base de cobre, método para su fabricación y método de hidrogenación**

30 Prioridad:

03.09.2012 JP 2012193533

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2019

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (50.0%)
1621, Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP y
SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

TSUJI, TOMOAKI;
TABATA, KEIICHI;
SUGAYA, TOSHIHIRO y
NAKASHIMA, AKIO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 725 112 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

Precursor de catalizador a base de cobre, método para su fabricación y método de hidrogenación

La presente invención se refiere a un precursor de catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado y un método para producirlo. Más en detalle, la presente invención se refiere a un precursor de catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro, aluminio y similares. Además, la presente invención se refiere también a un catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, obtenido mediante la reducción del precursor de catalizador a base de cobre, y el uso del catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado.

Como un método para obtener un compuesto aldehído isomerizando una parte de alcohol β,γ -insaturado, por ejemplo, se conoce una reacción de isomerización de 7-octenal a partir de 2,7-octadieno-1-ol. Se ha divulgado que, en la reacción de isomerización, el uso de un precursor de catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro y aluminio hace posible la producción selectiva de sustancias diana (referencia a las PTL 1 a 3).

Como un método para producir el precursor de catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro y aluminio, se conoce un método en el que 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 con una solución acuosa básica como un precipitante se hacen reaccionar conjuntamente con el fin de obtener un coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio. El coprecipitado se filtra, seguidamente se lava con agua, se seca y se calcina (referencia a las PTL 4 y 5).

Cuando el coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio es calcinado a una temperatura en un intervalo de 600 °C a 1000 °C, se forma una estructura de espinela. Es conocido que la relación atómica entre cobre, hierro y aluminio en el coprecipitado es un factor que altera la dispersabilidad y similares del cobre en la estructura de espinela y, además, altera la actividad y la selectividad del catalizador a base de cobre (referencia a las PTL 4 a 8).

Es conocido también que, en el caso de que un precursor de catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro y aluminio que es obtenido coprecipitando un compuesto de cobre, un compuesto de hierro y un compuesto de aluminio sobre la superficie de un soporte, y calcinando el coprecipitado a 750 °C se use en una reacción de hidrogenación, la actividad y la selectividad del catalizador a base de cobre se alteran dependiendo del tipo de soporte (PTL 9). Es decir, es conocido que la relación atómica entre cobre, hierro y aluminio en el coprecipitado, el tipo y el contenido del soporte incluido en el coprecipitado y la temperatura de calcinación para convertir el coprecipitado en el precursor de catalizador a base de cobre alteran la actividad y selectividad del catalizador a base de cobre.

Cuando el coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio se seca a una temperatura en un intervalo de 100 °C a 150 °C y seguidamente se calcina a una temperatura en un intervalo de 600 °C a 1000 °C, se puede obtener precursor de catalizador a base de cobre. Además, cuando el precursor de catalizador a base de cobre es reducido con hidrógeno, el precursor resulta activado y seguidamente puede ser usado en reacciones deseadas como un catalizador a base de cobre. Alternativamente, es posible también triturar el precursor después de la calcinación, activar el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido a través de una reducción con hidrógeno y usar el polvo en reacciones como un catalizador a base de cobre en forma de polvo. Cuando es posible también usar el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo formado a través de compresión, extrusión o similar en la medida deseada, es posible también usar el coprecipitado seco que se forma a través de compresión, extrusión o similares y seguidamente es calcinado (referencia a las PLT 5, 12 y similares).

Es conocido que el precursor de catalizador a base de cobre que contiene cobre, hierro y aluminio puede ser usado en una diversidad de reacciones de hidrogenación, como la hidrogenación a partir de un compuesto de éster alifático hasta un alcohol superior (referencia a las PLT 4 a 12).

Bibliografía 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

[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

[PTL 11] JP-A-9-276699

[PTL 12] JP-A-6-226100

5 Los presentes inventores prepararon un catalizador a base de cobre a través de la reducción con hidrógeno de un precursor de catalizador a base de cobre obtenido añadiendo γ -alúmina como un soporte, que es descrito como preferido en la PLT 11, hasta un coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio, lavar la mezcla, secar el coprecipitado obtenido a 120 °C y seguidamente calcinar el coprecipitado a una temperatura arbitraria en un intervalo de 120 °C a 800 °C. Como consecuencia de usar del catalizador a base de cobre en una reacción de isomerización de 2,7-octadieno-1-ol a 7-octenal, se encontró que, aunque la relación de conversión mejoró a medida que aumentaba la temperatura de calcinación, la relación de conversión era todavía baja e insatisfactoria y, además, la selectividad era también baja. En la reacción de isomerización de 2,7-octadieno-1-ol a 7-octenal, particularmente, es difícil separar la sustancia diana de 7-octenal y un subproducto de 2,7-octadienal. Como consecuencia, ha habido una intención ansiosa por el desarrollo de un catalizador a base de cobre capaz de obtener una elevada relación de conversión y aumentar la selectividad de 7-octenal, incluso mediante una cantidad ligera. Además, se puede decir que el catalizador a base de cobre es útil también como catalizador de hidrogenación capaz de hidrogenar un enlace doble carbono-carbono o un enlace doble carbono-oxígeno y, particularmente, puede ser obtenido 1-octanol que es útil como plastificante de resina usando la reacción de hidrogenación de 7-octenal.

20 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un precursor de catalizador a base de cobre capaz de conseguir una relación de conversión elevada y una selectividad elevada en la reacción de isomerización de una parte de alcohol β,γ -insaturado y un método para producirlo.

25 Como consecuencia 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 añadiendo silicato de calcio a un coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio, en el que cobre, hierro y aluminio tienen una relación de una proporción atómica específica, filtrando el coprecipitado obtenido, y calcinando seguidamente el coprecipitado a una temperatura en un intervalo de 500 °C a 1000 °C, por ejemplo 800 °C, mejora la conversión y la selectividad de 7-octenal en la reacción de isomerización de 2,7-octadieno-1-ol a 7-octenal. Se encontró que este progreso no puede ser conseguido solo mediante la optimización de la relación atómica entre cobre, hierro y aluminio o la temperatura de calcinación o solamente usando silicato de calcio, sino que se puede conseguir combinando las opciones de la relación atómica o la temperatura de calcinación y el uso de silicato de calcio. Además, se encontró que el catalizador a base de cobre puede ser usado también en la reacción de hidrogenación de 1-octanol a partir de 7-octenal.

35 Además, se encontró que, según el método de producción, no se observa una disminución en la velocidad de filtración durante la filtración de una mezcla coprecipitada, que se describe en las PTL 6 a 8, y el método de producción es un método de producción fácil a escala industrial.

La presente invención se ha completado sobre la base de los descubrimientos que anteceden.

Es decir, la presente invención se refiere a lo que sigue en los apartados [1] a [11].

40 [1] Un precursor de catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, obtenido calcinando una mezcla que contiene cobre, hierro, aluminio y silicato de calcio en la que la relación atómica de hierro y aluminio respecto a cobre $[(\text{Fe}+\text{Al})/\text{Cu}]$ está en un intervalo de 1,71 a 2,5, la relación atómica de aluminio respecto a hierro $[\text{Al}/\text{Fe}]$ está en un intervalo de 0,001 a 3,3 y el silicato de calcio está contenido de un intervalo de 15% en peso al 65% en peso a una temperatura en un intervalo de 500 °C a 1000 °C, en que la mezcla es un producto seco de una mezcla coprecipitada obtenida mezclando un coprecipitado y silicato de calcio, coprecipitado que es obtenido 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 y en que el producto seco es calcinado en una atmósfera de aire.

[2] El precursor de catalizador a base de cobre según el apartado [1], en el que, en el silicato de calcio, la relación atómica de silicio a calcio $[\text{Si}/\text{Ca}]$ está en un intervalo de 0,5 a 6,5.

50 [3] El precursor de catalizador a base de cobre según los apartados [1] o [2], en que el área superficial específica BET de la mezcla está en un intervalo de 50 m²/g a 250 m²/g.

[4] El precursor de catalizador a base de cobre según uno cualquiera de los apartados [1] a [3], en que el silicato de calcio es un silicato de calcio sintético de tipo girolita 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 la relación $1 < m < 2$ y $2 < n < 3$).

[5] El precursor de catalizador a base de cobre según el apartado [4], en el que el volumen específico aparente del

silicato de calcio es de 4 ml/g o más.

[6] Un catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, obtenido reduciendo el precursor de catalizador a base de cobre según uno cualquiera de los apartados [1] a [5].

5 [7] Un método para producir un precursor de catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado que contiene cobre, hierro, aluminio y silicato de calcio en que la relación atómica de hierro y aluminio respecto a cobre $[(\text{Fe}+\text{Al})/\text{Cu}]$ está en un intervalo de 1,71 a 2,5, la relación atómica de aluminio respecto a hierro $[\text{Al}/\text{Fe}]$ está en un intervalo de 0,001 a 3,3, y el silicato de calcio está contenido en un intervalo de 15% en peso a 65% en peso, que incluye:

10 primera etapa: una etapa para generar un coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio 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;

segunda etapa: una etapa para obtener una mezcla coprecipitada añadiendo silicato de calcio a una suspensión que incluye el coprecipitado obtenido en la primera etapa puesto en suspensión en agua y mezclar los componentes conjuntamente;

15 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 seguidamente secando la mezcla coprecipitada; y

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 1000 °C en una atmósfera de aire.

20 [8] El método para producir el precursor de catalizador a base de cobre según el apartado [7], en el que, en la primera etapa, la temperatura de reacción está en un intervalo de 5 °C a 150 °C, y el pH de la solución acuosa está en un intervalo de 6,0 a 13,5, y en la segunda etapa, la temperatura de la suspensión a la que se añade silicato de calcio está en un intervalo de 5 °C a 100 °C y el pH de la suspensión está en un intervalo de 7 a 9.

25 [9] El método para producir el precursor de catalizador a base de cobre según los apartados [7] u [8], en el que, en la primera etapa, la sal de cobre soluble en agua es sulfato de cobre (II), la sal de hierro soluble en agua es sulfato de hierro (I) y la sal de aluminio soluble en agua es sulfato de aluminio.

[10] El método para producir el precursor de catalizador a base de cobre según cualquiera de los apartados [7] a [9], en el que la temperatura de calcinación en la cuarta etapa está en un intervalo de 600 °C a 900 °C.

30 [11] Uso del catalizador a base de cobre según el apartado [6] para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado.

35 El catalizador a base de cobre obtenido reduciendo con hidrógeno el precursor del catalizador a base de cobre de la presente invención es capaz de conseguir una elevada relación de conversión y una elevada selectividad en la isomerización de una parte de alcohol β,γ -insaturado. Además, el catalizador a base de cobre obtenido a partir del precursor de catalizador a base de cobre puede ser usado también para la hidrogenación de un enlace doble carbono-carbono, un enlace doble carbono-oxígeno y similares.

Además, según el método de producción de la presente invención, es posible el precursor de catalizador a base de cobre de una manera fácilmente industrial.

Precursor de catalizador a base de cobre

40 La presente invención es un precursor de catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, obtenido calcinando una mezcla que contiene cobre, hierro, aluminio y silicato de calcio en que la relación atómica de hierro y aluminio respecto a cobre $(\text{Fe}+\text{Al})/\text{Cu}$ está en un intervalo de 1,71 a 2,5, la relación atómica de aluminio respecto a hierro $[\text{Al}/\text{Fe}]$ está en un intervalo de 0,001 a 3,3 y el silicato de calcio está contenido en un intervalo de 15% en peso a 65% en peso a una temperatura en un intervalo de 500 °C a 1000 °C, en que la mezcla es un producto seco de mezcla coprecipitada obtenida mezclando un coprecipitado y silicato de calcio, coprecipitado que es obtenido 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 y en que el producto seco es calcinado en una atmósfera de aire.

50 En el caso de que la relación atómica de hierro y aluminio respecto a cobre sea que 1,71, los diámetros de los cristales de cobre en el catalizador a base de cobre aumentan y se provoca una disminución en la actividad catalítica por unidad de peso de cobre, una disminución en la selectividad en la sustancia diana provocada por el gran diámetro de los cristales metálicos y una disminución de la actividad catalítica a lo largo del tiempo debido al crecimiento de cristales de cobre metálicos. Por otra parte, en el caso de que la relación atómica de hierro y aluminio respecto a cobre sobrepase 2.5, el contenido de cobre incluido por unidad de peso del catalizador a base de cobre

disminuye y, por tanto, no se puede conseguir una actividad deseada del catalizador. Al mismo tiempo, en el caso de que la relación atómica de aluminio respecto a hierro sobrepase 3,3, la relación de conversión y la selectividad son disminuidas en la reacción de isomerización de un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado a un compuesto de aldehído.

- 5 Desde el punto de vista anteriormente descrito, la relación $[(\text{Fe}+\text{Al})/\text{Cu}]$ está preferentemente en un intervalo de 1,80 a 2,50, más preferentemente en un intervalo de 1,90 a 2,5, todavía más preferentemente en un intervalo de 1,90 a 2,4 y, particularmente, de forma preferida en un intervalo de 2,1 a 2,21. Además, desde el punto de vista anteriormente descrito, la relación $[\text{Al}/\text{Fe}]$ está preferentemente en un intervalo de 0,001 a 3,2, más preferentemente en un intervalo de 0,001 a 3,0, todavía más preferentemente en un intervalo de 0,005 a 2,9 y, particularmente, de forma preferida en un intervalo de 0,20 a 0,45.

Se describirá seguidamente un método para producir el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención.

Como un método para producir la mezcla, se pueden usar los siguientes métodos.

- 15 (a) Un método en el que un coprecipitado obtenido 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 se mezcla con silicato de calcio. Es preferido un método en el que una suspensión que incluye el coprecipitado suspendido en agua y silicato de calcio se mezclan conjuntamente.

- 20 (b) Un método en el que se genera un 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, el coprecipitado separado se seca, se añade silicato de calcio al coprecipitado y el silicato de calcio y el coprecipitado se mezclan conjuntamente en fases sólidas.

- 25 (c) Un método en el que se genera un coprecipitado haciendo reaccionar una solución acuosa mixta que incluye uno o dos seleccionados entre 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, óxidos o hidróxidos de metales seleccionados entre cobre, hierro y aluminio (los metales se seleccionan de forma que estén presentes tres metales de cobre, hierro y aluminio en la mezcla), y el silicato de calcio se mezclan conjuntamente y la mezcla se aísla y se seca.

(d) Un método en el que óxidos o hidróxidos de metales de cobre, hierro y aluminio y silicato de calcio se mezclan conjuntamente en fases sólidas o fases líquidas.

- 30 En cualquiera de los métodos, otros componentes pueden ser adicionalmente mezclados y se pueden incluir otros metales distintos de cobre, hierro y aluminio en la mezcla.

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

- 35 Desde el punto de vista de la mezcla uniforme de cobre, hierro y aluminio y la productividad, se emplea preferentemente el método (a). Como el cobre, hierro y aluminio se mezclan más uniformemente de forma conjunta, es posible conseguir la selectividad y actividad deseadas del catalizador a base de cobre con un carácter reproducible favorable.

- 40 Según la presente invención, se produce un precursor de catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado que contiene cobre, hierro, aluminio y silicato de calcio en el que la relación atómica de hierro y aluminio respecto a cobre $[(\text{Fe}+\text{Al})/\text{Cu}]$ está en un intervalo de 1,71 a 2,5, la relación atómica de aluminio respecto a hierro $[\text{Al}/\text{Fe}]$ está en un intervalo de 0,001 a 3,3 y el silicato de calcio está contenido en un intervalo de 15% en peso a 65% en peso, usando un método de producción que incluye los etapas primera a cuarta del método descrito a continuación.

- 45 Primera etapa: una etapa para generar un coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio 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.

Segunda etapa: una etapa para obtener una mezcla coprecipitada añadiendo silicato de calcio a una suspensión que incluye el coprecipitado obtenido en la primera etapa puesto en suspensión en agua y mezclando conjuntamente los componentes.

- 50 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 seguidamente 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 1000 °C en una atmósfera de aire.

Se describirán secuencialmente en detalle las respectivas etapas.

Primera etapa

5 La primera etapa es una etapa para generar un coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio 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.

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

10 En el coprecipitado, la relación $[(\text{Fe}+\text{Al})/\text{Cu}]$ está preferentemente en un intervalo de 1,80 a 2,50, más preferentemente en un intervalo de 1,90 a 2,5, todavía más preferentemente en un intervalo de 1,90 a 2,4 y, de forma particularmente preferida, en un intervalo de 2,1 a 2,21. Además, la relación $[\text{Al}/\text{Fe}]$ está preferentemente en un intervalo de 0,001 a 3,2, más preferentemente en un intervalo de 0,001 a 3,0, todavía más preferentemente en un intervalo de 0,005 a 2,9 y, de forma particularmente preferida, en un intervalo de 0,20 a 0,45.

15 Al mismo tiempo, en lo que se refiere a las relaciones $[(\text{Fe}+\text{Al})/\text{Cu}]$ y $[\text{Al}/\text{Fe}]$, es posible combinar arbitrariamente los intervalos anteriormente descritos.

20 Ejemplos de la sal de cobre soluble en agua incluyen hidrosulfato, hidrógeno-sulfato, nitrato, carbonatos, hidrógeno-carbonatos, sales de ácidos orgánicos, cloruros y similares de cobre. Ejemplos más específicos de las mismas incluyen sulfato de cobre (II), nitrato de cobre (II), cloruro de cobre (II) y similares. La sal de cobre soluble en agua puede ser usada aislada o se pueden usar conjuntamente o dos o más sales de cobre solubles en agua. Desde el punto de vista de la facilidad de adquisición y el precio, se prefiere sulfato de cobre (II).

25 Ejemplos de la sal de hierro soluble en agua incluyen hidrógeno-sulfato, nitrato, carbonatos, hidrógeno-carbonatos, sales de ácidos orgánicos, cloruros y similares de hierro. Ejemplos más específicos de las mismas incluyen sulfato de hierro (I), nitrato de hierro (I), cloruro de hierro (I) y similares. La sal de hierro soluble en agua puede ser usada de forma aislada o se pueden usar conjuntamente dos o más sales de hierro solubles en agua. Desde el punto de vista de la facilidad de adquisición y el precio, se prefiere el sulfato de hierro (I).

30 Ejemplos de la sal de aluminio soluble en agua incluyen acetato, nitrato, hidrosulfato y similares de aluminio. Ejemplos más específicos de las mismas incluyen aluminato de sodio, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y similares. La sal de aluminio soluble en agua puede ser usada aisladamente o se pueden usar conjuntamente dos o más sales de aluminio solubles en agua. Desde el punto de vista de la facilidad de adquisición 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 forme un complejo con el metal o puede ser un hidrato.

35 Desde el punto de vista de la producción del 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 lo que sigue, en algunos casos, se citarán colectivamente como sales metálicas) incluye preferentemente nada de materia insoluble y, es preferido preparar una solución uniforme a través de filtración si es necesario.

40 No hay limitación particular en lo que respecta a la concentración de la solución acuosa de las sales metálicas, pero la concentración de las sales metálicas está preferentemente en un intervalo de 5% en peso a 35% en peso y, más preferentemente, en un intervalo de 10 % en peso a 25% en peso. Cuando la concentración es de 35% en peso o menos, es difícil que un coprecipitado heterogéneo sea generado durante la reacción con la solución acuosa básica. Por otra parte, cuando la concentración es de 5% en peso o más, la eficiencia volumétrica es suficiente y se puede reducir el coste de producción del precursor de catalizador a base de cobre.

45 En el caso de que las sales metálicas contengan un ácido libre, las concentraciones del ácido libre incluidas en las respectivas sales metálicas están todas preferentemente en un intervalo de 0,05% en peso a 20% en peso y, más preferentemente, en un intervalo de 0,1 % en peso a 10% en peso. En el caso de las sales metálicas contengan 0,05% en peso o más del ácido libre, no es necesario purificar las sales metálicas por medio de cristalización con el fin de separar el ácido libre y se puede reducir el coste de producción de las sales metálicas. Además, en el caso de que la concentración del ácido libre es de 20% en peso o menos, no es necesario una sustancia básica para neutralizar el ácido libre y no hay que preocuparse por que el progreso del catalizador se degrade por la interfusión de sales neutras producidas a partir del ácido libre y la sustancia básica en el coprecipitado.

55 Ejemplos de la sustancia básica para preparar la solución acuosa básica incluyen hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinotérreos, hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos, hidrógeno-carbonatos de metales alcalinotérreos y similares. Ejemplos más específicos de las mismas incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de

sodio, hidrógeno-carbonato de sodio y similares. Como sustancia básica, además, se puede usar también una base inorgánica como amoníaco o una base orgánica como urea o carbonato de amonio.

La sustancia básica puede ser usada individualmente, o se pueden usar conjuntamente dos o más sustancias básicas. Desde el punto de vista de la facilidad de adquisición y el precio, se prefiere el hidróxido de sodio.

- 5 La temperatura de reacción está preferentemente en un intervalo de 5 °C a 150 °C y, más preferentemente, en un intervalo de 60 °C a 100 °C. Cuando la temperatura de la reacción es de 5 °C o más, el tiempo necesario para neutralizar el ácido libre se acorta y no hay que preocuparse porque el progreso del catalizador se degrade por la interfusión de sales de metales alcalinos de ácidos y similares en el coprecipitado. Además, cuando la temperatura de reacción es de 150 °C o menos, ya no es necesario un recipiente resistente a la presión o similar, lo que es económicamente preferido.

- 10 Ejemplos de un procedimiento 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 incluyen (1) un método en el que se añade una diversidad de soluciones acuosas de sales metálicas a la solución acuosa básica, (2) un método en el que la solución acuosa básica es añadida a una diversidad 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).

- 15 El pH en el sistema de reacción está preferentemente en un intervalo de 6,0 a 13,5 y, más preferentemente, en un intervalo de 7,0 a 9,0. Cuando el pH dentro del sistema de reacción es 6,0 o más, no hay casos en los que la homogeneidad del coprecipitado esté obstaculizada por la redisolución del componente de cobre, y el progreso del catalizador no se degrada. Además, cuando el pH es de 13,5 o menos, no hay casos en los que las sales neutras generadas a partir de la sustancia básica tengan interfusión en el coprecipitado, y no hay que preocupar porque el progreso del catalizador se degrade.

- 20 Cuando el coprecipitado que tiene proporciones atómicas de Cu/Fe/Al deseadas, es decir, se producen las relaciones $[Fe+Al]/Cu$ deseada y $[Al/Fe]$ deseada, es preferido preparar por adelantado una solución acuosa mixta obtenida mezclando (de forma preferida mezclando uniformemente) la sal de cobre soluble en agua, la sal de hierro soluble en agua y la sal de aluminio soluble en agua de forma que se obtengan las relaciones atómicas de metales 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 conjuntamente y seguidamente se hacen reaccionar conjuntamente la sal de cobre, la sal de hierro y la solución acuosa básica, hay casos en los que se acumulan hidróxido de cobre y hidróxido de hierro usando hidróxido de aluminio como núcleo y, por tanto, se puede obtener un coprecipitado heterogéneo. En el caso de que el coprecipitado heterogéneo se calcine, se constituye una estructura de espinela de cobre y hierro y, por tanto, no se puede lograr el progreso deseado del catalizador.

- 25 Se añade preferentemente la solución acuosa mixta preparada de la manera anteriormente descrita, es decir, se añade suavemente gota a gota a la solución acuosa básica. El tiempo de adición gota a gota está preferentemente en un intervalo de 30 minutos a 360 minutos y, más preferentemente, en un intervalo de 60 minutos a 240 minutos. Cuando el tiempo de adición gota a gota es de 30 minutos o más, la solución acuosa mixta es suficientemente agitada y mezclada con la solución acuosa básica y, por tanto, no hay casos en que el control de la temperatura resulte difícil debido al calor de reacción y no se genera fácilmente un coprecipitado heterogéneo. Además, cuando el tiempo de adición gota a gota es de 360 minutos o menos, la eficacia volumétrica es suficiente y puede ser reducido el coste de producción del precursor de catalizador a base de cobre.

- 30 No hay limitación particular en lo que respecta al estado dentro del sistema de reacción; sin embargo, generalmente, se prefiere un estado en el que no sedimente un coprecipitado que esté siendo generado y se disperse en el sistema. En un estado en el que el coprecipitado no sedimenta, no se genera un coprecipitado heterogéneo y, por tanto, mejora el progreso del catalizador a base de cobre.

- 35 Además, es normal permitir un tiempo de envejecimiento hasta que la reacción se complete después de que se añada la solución acuosa mixta gota a gota a la solución acuosa básica, lo que es preferido. Generalmente, el tiempo de envejecimiento está preferentemente en un intervalo de 1 hora a 10 horas. Al mismo tiempo, el cambio de pH de una suspensión del coprecipitado durante el envejecimiento es preferentemente de menos de 0,3 por hora.

- 40 Aunque es posible también obtener la mezcla coprecipitada añadiendo directamente silicato de calcio a la suspensión, que incluye el coprecipitado obtenido de la manera anteriormente descrita y seguidamente filtrando la mezcla, desde el punto de vista de evitar la interfusión de sales neutras en el coprecipitado, es preferido lavar el coprecipitado y seguidamente proceder a la segunda etapa descrita con posterioridad. Más específicamente, es preferido obtener el coprecipitado después de repetir una operación en la que la suspensión que incluye el coprecipitado se deja en reposo a una temperatura preferentemente en un intervalo de 5 °C a 100 °C, más preferentemente en un intervalo de 10 °C a 80 °C y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 30 °C a 70 °C, la materia sobrenadante se separa usando un método de decantación y seguidamente se añade agua de intercambio iónico hasta que el pH de la materia sobrenadante cae hasta 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 puesto en suspensión en agua y mezclando conjuntamente los componentes.

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

10 La temperatura a la que se mezclan conjuntamente la suspensión y el silicato de calcio está preferentemente en un intervalo de 5 °C a 100 °C, más preferentemente en un intervalo de 10 °C a 80 °C y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 30 °C a 70 °C. Además, la suspensión y el silicato de calcio se mezclan preferentemente en un estado en el que la suspensión y el silicato de calcio son agitados de forma que no sedimente y se acumule el coprecipitado.

15 En el silicato de calcio que está siendo añadido, la relación atómica de silicio respecto a calcio [Si/Ca] está preferentemente en un intervalo de 0,5 a 6,5, más preferentemente en un intervalo de 1,6 a 4,0 y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 2,3 a 3,7. Al mismo tiempo, se añade una cantidad de silicato de calcio de forma que el contenido de silicato de calcio incluido en el producto deseado de la mezcla obtenida en la tercera etapa descrita con posterioridad se sitúe en un intervalo de 15% en peso a 65% en peso (preferentemente, en un intervalo de 20% en peso a 55% en peso). Cuando el contenido es de 15% en peso o más, la velocidad de filtración de la mezcla coprecipitada constituida por el coprecipitado y el silicato de calcio es suficientemente elevada. Además, cuando el contenido es de 65% en peso o menos, es posible mantener el contenido de cobre en el catalizador a base de cobre a un nivel elevado y no hay que preocuparse de que se degrade la actividad catalítica.

20 Ejemplos de silicato de calcio usado en la presente invención incluyen xonotita, tobermorita, girolita, foshagita, hillebrandita y similares y el silicato de calcio puede ser usado en una forma constituida por una o más de las mismas. Desde el punto de vista de facilitar la calidad de la estabilización del precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención, se prefiere un producto sintético químico.

25 Desde el punto de vista de un aumento de la velocidad de filtración, la mejora de la conformabilidad del catalizador y un aumento de la resistencia dinámica de un catalizador en formación, particularmente, se usa preferentemente un silicato de calcio sintético perteneciente al tipo girolita y se usa más preferentemente un silicato de calcio sintético en forma de pétalo perteneciente a los silicatos de calcio de tipo girolita.

30 Un método para producir el silicato de calcio en forma de pétalo se describe en el documento JP-B-60-29643. Es decir, el silicato de calcio en forma de pétalo 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) conjuntamente a una temperatura en un intervalo de 150 °C a 250 °C bajo condiciones en las que el contenido de solvente se sitúa en un intervalo de 5 partes en peso a 100 partes en peso del silicato de calcio obtenido. En el silicato de calcio en forma de pétalo que puede ser obtenido de la manera anteriormente descrita, la relación atómica [Si/Ca] está generalmente en un intervalo de 1,6 a 6,5, el volumen específico aparente es de 4 ml/g o más, la cantidad de absorción de aceite es de 2,0 ml/g o más y el índice de refracción está en un intervalo de 1,46 a 1,54.

35 Más en detalle, por ejemplo, una solución acuosa de silicato de sodio y una solución acuosa de cloruro de calcio se mezclan conjuntamente a temperatura ambiente a presión atmosférica, de forma 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 conjuntamente a 200 °C durante 5 horas, seguidamente el reactante se filtra, se lava con agua y se seca, con lo que se puede obtener silicato de calcio en forma de pétalo representado por la fórmula $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,20\text{SiO}_2 \cdot 2,30\text{-}2,60\text{H}_2\text{O}$.

40 Como el silicato de calcio en forma de pétalo, por ejemplo, está disponible en el comercio "FLORITE" fabricado por la entidad Tomita Pharmaceutical Co., Ltd. El silicato de calcio en forma de pétalo está representado generalmente por la fórmula $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (m y n, respectivamente, son números que satisfacen las relaciones $1 < m < 2$ y $2 < n < 3$). La forma del silicato de calcio en forma de pétalo puede ser confirmada a través de una observación en microscopio electrónico y, generalmente, la forma y el grosor de la forma de pétalo se pueden confirmar a través de la observación en microscopio electrónico a un aumento en un intervalo de 3000 veces a 10.000 veces. Particularmente, desde el punto de vista de un aumento de la velocidad de producción del precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención, la mejora de la conformabilidad y un aumento de la resistencia dinámica de un precursor de catalizador en formación, un 5% en peso o más del silicato de calcio que está siendo usado es el silicato de calcio en forma de pétalo.

55 Como el tamaño, forma y similares del pétalo incluido en el silicato de calcio en forma de pétalo difieren algo dependiendo de los tipos de materias primas usadas para la producción de silicato de calcio, la relación de mezcla de las materias primas y las condiciones de producción, el tamaño, forma y similares no pueden estar

ordinariamente limitadas; sin embargo, en general, la mayoría de los pétalos tienen una forma redonda, una forma oval o similar que tiene un diámetro longitudinal medio en un intervalo de 0,1 μm a 30 μm y un grosor 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] de menos de 1,6 no tiene una forma de pétalo y tiene una forma de cristal de tipo tobermorita o xonotita. Por otra parte, en el silicato de calcio que tiene una relación atómica [Si/Ca] de más de 6,5, tanto el volumen específico aparente como la cantidad de absorción de aceite resultan pequeños, y no se observa crecimiento de silicato de calcio en forma de pétalos. Generalmente, un silicato de calcio que tiene una relación atómica [Si/Ca] de 4,0 o menos es el más ampliamente empleado, que es el mismo de la presente invención.

10 Tercera etapa

La tercera 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 seguidamente secando la mezcla coprecipitada.

15 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 la facilidad de funcionamiento, se aplica preferentemente el método de filtración.

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

20 Se puede usar cualesquiera métodos de secado en la medida en que el agua pueda ser separada y, generalmente, la mezcla coprecipitada se seca preferentemente a 100 °C o más a la presión atmosférica.

En el caso de que se desee prolongar la vida de servicio del catalizador a base de cobre, es posible usar medios para añadir sales inorgánicas de metales como zinc, magnesio, bario, sodio y potasio al precursor del catalizador basado cobre. Generalmente, la relación atómica de los metales respecto a cobre [metales/Cu] está preferentemente en un intervalo de 0,1 a 3,0. Cuando la relación atómica es de 0,1 o más, se pueden desarrollar efectos deseados, como la prolongación de la vida de servicio del catalizador a base de cobre. Cuando la relación atómica es de 3,0 o menos, no hay casos en los que se degrade la durabilidad del catalizador a base de cobre.

30 Por ejemplo, en el caso de que se añada al menos uno seleccionado entre magnesio y zinc, hay un método en el que se añade la solución acuosa de su hidrosulfato a la solución acuosa de las sales de ácidos metálicos de la primera etapa, obteniéndose así un coprecipitado. Además, en el caso de que se añada al menos uno seleccionado entre bario, sodio y potasio, hay un método en el que la solución acuosa de su hidróxido es aplicada a la mezcla coprecipitada separada en la segunda etapa y seguidamente se seca.

35 El producto seco de la mezcla coprecipitada obtenido de la manera anteriormente descrita tiene un área de superficie específica BET, que es el área de superficie específica de adsorción de nitrógeno medida según "Determination Of the Specific Surface Area Of Powders (Solids) By Gas Adsorption Methods" descrito en el documento JIS Z8830:2001, preferentemente en un intervalo de 50 m^2/g a 250 m^2/g , más preferentemente en un intervalo de 100 m^2/g a 200 m^2/g y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 125 m^2/g a 175 m^2/g . Cuando el área de superficie específica BET es de 50 m^2/g o más, un aumento en el volumen de poros del a base de cobre mejora la actividad catalítica. Cuando el área superficial específica de BET es de 250 m^2/g o menos, el coprecipitado y el silicato de calcio resultan uniformemente mezclados de forma conjunta y mejora la selectividad en una reacción de hidrogenación o una reacción de isomerización.

40 La determinación de las relaciones atómicas de cobre, hierro y aluminio y la determinación del contenido de silicato de calcio en la mezcla, que incluye cobre, hierro, aluminio y silicato de calcio, que es usada en la producción del precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención, son las determinaciones de producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida en la tercera etapa y son valores basados en los resultados de análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos medidos según "General Rules for X-ray Fluorescence Analysis" descrito en el documento JIS K 0119:2008.

45 Las relaciones atómicas de cobre, hierro y aluminio son contabilizadas a partir de las respectivas relaciones de contenido de óxido de cobre (II) (CuO), óxido de hierro (II) (Fe_2O_3) y óxido de aluminio (Al_2O_3) determinadas según el presente método. La suma de las relaciones de contenidos de óxido de calcio (CaO) y dióxido de silicio (SiO_2) determinadas según el presente método se usa como la relación de 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 a una temperatura en un intervalo de 500 °C a 1000 °C.

55 Cuando el producto seco se calcina y, si es necesario, se tritura, se obtiene el precursor de catalizador a base de cobre. En esta etapa, el precursor de catalizador a base de cobre tiene una forma de polvo y, por lo tanto, hay casos

en que el precursor de catalizador a base de cobre se denominará precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo.

5 El precursor de catalizador a base de cobre formado (en lo que sigue, denominado precursor de catalizador a base de cobre formado), que es fácilmente usado en una reacción en lecho fijo, puede ser obtenido formando y seguidamente calcinando el producto seco de la mezcla coprecipitada o fundiendo del precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo.

10 La temperatura de calcinación está en un intervalo de 500 °C a 1000 °C. En el caso de que la temperatura de calcinación sea inferior a 500 °C, la estructura de espinela no se forma suficientemente y, por tanto, la actividad catalítica por peso unitario de cobre es baja y la actividad catalítica se degrada significativamente a lo largo del tiempo. Por otra parte, en el caso de que la temperatura de calcinación sobrepase los 1000 °C, el volumen de los poros disminuye debido a la fusión y fijación, la actividad catalítica se degrada, por tanto, el precursor del catalizador a base de cobre se fija a una caldera de calcinación y el progreso del precursor de catalizador a base de cobre disminuye. Desde el mismo punto de vista, la temperatura de calcinación está más preferentemente en un intervalo de 600 °C a 900 °C y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 700 °C a 900 °C.

15 El producto seco es calcinado en una atmósfera de aire. En el caso de que el producto seco se calcine en una atmósfera de hidrógeno, hay casos en los que el progreso del catalizador se degrada debido al crecimiento de cristales (también denominado sinterización) del metal de cobre y, por tanto, se requiere precaución.

20 La presión del gas durante la calcinación se debe seleccionar a partir de la presión atmosférica o superior. Desde el punto de vista de la conversión 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 preferentemente a presión atmosférica. El tiempo de calcinación no está particularmente limitado; sin embargo, en general, está preferentemente en un intervalo de 1 hora a 12 horas, más preferentemente en un intervalo de 2 horas a 10 horas y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 4 horas a 8 horas.

25 Como un método para producir el precursor de catalizador a base de cobre formado, puede ser aplicado preferentemente un método en el que se añaden aditivos como un coadyuvante de formación, un agente de suministro de poros, un agente reforzante y un aglutinante como arcilla al producto seco de la mezcla coprecipitada o el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo y la mezcla es extruida o comprimida. Los aditivos se usan dependiendo de la necesidad de obtener la viscosidad deseada de la pasta o la porosidad del precursor de catalizador a base de cobre formado y la cantidad de aditivos usada está preferentemente en un intervalo de 0,5% en peso a 20% en peso y, más preferentemente, en un intervalo de 1% en peso a 10% en peso de la mezcla total.

30 Ejemplos del adyuvante de formación incluyen grafito, negro de carbón, talco, almidón, ácido poli(acrílico), metilcelulosa, 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 del agente de suministro de poros incluyen grafito, polvo de polímero orgánico como polipropileno, azúcares, almidón, celulosa y similares. Además, ejemplos de un material reforzante como fibras inorgánicas incluyen fibras de vidrio y similares.

35 La forma del precursor de catalizador a base de cobre formado puede ser cualquier forma denominadas un comprimido, un anillo de 2 radios, una extrusión, un granulado, una extrusión con nervaduras, un rotor con lóbulos y un anillo; sin embargo, desde el punto de vista de la supresión de la pulverización de catalizador durante la introducción en un tubo de reacción, se prefiere un comprimido o un anillo de 2 radios, que es un producto comprimido que tiene una elevada resistencia a la trituración. Es más preferido un comprimido ya que es posible aumentar la cantidad del precursor de catalizador a base de cobre introducida en el tubo de reacción y se disminuye la pérdida de presión a la salida del tubo de reacción. No hay limitación particular en lo que respecta al tamaño del comprimido; sin embargo, cuando el comprimido tiene una forma cilíndrica, es preferible que el diámetro esté en un intervalo de 0,5 mm a 10 mm y el grosor esté en un intervalo de 0,5 mm a 10 mm y es más preferido que el diámetro sea en un intervalo de 1 mm a 4 mm y el grosor esté en un intervalo de 1 mm a 4 mm. Cuando el precursor de catalizador a base de cobre resulta no demasiado ancho, la eficiencia de contacto de la matriz no disminuye y la cantidad de precursor de catalizador a base de cobre introducida en el tubo de reacción no disminuye y, por tanto, la eficacia volumétrica tiende a aumentar. Por otra parte, cuando el precursor de catalizador a base de cobre resulta no demasiado pequeño, no hay peligro de que la matriz se desvíe debido a un aumento en la pérdida de presión, y hay una tendencia a que se suprima un aumento excesivo de la temperatura y reacciones secundarias.

Método para usar el precursor de catalizador a base de cobre

En lo que sigue, se describirá un método para usar el precursor de catalizador a base de cobre (el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo y el precursor de catalizador a base de cobre formado).

55 El precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención puede ser útilmente usado en la reacción de isomerización de un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, la reacción de hidrogenación de un compuesto que tiene cualquiera o ambos de un enlace doble carbono-carbono y un enlace doble carbono-oxígeno y similares.

- 5 Sin embargo, el cobre incluido en el precursor de catalizador a base de cobre está en un estado de oxidación monovalente o divalente y, por tanto, en el caso de que el precursor de catalizador a base de cobre se use en las reacciones descritas anteriormente y similares, el precursor de catalizador a base de cobre no desarrolla suficientemente la función catalítica. Por lo tanto, es necesario reducir el precursor de catalizador a base de cobre por adelantado de forma que el cobre en el precursor de catalizador a base de cobre se haga neutro o, cuando se provoquen las reacciones anteriormente descritas, se crean condiciones en el sistema de reacción de forma que se reduzca el cobre.
- 10 Se describirá un método para reducir el precursor de catalizador a base de cobre sin disolventes. Este método puede ser aplicado en un caso en el que, por ejemplo, el catalizador a base de cobre en forma de polvo se use en un método de reacción en lecho en suspensión, un método de reacción en lecho fluidizado o un método de reacción en lecho fijo y, en el caso de que el catalizador a base de cobre formado se use en el método de reacción en lecho fijo.
- 15 En el caso de que el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo o formado se reduzca sin disolventes usando gas reductor, hay casos en los que el precursor de catalizador a base de cobre genera calor. En este caso, se acelera la sinterización por generación de calor y, por tanto, es posible también usar el precursor de catalizador a base de cobre después de diluir el precursor de catalizador a base de cobre con gránulos de vidrio, sílice, alúmina, carburo de silicio o similares para los fines de reducir la concentración del catalizador a base de cobre por volumen unitario y aumentar la eficiencia de la supresión de calor.
- 20 En la reducción, se usa preferentemente un gas reductor como hidrógeno o monóxido de carbono. El gas reductor puede ser apropiadamente diluido con un gas inerte como nitrógeno, helio o argón. Es habitual y preferido usar hidrógeno como gas reductor y nitrógeno como gas inerte para la dilución.
- 25 La temperatura de reducción está preferentemente en un intervalo de 100 °C a 800 °C y, más preferentemente, en un intervalo de 150 °C a 250 °C. Cuando la temperatura de reducción es de 100 °C o más, las moléculas de agua generadas debido a la reducción del precursor de catalizador a base de cobre se separan suficientemente, el tiempo de reducción necesario se acorta y el precursor de catalizador a base de cobre es suficientemente reducido. Por otra parte, si la temperatura de reducción es de 800 °C o menos, no hay que preocuparse porque el progreso del catalizador se degrade debido a la sinterización de cobre.
- 30 La presión del gas de reducción está preferentemente en un intervalo de 0,01 MPa (G) a 1,9 MPa (G). Como una presión superior del gas de reducción facilita la realización de la sinterización, es más preferido reducir el precursor de catalizador a base de cobre a una presión lo más cercana posible a la presión atmosférica.
- 35 No hay limitación particular en lo que se refiere al caudal del gas reductor, pero la velocidad espacial horaria de gas (GHSV), que se obtiene dividiendo la velocidad de volumen del gas de suministro (m^3/h) por el volumen (m^3) de una capa de catalizador hecha del precursor de catalizador a base de cobre que puede incluir una sustancia diluida, está preferentemente en un intervalo de 50 h^{-1} a 20.000 h^{-1} y, más preferentemente, en un intervalo de 100 h^{-1} a 10.000 h^{-1} . Cuando la velocidad espacial horaria de gas es de 50 h^{-1} o más, la eficacia de separación de la humedad generada debida a que la reducción es elevada y el tiempo de reducción necesario se acorta y, por tanto, no hay que preocuparse de la sinterización por el almacenamiento de calor del catalizador a base de cobre. Además, cuando la velocidad espacial horaria de gas es de 20.000 h^{-1} o menos, la cantidad de energía necesaria para mantener la temperatura de la capa de catalizador es pequeña, lo que es económicamente preferido.
- 40 El tiempo de reducción necesario varía apropiadamente dependiendo de la temperatura de reducción y similares; sin embargo, generalmente, es preferido continuar la reducción hasta que al menos uno de la generación de agua y la absorción del gas reductor se haga inapreciable.
- 45 Generalmente, es preferido instalar el catalizador a base de cobre obtenido a través del tratamiento de reducción anteriormente descrito en el mismo tubo de reacción e introducir directamente la matriz en el catalizador a base de cobre, favoreciendo así las reacciones deseadas desde el punto de vista de evitar riesgos como la ignición del catalizador a base de cobre y mejorar la productividad de la sustancia diana.
- 50 Seguidamente, se describirá un método para reducir el precursor de catalizador a base de cobre en un disolvente. Este método puede ser aplicado en el caso de que el catalizador a base de cobre en forma de polvo sea usado en un método de reacción en lecho en suspensión.
- 55 El precursor del catalizador a base de cobre es reducido después de ser sumergido en un disolvente que no envenene catalizadores basados cobre. No hay limitación particular en lo que se refiere al disolvente y se pueden usar preferentemente alcoholes, éteres, hidrocarburos y similares. Ejemplos de alcoholes incluyen metanol, etanol, octanol, dodecanol 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.
- Ejemplos de un agente reductor usado para la reducción del precursor de catalizador a base de cobre incluyen hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco, hidrazina, formaldehído, alcoholes inferiores como metanol y similares. El agente reductor puede ser usado de forma aislada, o se puede usar una mezcla de dos o más agentes

reductores. Además, el agente reductor puede ser diluido usando un gas inerte como nitrógeno, helio o argón antes de ser usado. Es habitual y preferido usar hidrógeno como el agente reductor y nitrógeno como el gas inerte para la dilución.

5 La temperatura de reducción está preferentemente en un intervalo de 100 °C a 800 °C y, más preferentemente, en un intervalo de 100 °C a 300 °C. Cuando la temperatura de reducción es de 100 °C o más, las moléculas de agua generadas debido a la reducción del precursor de catalizador a base de cobre se separan suficientemente, el tiempo de reducción necesario se acorta y el precursor de catalizador a base de cobre se reduce suficientemente. Por otra parte, si la temperatura de reducción es de 800 °C o menos, no hay que preocuparse que se degrade el progreso del catalizador debido a la sinterización de cobre.

10 En el caso de que se use un gas reductor como hidrógeno, monóxido de carbono o amoníaco, la presión del gas reductor está preferentemente de un intervalo de 0,01 MPa (G) a 10 MPa (G). Como una presión superior del gas de reducción facilita la realización de la sinterización, es más preferido reducir el precursor de catalizador a base de cobre a una presión lo más cercana posible a la presión atmosférica. Además, es más preferido acortar el tiempo de reducción haciendo burbujear el gas de reducción en suspensión y separar eficientemente las moléculas de agua generadas debido a la reducción.

15 El tiempo de reducción necesario se hace variar apropiadamente dependiendo de la temperatura de reducción y similares; sin embargo, generalmente, es preferido continuar la reducción hasta que al menos uno de la generación de agua y la absorción de gas reductor se hace inapreciable.

20 Aunque es posible también separar el catalizador a base de cobre obtenido a través del tratamiento de reducción anteriormente descrito a través de filtración o similar, e introducir seguidamente el catalizador a base de cobre en un sistema de reacción deseado, generalmente, es preferido introducir una matriz de reacción en la suspensión del catalizador a base de cobre, favoreciendo así las reacciones deseadas desde el punto de vista de evitar riesgos como la ignición del catalizador a base de cobre y mejorar la productividad de la sustancia diana.

Reacción de isomerización de un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado

25 Un compuesto aldehído puede ser producido usando una reacción de isomerización de un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado en la que se usa el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención. Como se describió anteriormente, el precursor de catalizador a base de cobre se usa después de ser reducido.

30 La reacción de isomerización puede ser provocada en fase líquida o en fase gaseosa usando un método de reacción como un método de reacción en lecho en suspensión, un método de reacción en lecho fluidizado o un método de reacción en lecho fijo. Sin embargo, en el caso de que el sistema de reacción esté expuesto a una temperatura elevada durante un período de tiempo prolongado, los aldehídos que se generan son térmicamente inestables y, por tanto, es preferentemente usado el método de reacción en lecho fijo desde el punto de vista de una preocupación por la generación de sustancias de punto de ebullición elevado, la relación de conversión y la selectividad. Además, la reacción de isomerización es provocada preferentemente en fase gaseosa.

35 En lo que se sigue, se usa un método de reacción de isomerización en el que se describirá específicamente el método de reacción en lecho fijo, pero el método para usar el catalizador (precursor) a base de cobre no está limitado al mismo.

40 El alcance del "compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado" que es una matriz de la presente reacción de isomerización incluye compuestos que tienen una parte $-C=C-C-OH$ y tienen un total de 4 a 30 átomos de carbono. Ejemplos de los mismos incluyen 2-buteno-1-ol, 2-penteno-1-ol, 2-hexeno-1-ol, 2-hepteno-1-ol, 2-octeno-1-ol, 2,7-octadieno-1-ol, 2-noneno-1-ol, 2-deceno-1-ol, 3-fenil-2-propeno-1-ol, 4-fenil-2-buteno-1-ol, 5-fenil-2-penteno-1-ol, 6-fenil-2-hexeno-1-ol, 7-fenil-2-hepteno-1-ol, 8-fenil-2-octeno-1-ol, 9-fenil-2-noneno-1-ol, 10-fenil-2-deceno-1-ol, 2-metil-2-buteno-1-ol, 2-metil-2-penteno-1-ol, 2-metil-2-hexeno-1-ol, 2-metil-2-hepteno-1-ol, 2-metil-2-octeno-1-ol, 2-metil-2-noneno-1-ol, 2-metil-2-deceno-1-ol, 6-bencil-2-ciclohexeno-1-ol, 4-fenil-1-vinil-ciclohexano-1-ol y similares. Entre ellos, el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención es útil para la reacción de isomerización de 2,7-octadieno-1-ol.

50 Si se desea, es posible también usar una matriz diluida en un disolvente que no envenene catalizadores basados en cobre. No hay limitación particular en lo que respecta al disolvente y ejemplos del mismo incluyen alcoholes, éteres e hidrocarburos. Ejemplos de los alcoholes incluyen metanol, etanol, octanol, dodecanol, 7-octeno-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.

55 En el caso de que se use 7-octeno-1-ol como disolvente entre los disolventes anteriormente descritos, parte del 7-octeno-1-ol es convertido en 7-octenal en el sistema de reacción de isomerización y, por tanto, se prefiere el uso de 7-octeno-1-ol desde el punto de vista de la mejora de la productividad en el caso de que se produzca 7-octenal.

- 5 Cuando el reactor de lecho fijo con contenido de catalizador a base de cobre obtenido a través de reducción se coloca a una temperatura deseada y una presión deseada, y se suministran un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado y una mezcla gaseosa constituida por un gas inerte y un gas reductor o un gas inerte al reactor de lecho fijo al mismo tiempo, tiene lugar la reacción de isomerización del compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado y se puede producir un compuesto de aldehído.
- 10 Desde el punto de vista de producir un flujo de gas uniforme, el reactor de lecho fijo es preferentemente un reactor que tiene una estructura tubular y, cuando se tiene en cuenta la temperatura del catalizador a base de cobre que está siendo uniformemente controlada, es más preferido un reactor que tenga una estructura multitubular en la que los múltiples tubos de reacción estén dispuestos en paralelo. Generalmente se usa como el tubo de reacción un tubo de reacción que tiene una forma en sección transversal redonda. Desde el punto de vista de la facilidad de la operación de introducción del catalizador y la introducción uniforme del catalizador a base de cobre, es preferido disponer verticalmente tubos rectos lineales.
- 15 El diámetro del tubo no está particularmente limitado, pero está preferentemente en un intervalo de 15 mm a 50 mm y, más preferentemente, en un intervalo de 20 mm a 40 mm. Cuando el diámetro del tubo es de 15 mm o más, es posible suprimir un aumento en el número de tubos de reacción y, por tanto, se puede reducir el coste de producción del reactor. Además, cuando el diámetro del tubo es de 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, se pueden suprimir la aceleración de la desactivación del catalizador, una reacción secuencial, una reacción incontrolada y similares.
- 20 No hay una limitación particular en lo que se refiere a la longitud y el número de los tubos de reacción, y es preferido ajustar adecuadamente 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 conseguir una capacidad de producción deseada y similares. Generalmente, se emplea preferentemente un método en el que se usa un reactor multitubular de lecho fijo como un reactor de intercambio de calor, se proporcionan encamisados en la parte exterior de los tubos de reacción con contenido del catalizador a base de cobre y se hace pasar vapor de agua, aceite caliente o similar a través de los encamisados, controlando así la temperatura de reacción. El estado de la matriz en el sistema de reacción puede ser cualquiera de un estado líquido o un estado gaseoso; sin embargo, desde el punto de vista del mantenimiento de la relación de conversión de la matriz a un nivel elevado con el fin de permitir que las moléculas de la matriz se difundan en el interior del catalizador a base de cobre y suprimir la degradación de la actividad del catalizador debido a la carbonización y similares de la matriz y un producto sobre la superficie del catalizador a base de cobre, la matriz está preferentemente en un estado gaseoso.
- 25 30 La temperatura de la reacción está preferentemente en un intervalo de 100 °C a 800 °C. Cuando la temperatura de reacción es de 100 °C o más, la energía de activación de la reacción es suficiente y, por tanto, se puede conseguir una suficiente productividad. Cuando la temperatura de reacción es de 800 °C o menos, se suprime la disminución del progreso de la sustancia diana debida a la descomposición térmica de la matriz o el producto y, además, no hay que preocuparse de que la productividad pueda disminuir por el carburo de la matriz o el producto que cubre la superficie del catalizador a base de cobre o el progreso del catalizador pueda disminuir por la sinterización del cobre. Desde el mismo punto de vista, la temperatura de reacción está preferentemente en un intervalo de 100 °C a 500 °C, más preferentemente en un intervalo de 100 °C a 300 °C y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 150 °C a 250 °C.
- 35 40 La presión de reacción está preferentemente en un intervalo de 0,01 MPa (G) a 1,9 MPa (G) desde el punto de vista de la facilidad de control de la presión y la reducción del coste de la instalación de reacción. Desde el punto de vista de mejorar la productividad aumentando la eficacia de difusión de la matriz en el catalizador a base de cobre, es más preferido usar la matriz en fase gaseosa, y es más preferido ajustar la presión cuanto sea posible lo más próximo a 0,01 MPa (G).
- 45 Junto con la matriz, se suministra un gas inerte o una mezcla gaseosa constituida por un gas reductor y un gas inerte. En la mezcla gaseosa, el contenido de gas reductor está preferentemente en un intervalo de 0,05% en volumen a 20% en volumen, más preferentemente en un intervalo de 0,1% en volumen a 15% en volumen y, todavía más preferentemente, en un intervalo del 0,1% en volumen al 10% en volumen.
- 50 El reactor de lecho fijo puede ser cualquiera de un reactor de flujo descendente en el que los componentes son suministrados desde la parte superior del reactor o un reactor de flujo ascendente en el que los componentes se suministran desde la parte inferior del reactor; sin embargo, desde el punto de vista de separar de forma estacionaria sustancias de punto de ebullición elevado en fase líquida, que son subproductos de la reacción, fuera del sistema, se prefiere el reactor de flujo descendente.
- 55 Desde el punto de vista de precios económicos, se usa preferentemente gas hidrógeno como gas reductor y se usa preferentemente gas nitrógeno como gas inerte. No hay limitación particular en lo que respecta a la cantidad de gas hidrógeno suministrado, pero el número de moléculas de hidrógeno es deseablemente igual o mayor que el número de moléculas de oxígeno incluidas en el gas nitrógeno y la matriz. Inversamente, en el caso de que el número de moléculas de hidrógeno suministradas sea excesivamente grande, tiene la hidrogenación de la matriz y, por tanto, se degrada la selectividad de la sustancia diana. Además, es necesario seleccionar apropiadamente la eficacia de

contacto entre el catalizador a base de cobre y las moléculas de gas reductor dependiendo de las propiedades físicas, como la forma del catalizador a base de cobre que esté siendo usado y la velocidad de difusión de moléculas y, por tanto, es necesario ajustar la cantidad de matriz suministrada, la cantidad de la mezcla gaseosa suministrada, el contenido del gas reductor incluido en la mezcla gaseosa y similares, de forma que se consigan las reacciones deseadas y se logre conseguir la reacción deseada.

En lo que respecta a la cantidad de gas hidrógeno suministrado conjuntamente con la matriz, la relación molecular (relación molar) de la matriz respecto al gas hidrógeno [matriz/ gas hidrógeno] está preferentemente en un intervalo de 99/1 a 75/25, más preferentemente en un intervalo de 99/1 a 80/20 y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 97/3 a 80/20. Cuando la relación molecular (relación molar) [matriz/gas hidrógeno] es demasiado pequeña, es decir, la cantidad de gas hidrógeno es demasiado grande, hay un riesgo de que pueda disminuir la selectividad del compuesto de aldehído. Desde el punto de vista de suprimir la generación de un compuesto deshidrogenado que esté siendo acelerada, es preferido evitar que la relación molecular (relación molar) [matriz/gas hidrógeno] se haga demasiado grande, es decir, evitar que la cantidad de gas hidrógeno se haga demasiado pequeña.

No hay una limitación particular en lo que respecta a la cantidad de matriz suministrada, pero la velocidad espacial horaria en peso (WHSV), que se obtiene dividiendo el peso de la matriz suministrada (kg/h) por el peso del precursor de catalizador a base de cobre (kg), está preferentemente en un intervalo de 0,05 h⁻¹ a 20 h⁻¹ y, más preferentemente, en un intervalo de 0,1 h⁻¹ a 10 h⁻¹. Cuando la velocidad espacial horaria en peso es de 0,05 h⁻¹ o más, el tiempo de contacto entre la matriz, el producto y el catalizador a base de cobre se acorta, y es posible suprimir la generación del condensado de la matriz o del producto o una disminución en el progreso de la sustancia diana debida a la carbonización de la matriz o del producto. Cuando la velocidad espacial horaria en peso es de 20 h⁻¹ o menos, la cantidad de energía requerida para mantener la temperatura de la capa de catalizador es pequeña, lo que es económicamente preferido.

No hay limitación particular en lo que respecta al caudal del gas inerte o la mezcla gaseosa, pero la velocidad espacial horaria del gas (GHSV), que es obtenida dividiendo la velocidad del volumen de gas de suministro (m³/h) por el volumen (m³) de la capa de catalizador preparada y el precursor de catalizador a base de cobre que puede incluir una sustancia diluida, está preferentemente en un intervalo de 50 h⁻¹ a 20.000 h⁻¹ y, más preferentemente, en un intervalo de 100 h⁻¹ a 10.000 h⁻¹. Cuando la velocidad espacial horaria del gas es de 50 h⁻¹ o más, no hay que preocuparse por una sinterización debida al almacenamiento de calor del catalizador a base de cobre. Además, cuando la velocidad espacial horaria del gas es de 10.000 h⁻¹ o menos, la cantidad de energía requerida para mantener la temperatura de la capa de catalizador es pequeña, lo que es económicamente preferido.

Cuando el producto extraído junto con el gas se licúa usando un dispositivo aglomerante y se destila a presión atmosférica o presión reducida, es posible separar y purificar el compuesto de aldehído que es la sustancia diana.

Cuando la reacción se provoca continuamente, hay casos en los que se observa una degradación de la actividad del catalizador. En este caso, el catalizador a base de cobre puede ser usado después de que el catalizador a base de cobre usado en la reacción sea apropiadamente calcinado en aire o en una atmósfera de oxígeno bajo una presurización en un intervalo de 0,01 MPa (G) a 1,9 MPa (G) a una temperatura en un intervalo de la temperatura de reacción hasta 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 separan y se lleva a cabo nuevamente el tratamiento de reducción.

Reacción de hidrogenación del compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono o un enlace doble carbono-oxígeno

Cuando se usa el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención, es posible provocar eficazmente la reacción de hidrogenación del compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono y un enlace doble carbono-oxígeno.

La reacción de hidrogenación de un compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono y un enlace doble carbono-oxígeno se puede provocar usando cualquier método de reacción entre un método de reacción en lecho de suspensión, un método de reacción en lecho fluidizado y un método de reacción en lecho fijo. En el caso de que la reacción de hidrogenación se provoque usando el método de reacción en lecho fijo, la reacción se puede provocar bajo las mismas condiciones que las condiciones de la reacción de isomerización para el compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ-insaturado, excepto en cuanto a que el contenido de gas hidrógeno incluido en la mezcla gaseosa se selecciona preferentemente desde un intervalo de 1% en volumen hasta 100% en volumen, más preferentemente se selecciona de un intervalo de 50% en volumen a 100% en volumen y, todavía más preferentemente, se selecciona a partir de un intervalo de 80% en volumen a 100% en volumen.

En lo que sigue, se describirá específicamente una reacción de hidrogenación en la que se usa un método de reacción en lecho en suspensión, pero el método para usar el catalizador a base de cobre no está limitado al mismo.

El alcance del "compuesto que tiene un enlace doble carbono-carbono", que es una matriz de la presente reacción de hidrogenación, incluye todos los compuestos que tienen una parte -C=C-. En el concepto del enlace doble

carbono-carbono, están incluidos también los enlaces dobles formados mediante la adición de un enlace triple carbono-carbono.

Además, el alcance del “compuesto que tiene un enlace doble carbono-oxígeno”, que es otra matriz de la presente reacción de hidrogenación, incluye todos los compuestos que tienen una parte $-(C=O)-$ y, ejemplos de los mismos incluyen aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos de ácidos, azúcares y similares. Además, pueden estar incluidos compuestos que tienen una pluralidad de la parte anteriormente descrita en una molécula.

La matriz de la presente reacción de hidrogenación se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en aldehídos que pueden incluir un enlace doble carbono-carbono, cetonas que pueden incluir un enlace doble carbono-carbono, ácidos carboxílicos que pueden incluir un enlace doble carbono-carbono, ésteres que pueden incluir un enlace doble carbono-carbono, anhídridos de ácidos que pueden incluir un enlace doble carbono-carbono y azúcares que pueden incluir un enlace doble carbono-carbono. Además, desde el punto de vista de la separación fácil del producto, la matriz de la presente reacción de hidrogenación es preferentemente un compuesto que tiene un total de 4 a 30 átomos de carbono en una molécula, más preferentemente un compuesto que tiene un total de 4 a 20 átomos de carbono en una molécula y, todavía más preferentemente, un compuesto que tiene un total de 4 a 10 átomos de carbono en una molécula.

Ejemplos de los compuestos que tienen un enlace doble carbono-carbono incluyen hidrocarburos alifáticos insaturados, hidrocarburos aromáticos que contienen grupos alifáticos insaturados, hidrocarburos basados en olefinas alicíclicas, olefinas que tienen un grupo funcional y similares.

Ejemplos de hidrocarburos alifáticos insaturados incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 2-buteno, isobuteno, 2-octeno, 1,7-octadieno, vinil-ciclohexeno, ciclooctadieno, dicitropentadieno, polímeros de butadieno, polímeros de isopreno y similares. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos que contienen grupos alifáticos insaturados incluyen estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, estireno sustituido en el núcleo con grupos alquilo, divinil-benceno y similares. Ejemplos de hidrocarburos basados en olefinas alicíclicas incluyen ciclopenteno, ciclohexeno, 1-metilciclohexeno, cicloocteno, limoneno y similares. Ejemplos de olefinas que tienen un grupo funcional incluyen alcohol alílico, alcohol crotilico, 3-metil-3-buteno-1-ol, 7-octeno-1-ol, 2,7-octadienol, acetato de vinilo, acetato de alilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de alilo, vinil-metil-éter, alil-etil-éter, 5-hexenoamida, acrilonitrilo, 7-octenal y similares.

Además, hay también compuestos naturales que tienen un enlace doble carbono-carbono y ejemplos de los compuestos naturales incluyen aceites vegetales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de algodón, aceite de cacahuete, aceite de sésamo, aceite de palma, aceite de semilla de palma, aceite de linaza, aceite de ricino o aceite de coco; un aceite animal como grasa de ternera, aceite de pescado o grasa de cerdo; ácidos alifáticos insaturados obtenidos a partir de los mismos y similares.

Entre ellos, el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención es útil para la reacción de hidrogenación de 7-octenal.

Se describirán a continuación ejemplos específicos de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos de ácido y azúcares de los compuestos que tienen un enlace doble carbono-oxígeno.

Ejemplos de los compuestos de aldehído incluyen formaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído, valeraldehído, 2-metil-butiraldehído, 3-metil-butiraldehído, 2,2-dimetil-propionaldehído, capronaldehído, 2-metil-valeraldehído, 3-metil-valeraldehído, 4-metil-valeraldehído, 2-etil-butiraldehído; 2,2-dimetil-butiraldehído, 3,3-dimetil-butiraldehído, caprilaldehído, aldehído cáprico, glutardialdehído, 7-octenal y similares.

Además, los compuestos de aldehído pueden ser compuestos de hidroxialdehído que tienen un grupo hidroxilo en la molécula y ejemplos de los mismos incluyen 3-hidroxi-propanal, dimetilol-etanal, trimetilol-etanal, 3-hidroxi-butanal, 3-hidroxi-2-etilhexanal, 3-hidroxi-2-metilpentanal, 2-metilolpropanal, 2,2-dimetilolpropanal, 3-hidroxi-2-metilbutanal, 3-hidroxi-pentanal, 2-metilolbutanal, 2,2-dimetilolbutanal, aldehído hidroxipivalico y similares.

Ejemplos de los compuestos de cetona incluyen acetona, butanona, 2-pentanona, 4-metil-2-pentanona, 2-hexanona, ciclohexanona, isoborona, metil-isobutil-cetona, óxido de mesitilo, acetofenona, propiofenona, benzofenona, benzalactona, dibenzalactona, benzalactofenona, 2,3-butadiona, 2,4-pentadiona, 2,5-hexadiona, 5-metil-vinil-cetona y similares.

Entre ellos, el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención es útil para la reacción de hidrogenación de 4-metil-2-pentanona.

Ejemplos de los ácidos carboxílicos incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido trimetilacético, ácido caproico, ácido enantílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmérico, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido ciclohexano-carboxílico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido orto-toluico, ácido meta-toluico, ácido para-toluico, ácido orto-clorobenzoico, ácido para-clorobenzoico, ácido orto-nitrobenzoico, ácido para-nitrobenzoico, ácido salicílico, ácido para-hidroxibenzoico, ácido antranílico, ácido para-aminobenzoico, ácido

oxálico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido isofumárico, ácido tereftálico, ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico y similares.

5 Además, los ácidos carboxílicos pueden ser compuestos esterificados constituidos por un ácido carboxílico y un alcohol, y el componente de alcohol que constituye el éster no está particularmente limitado; sin embargo, el componente de alcohol es generalmente un alcohol alifático o alicíclico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol y similares. Además, están incluidas también las lactonas como ésteres ciclados en la molécula como, por ejemplo, γ -butirolactona, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona.

10 Si se desea, es posible también usar una matriz diluida en un disolvente que no envenene catalizadores basados cobre. No hay limitación particular en lo que se refiere al disolvente, y ejemplos del mismo incluyen alcoholes, éteres e hidrocarburos. Ejemplos de los alcoholes incluyen metanol, etanol, octanol, dodecanol 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 al menos uno seleccionado entre agua, matrices y productos como el disolvente.

15 El método de reacción en lecho en suspensión se puede seleccionar entre dos métodos de un método discontinuo (que incluye un método semicontinuo) y un método continuo de flujo, y es preferido el método de flujo continuo en el que el catalizador a base de cobre es fácilmente recogido. En lo que sigue, se describirá brevemente el método de reacción en lecho en suspensión en el que se usa el método continuo de flujo.

20 Cuando un reactor en lecho de suspensión con contenido de una suspensión obtenida a través del tratamiento de reducción del precursor de catalizador a base de cobre se coloca a una temperatura deseada y una presión deseada, y se suministra un compuesto que tiene uno un enlace doble carbono-carbono o un enlace doble carbono-oxígeno y gas hidrógeno, se puede provocar la hidrogenación.

25 Como una disminución en el tamaño del precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo aumenta el área específica por peso unitario, la actividad del catalizador por peso unitario del catalizador a base de cobre se hace elevada. Por otra parte, un aumento en el tamaño facilita la filtración después de la reacción. Desde este punto de vista, generalmente, se usa preferentemente un precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo tamizado con una malla en un intervalo de 16 a 400. La concentración del catalizador a base de cobre en forma de polvo incluido en la suspensión está preferentemente en un intervalo de 0,01% en peso a 50% en peso y, desde el punto de vista de la productividad por tiempo unitario y las propiedades del catalizador a base de cobre en forma de polvo que está siendo separado mediante filtración, está más preferentemente en un intervalo de 1% en peso a 10% en peso.

30 La temperatura de la reacción de hidrogenación está preferentemente en un intervalo de 100 °C a 800 °C, más preferentemente en un intervalo de 100 °C a 300 °C y, todavía más preferentemente, en un intervalo de 150 °C a 250 °C. Cuando la temperatura de la reacción es de 100 °C o más, la energía de activación de la reacción se hace suficiente y se puede conseguir una suficiente productividad. Además, cuando la temperatura de la reacción es de 800 °C o menos, se suprime una disminución en el progreso de la sustancia diana debido a la descomposición térmica de la matriz y el producto y, además, se suprime la degradación de la productividad debido a las superficies del catalizador a base de cobre cubierto con los carburos de la matriz o el producto de la degradación del progreso catalítico debido a la sinterización de cobre.

35 Generalmente, la presión de hidrógeno se selecciona preferentemente en un intervalo de 1 MPa (G) a 30 MPa (G). En la reacción de hidrogenación en la que se usa el método en lecho en suspensión, un aumento en la presión de hidrógeno aumenta el número de moléculas de hidrógeno que están siendo disueltas en el disolvente y, consecuentemente, mejora la velocidad de reacción y, por lo tanto, la presión es preferentemente elevada incluso en un intervalo de presión de hidrógeno anteriormente descrito.

40 Para la separación del producto en fase líquida y el catalizador a base de cobre, se puede emplear un método como decantación o filtración. El catalizador basado cobre separado que ha sido usado con anterioridad puede ser fácilmente reusado lavando el catalizador a base de cobre mediante el uso de un alcohol, un éter, un disolvente de hidrocarburo o similares, poniendo seguidamente en contacto el catalizador a base de cobre con el aire y llevando a cabo la calcinación y el tratamiento de reducción sobre el catalizador a base de cobre. La sustancia diana puede ser separada y purificada destilando un líquido a partir del cual ha sido separado el catalizador a base de cobre en la atmósfera o a presión reducida.

Ejemplos

45 En lo que sigue, la presente invención se describirá más en detalle usando ejemplos, pero la presente invención no está limitada a los ejemplos en modo alguno.

50 El método para producir el precursor de catalizador a base de cobre en la presente invención se describirá en detalle en los ejemplos 1 a 7. Además, se describirá en detalle un método para producir un precursor de catalizador para

comparar el progreso del catalizador en los ejemplos de referencia 1 a 5.

Las relaciones atómicas de Cu, Fe y Al y el contenido (% en peso) de silicato de calcio son valores basados en resultados de análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos medidos en el producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida en la tercera etapa según "General Rules for X-ray Fluorescence Analysis", descrito en el documento JIS K 0119:2008, usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de la longitud de onda sobre tubos "ZSX Primus II" fabricado por la entidad Rigaku Corporation. Las relaciones atómicas de Cu/Fe/Al se contabilizaron a partir del contenido (% en peso) de óxido de cobre (II) (CuO), el contenido (% en peso) de óxido de hierro (II) (Fe₂O₃) y el contenido (% en peso) de óxido de aluminio (Al₂O₃) determinados según el presente método y, además, se obtuvieron las relaciones (Fe+Al)/Cu y Al/Fe. La suma del contenido (% en peso) de óxido de calcio (CaO) y el contenido (% en peso) de óxido de silicio (SiO₂) determinados según la presente invención se usó como el contenido (% en peso) de silicato de calcio.

Además, el área superficial específica BET es un valor a base de el área superficial específica de adsorción de nitrógeno medida a partir de producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida en la tercera etapa según "Determination Of the Specific Surface Area Of Powders (Solids) By Gas Adsorption Methods" descrito en el documento JIS Z8830:2001 usando un dispositivo "GEMINI VII2390" fabricado por la entidad Micromeritics Japan.

En los respectivos ejemplos descritos a continuación, salvo que se describa particularmente otra cosa, se usó agua de intercambio iónico como el agua y el funcionamiento se llevó a cabo en atmósfera de aire que tenía la presión atmosférica.

Ejemplo 1

Se añadieron secuencialmente 17,5 g (0,178 mol) de ácido sulfúrico, 94,2 g de pentahidrato de sulfato de cobre (II) (0,377 mol de átomos de cobre), 170,8 g de heptahidrato de sulfato de hierro (I) (0,614 mol de átomos de hierro) y 132,6 g de sulfato de aluminio líquido (que contenía 8% de Al₂O₃) (0,208 mol de átomos de aluminio) a 2000 g de agua en un vaso de precipitado de vidrio de 5 l que incluye un agitador y un dispositivo de calentamiento, se agitaron suficientemente con el fin de preparar una solución acuosa uniforme de sulfato metálico y la solución acuosa se calentó a 50°C y se mantuvo.

Se disolvieron 120 g de hidróxido de sodio en 2000 g de agua en un vaso de precipitados de vidrio de 10 l que incluía un agitador y un dispositivo de calentamiento y la solución se calentó a 80 °C. En un estado en el que la mezcla estaba siendo agitada con el fin de evitar que un coprecipitado sedimente y se acumule incluso después de completarse la adición gota a gota de la solución acuosa del sulfato metálico, la solución acuosa de sulfato metálico se añadió gota a gota a una solución acuosa de hidróxido de sodio usando una bomba medidora durante 120 minutos. En este momento, el dispositivo de calentamiento se controló con el fin de que la temperatura de la solución de reacción se mantuviera a 80 °C.

Después de completarse la adición gota a gota, la mezcla de la solución acuosa se envejeció durante 1 hora a la misma temperatura en el mismo estado de agitación. Después de eso, la mezcla de la solución acuosa se enfrió a 50 °C y se dejó en reposo. La materia sobrenadante se separó por medio de decantación, se añadieron 4000 g de una primera agua de lavado y el coprecipitado se agitó a 50 °C, lavando así el coprecipitado. Esta operación se repitió y se confirmó que el pH de la materia sobrenadante era de 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 estaba siendo agitado a 50 °C con el fin de evitar la sedimentación del coprecipitado, se añadieron 75,0 g de silicato de calcio (fabricado por la entidad Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE") y la mezcla se envejeció durante 1 hora. La mezcla coprecipitada se filtró a temperatura ambiente y se secó en aire a 120 °C durante 16 horas. El producto seco de la mezcla coprecipitada obtenida se calcinó a 800 °C en el aire que tenía la presión atmosférica durante 6 horas, obteniendo así un precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador A.

Ejemplo 2

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

Ejemplo 3

Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron secuencialmente ácido sulfúrico (17,5 g, 0,178 mol), pentahidrato de sulfato de cobre (II) (94,2 g, 0,377 mol de átomos de cobre), heptahidrato de sulfato de hierro (I) (227,7 g, 0,819 mol de átomos de hierro) y sulfato de aluminio líquido (7,1 g, 0,011 mol de átomos de aluminio) con el fin de preparar una solución acuosa uniforme de sulfato metálico y se

añadieron 70,2 g de silicato de calcio (fabricado por la entidad Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador C.

Ejemplo 4

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

Ejemplo 5

- 15 Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo 2, con la excepción de que la temperatura de calcinación se cambió a 600 °C y se obtuvo un precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador E.

Ejemplo 6

- 20 Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 42,7 g de silicato de calcio (fabricado por la entidad Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador F.

Ejemplo 7

- 25 Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 24,9 g de silicato de calcio (fabricado por la entidad Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador G.
- En lo que sigue, se describirá un método para preparar el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo para comparar el progreso del catalizador del precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención como ejemplos de referencia.

- 30 Se pueden preparar precursores de catalizadores basados en cobre descritos en ejemplos de referencia 1 a 3 de la misma manera que el precursor de catalizador B; sin embargo, se añadió γ -alúmina a los precursores de catalizadores basados en cobre en lugar de silicato de calcio y los precursores de catalizadores basados en cobre están destinados a exhibir una disponibilidad de silicato de calcio como un soporte. El precursor de catalizador a base de cobre descrito en el ejemplo de referencia 4 pudo ser preparado de la misma manera que el precursor de catalizador B, pero la temperatura de calcinación se ajustó a 400 °C y el precursor de catalizador a base de cobre se usó para aclarar la influencia de la temperatura de calcinación. El precursor de catalizador a base de cobre del ejemplo de referencia 5 raramente incluyó hierro y se usó para aclarar la necesidad del hierro.

Ejemplo de referencia 1

- 40 Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo 2, con la excepción de que se añadieron 86,7 g de γ -alúmina (fabricada por la entidad C. I. Kasei Co., Ltd., "NanoTek Al_2O_3 ") en lugar de 86,7 g de silicato de calcio (fabricado por la entidad Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador H1.

Ejemplo de referencia 2

- 45 Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo de referencia 1, con la excepción de que la temperatura de calcinación se cambió a 600 °C y se obtuvo un precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador H2.

Ejemplo de referencia 3

- 50 Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo de referencia 1, con la excepción de que la temperatura de calcinación se cambió a 400 °C y se obtuvo un precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador H3.

Ejemplo de referencia 4

5 Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo 2, con la excepción de que la temperatura de calcinación se cambió a 600 °C y se obtuvo un precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo. El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador I.

Ejemplo de referencia 5

10 Se llevó a cabo la misma operación del ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron secuencialmente ácido sulfúrico (17,5 g, 0,178 mol), pentahidrato de sulfato de cobre (II) (94,2 g, 0,377 mol de átomos de cobre) y sulfato de aluminio líquido (471,3 g, 0,740 mol de átomos de aluminio con el fin de preparar una solución acuosa uniforme de sulfato metálico y se añadieron 95,8 g de silicato de calcio (fabricado por en la entidad Tomita Pharmaceutical Co., Ltd., "FLORITE"). El precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo obtenido de la manera anteriormente descrita se denominará precursor de catalizador J.

La tabla 1 describe los valores del análisis de los productos secos de las mezclas coprecipitadas preparadas en los ejemplos 1 a 7 y ejemplos de referencia 1 a 5.

15 Para los precursores de catalizadores basados en cobre, excepto los precursores de catalizadores basados en cobre de los ejemplos de referencia 1 a 3, las relaciones atómicas Cu/Fe/Al son valores contabilizados para los valores del análisis de componentes de los productos secos de las mezclas coprecipitadas y la cantidad de silicato de calcio es la suma del % en peso de óxido de calcio y óxido de silicio en los valores del análisis de los productos secos de la mezcla coprecipitada. Al mismo tiempo, para los precursores de catalizadores basados en cobre
20 descritos en los ejemplos de referencia 1 a 3, las relaciones atómicas de Cu/Fe/Al de los coprecipitados son valores separadamente contabilizados a partir de los valores del análisis de componentes de las relaciones atómicas Cu/Fe/Al de los productos secos de los coprecipitados, y el % en peso de γ -alúmina que se usó como el aditivo durante la filtración se contabilizó a partir de la diferencia en el valor del análisis de componentes entre los productos secos y los coprecipitados. Es decir, como la γ -alúmina se añadió a los coprecipitados, los productos secos de las
25 presentes mezclas coprecipitadas, sustancialmente, tenían una relación atómica Cu/Fe/Al de 1/1,10/0,93 e incluían 47,6% en peso de γ -alúmina.

Tabla 1

	Precursor de catalizador a base de cobre	CuO	Resultados de análisis										Temperatura calcinación (°C)
			Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Cu/Fe/Al	(Fe+Al)/Cu	Al/Fe	Silicato de calcio (% en peso)	Área superficial específica BET (m ² /g)		
Ejemplo 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 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 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 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 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 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 7	G	24,6	40,5	8,7	5,3	19,4	1/1,64/0,55	2,19	0,34	24,7	131,4	800	
Ejemplo de referencia 1	H1	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 añadieron 47,6 de γ-alúmina	100,2	800	
Ejemplo de referencia 2	H2											600	
Ejemplo de referencia 3	H3											400	
Ejemplo de referencia 4	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 5	J	20,2	-	22,6	14,9	40,1	1,0/-/1,75	-	-	55,0	193,5	800	

Las capacidades de los catalizadores basados en cobre obtenidos reduciendo el precursor de catalizador basado en cobre de la presente invención para producir compuestos de aldehídos usando la isomerización de un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, más específicamente, las capacidades para producir 7-octenal a partir de 2,7-octadieno-1-ol en el método de reacción en lecho fijo, en el que los precursores de catalizadores basados en cobre preparados en los ejemplos 1 a 7 se describirán más detalle en ejemplos de valoración 1 a 7.

Además, en los ejemplos de valoración comparativo 1 a 5, se describirán las capacidades para producir 7-octenal en el método de reacción en lecho fijo en el que se usa el catalizador a base de cobre obtenido mediante la reducción del precursor del catalizador a base de cobre fuera del alcance de la presente invención.

Ejemplo de valoración 1

Se introdujeron 50 ml de una mezcla obtenida diluyendo un precursor de catalizador a base de cobre A hasta 50% en peso usando gránulos de vidrio común que tenían un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm en un tubo de reacción recto vertical SUS316 de acero inoxidable de tipo de circulación a presión atmosférica (diámetro interno: 22 mm, longitud: 1 m) que incluía un calentador eléctrico para controlar la temperatura de una parte exterior de capa del catalizador, un termopar para medir la temperatura en el interior de la capa del catalizador, una abertura de suministro de gas en la parte superior y una abertura de toma de muestras en la parte inferior. El peso del precursor de catalizador a base de cobre A incluido en la mezcla diluida era de 26,5 g.

En un estado en el que la temperatura de la capa de catalizador se mantuvo en un intervalo de 200 ± 5 °C, el aire circuló a 12 l/h durante 1 hora. Después de eso, se detuvo el suministro de aire y se hizo circular gas nitrógeno a 137,5 l/h durante 1 hora, de forma que la temperatura de la capa de catalizador se mantuviera en un intervalo de 200 ± 5 °C. Después de eso, el caudal de gas hidrógeno se aumentó mientras que se disminuía el caudal de gas nitrógeno, de forma que la temperatura de la capa de catalizador se mantuviera en un intervalo de 200 ± 5 °C, finalmente, el caudal de gas hidrógeno se ajustó a 6 l/h y el precursor de catalizador a base de cobre A se redujo durante 1 hora.

Después del tratamiento de reducción, se detuvo el suministro del gas hidrógeno y se hicieron circular gas nitrógeno y 2,7-octadieno-1-ol a 137,5 l/h y 70,2 g/h (0,558 mol/h), respectivamente, de forma que la temperatura de la capa de catalizador se mantuviera en un intervalo de 200 ± 5 °C. La reacción fue provocada a presión atmosférica durante 3 horas y la cantidad del producto se determinó a través de cromatografía de gases cada 30 minutos.

La relación de conversión de 2,7-octadieno-1-ol se contabilizó usando la ecuación 1 descrita con posterioridad. La unidad de cantidades individuales en la ecuación es "mol/h".

Ecuación 1

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

Ejemplos de los productos respectivos incluyen 7-octenal, 2,7-octadieno-1-al, 7-octeno-1-ol, octadienos, cis- o trans-6-octenal, 1-octanal y 1-octanol. La selectividad en los productos anteriormente descritos se contabilizó usando la ecuación 2 descrita a continuación. La unidad de las cantidades individuales en la ecuación es "mol/h".

Ecuación 2

La selectividad de cada producto (%) = $\{la\ cantidad\ de\ cada\ producto / (la\ cantidad\ de\ materias\ primas\ suministradas - la\ cantidad\ de\ materias\ primas\ sin\ reaccionar)\} \times 100$

La selectividad en productos de punto de ebullición elevado, las cantidades que no pudieron ser determinadas a través de cromatografía de gases, se contabilizando usando la ecuación 3 describe a continuación. La unidad de las cantidades individuales en la ecuación es "mol/h".

Ecuación 3

La selectividad (%) del producto de punto de ebullición elevado = $100 - (la\ suma\ de\ la\ selectividad\ de\ los\ productos\ individuales)$

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

Ejemplo de valoración 2

Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre B y el peso del precursor de catalizador a base de cobre B incluido en la mezcla diluida se ajustó a 23,4 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

Ejemplo de valoración 3

5 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre C y el peso del precursor de catalizador a base de cobre C incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

Ejemplo de valoración 4

10 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre D y el peso del precursor de catalizador a base de cobre D incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

Ejemplo de valoración 5

15 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre E y el peso del precursor de catalizador a base de cobre E incluido en la mezcla diluida se ajustó a 21,4 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

Ejemplo de valoración 6

20 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre F y el peso del precursor de catalizador a base de cobre F incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

Ejemplo de valoración 7

25 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre G y el peso del precursor de catalizador a base de cobre G incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

Ejemplo de valoración comparativo 1

35 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre H1 y el peso del precursor de catalizador a base de cobre H1 incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,6 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

Ejemplo de valoración comparativo 2

40 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador basado cobre H2 y el peso del precursor de catalizador a base de cobre H2 incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,0 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

Ejemplo de valoración comparativo 3

45 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre H3 y el peso del precursor de catalizador a base de cobre H3 incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,0 g. Durante 3 horas de la reacción, la relación de conversión de 2,7-octadieno-1-ol disminuyó a lo largo del tiempo. La relación de conversión se convirtió en 65,3% inmediatamente después de la reacción, 64,0% 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 (63,8%) de los mismos se usó como la relación de conversión.

50 Mientras tanto, no hubo un gran cambio en la selectividad.

Ejemplo de valoración comparativo 4

Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se

5 usó el precursor de catalizador a base de cobre I y el peso del precursor de catalizador a base de cobre I incluido en la mezcla diluida se ajustó a 23,3 g. Durante 3 horas de la reacción, la relación de conversión de 2,7-octadieno-1-ol disminuyó a lo largo del tiempo. La relación de conversión se convirtió en 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 (48,7%) de los mismos se usó como la relación de conversión. Al mismo tiempo, no hubo un gran cambio en la selectividad.

Ejemplo de valoración comparativo 5

10 Se llevó a cabo una valoración de la misma manera que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se usó el precursor de catalizador a base de cobre J y el peso del precursor de catalizador a base de cobre J incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,5 g. Durante 3 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción y, por tanto, la relación de conversión y la selectividad se contabilizaron a partir de la composición media de 3 horas.

15 La tabla 2 describe los resultados de la reacción de isomerización de 2,7-octadieno-1-ol como compuestos de alcohol β,γ -insaturado a partir de los cuales se obtiene el catalizador a base de cobre reduciendo los precursores de catalizadores basados en cobre preparados en los ejemplos 1 a 7 y se usaron los ejemplos de referencia 1 a 5 (ejemplos de valoración 1 a 7 y ejemplos de valoración comparativo 1 a 5).

Las cantidades de carga en la tabla son los pesos de los respectivos precursores de catalizadores basados en cobre incluidos en 50 ml de la capa de catalizador diluida hasta 50% en peso usando granulos de vidrio común que tienen un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm.

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

Tabla 2

	Precursor de catalizador basado de cobre	Cantidad de carga (g)	Relación de conversión (%)	Selectividad en diversos compuestos (%)									
				7-OEL	ODL	OEA	OD	6-OEL	OL	OA	HB		
Ejemplo de valoración 1	A	26,5	96,4	81,5	9,8	4,7	1,0	1,3	1,3	0,2	0,2	0,2	
Ejemplo de valoración 2	B	23,4	92,2	79,4	10,7	5,6	0,3	1,1	0,8	0,2	0,2	1,9	
Ejemplo de valoración 3	C	26,5	92,4	78,1	10,8	5,5	1,1	1,2	1,1	0,3	0,3	1,9	
Ejemplo de valoración 4	D	26,5	92,5	76,6	11,1	6,2	1,0	1,2	0,7	0,2	0,2	3,0	
Ejemplo de valoración 5	E	21,4	91,8	76,6	10,8	5,1	0,5	1,2	1,3	0,3	0,3	4,2	
Ejemplo de valoración 6	F	26,5	97,8	81,3	9,6	4,6	1,1	1,3	1,4	0,2	0,2	0,6	
Ejemplo de valoración 7	G	26,5	95,2	81,1	10,1	5,8	0,6	0,9	0,7	0,2	0,2	0,6	
Ejemplo de valoración comparativo 1	H1	26,6	82,3	75,8	10,8	5,1	1,3	1,3	1,6	0,3	0,3	3,8	
Ejemplo de valoración comparativo 2	H2	26,0	79,3	75,0	12,6	6,3	0,4	1,4	1,3	0,3	0,3	2,7	
Ejemplo de valoración comparativo 3	H3	26,1	63,8	72,8	14,5	6,2	0,6	1,9	1,9	0,4	0,4	1,7	
Ejemplo de valoración comparativo 4	I	23,3	48,7	73,5	14,8	7,5	0,6	1,2	0,9	0,4	0,4	1,1	
Ejemplo de valoración comparativo 5	J	26,5	78,2	68,2	12,9	7,0	5,5	1,2	1,4	0,3	0,3	3,5	

La comparación entre los ejemplos de valoración 2 y 5 y el ejemplo de valoración comparativo 4 exhibió 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 de catalizador a base de cobre E calcinado a 600 °C y el catalizador precursor a base de cobre I calcinado a 400 °C, se pudieron conseguir una relación de conversión elevada y selectividad elevada solamente en el caso de que se usara el precursor de catalizador a base de cobre para el que la temperatura de calcinación se ajustó a 600°C o más. La mejora anteriormente descrita del rendimiento del catalizador mediante la calcinación a temperatura elevada pudo ser confirmada incluso en el caso de que se usaran los precursores de catalizadores basados en cobre H1 a H3 a los que se añadió γ -alúmina (ejemplos de valoración comparativos 1 a 3). Sin embargo, según la comparación entre el ejemplo de valoración 2 y el ejemplo de valoración comparativo 1, se pudo conseguir una relación de conversión superior y una selectividad superior cuando se usó el precursor de catalizador a base de cobre B al que se añadió silicato de calcio en lugar del precursor de catalizador a base de cobre H1 al que se añadió γ -alúmina.

Según la comparación entre el ejemplo de valoración 3 y el ejemplo de valoración comparativo 5, en el precursor de catalizador a base de cobre J que no incluía hierro, no se pudo conseguir una relación de conversión elevada ni una selectividad elevada.

Particularmente, cuando se usaron los precursores de catalizadores basados en cobre A, F y G, se pudo conseguir una mayor relación de conversión y una mayor selectividad. Los ejemplos de valoración 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 una cantidad diferente de silicato de calcio.

Se describirá seguidamente el hecho de que se puede lograr un progreso suficiente incluso formando el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención. Se describirá en los ejemplos 8 y 9 un método para formar el precursor de catalizador a base de cobre. En los ejemplos de valoración 8 y 9, se describirán más en detalle las capacidades de un catalizador a base de cobre obtenido mediante la reducción del precursor de catalizador a base de cobre formado para isomerizar un compuesto de aldehído de un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, más específicamente, las capacidades para isomerizar 7-octenal a partir de 2,7-octadieno-1-ol en el método de reacción en lecho fijo en el que se usan los precursores de catalizadores basados en cobre preparados en los ejemplos 8 y 9.

Ejemplo 8

Se formó el producto seco de la mezcla coprecipitada preparada bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1 en una forma cilíndrica que tenía un diámetro de 3 mm y un grosor de 3 mm usando una máquina conformadora de comprimidos rotatoria. El producto formado se calcinó en aire a 800 °C durante 6 horas, obteniendo así un precursor de catalizador K.

Ejemplo 9

Se formó el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1 en una forma cilíndrica que tenía un diámetro de 3 mm y un grosor de 3 mm usando una máquina de conformación de comprimidos rotatoria. Después de eso, el producto formado se calcinó a 500 °C durante 1 hora, obteniendo así un precursor de catalizador L.

Ejemplo de valoración 8

Se llevó a cabo una valoración usando el mismo método que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se introdujeron 50 ml de una mezcla obtenida diluyendo el precursor de catalizador K hasta 50% en peso usando gránulos de vidrio común que tenían un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor de catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,9 g.

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

Ejemplo de valoración 9

Se llevó a cabo una valoración usando el mismo método que en el ejemplo de valoración 1, con la excepción de que se introdujeron 50 ml de una mezcla obtenida diluyendo el precursor de catalizador L hasta 50% en peso usando gránulos de vidrio común que tenían un diámetro en un intervalo de 3,962 mm a 4,699 mm. El peso del precursor de catalizador a base de cobre incluido en la mezcla diluida se ajustó a 26,9 g.

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

En los ejemplos de valoración 8 y 9 en la tabla 3, se describen los resultados de la reacción de isomerización de 2,7-octadieno-1-ol como compuestos de alcoholes β,γ -insaturados para los que se usa el catalizador a base de cobre obtenido reduciendo los precursores de catalizadores basados en cobre preparados en los ejemplos 8 y 9. Además,

el ejemplo de valoración 1 en el que se usó el precursor de catalizador a base de cobre en forma de polvo se describe también como referencia.

Tabla 3

	Precursor del catalizador a base de cobre	Nota del precursor del catalizador a base de cobre	Cantidad introducida (g)	Relación de conversión (%)	Selectividad en diversos compuestos (%)								
					7-OEL	ODL	OEA	OD	6-OEL	OL	OA	HB	
Ejemplo de valoración 8	K	Precursor obtenido moldeando el polvo de materia seca de A y calcinando seguidamente el polvo a 800 °C	26,9	80,1	81,0	9,1	5,2	1,9	1,2	1,4	0,2	-	-
Ejemplo de valoración 9	L	Precursor obtenido moldeando el precursor de catalizador A	26,9	94,6	82,0	8,5	4,6	1,2	1,5	1,9	0,2	-	-
Ejemplo de valoración 1	A	Precursor de 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	0,2

Como se describe en los ejemplos de valoración 1 a 9, el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención puede ser usado para la isomerización del compuesto de alcohol β,γ -insaturado en un estado de polvo y estado conformado.

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

5 Se introdujeron 100 ml del precursor de catalizador basado cobre L en un tubo de reacción recto vertical SUS316 de acero inoxidable de tipo de circulación a presión atmosférica (diámetro interno: 22 mm, longitud: 1 m) que incluía un calentador eléctrico para controlar la temperatura de una parte exterior la capa de catalizador un termopar para medir la temperatura del interior la capa de catalizador, una abertura de suministro de gas en la parte superior y una abertura de toma de muestras en la parte inferior.

10 En un estado en el que la temperatura de la capa de catalizador se mantuvo en un intervalo de 200 ± 5 °C, el aire se hizo circular a 24 l/h durante 1 hora. Después de eso, se detuvo el suministro de aire y se hizo circular gas nitrógeno a 275,0 l/h durante 1 hora, de forma que la temperatura de la capa de catalizador se mantuvo en un intervalo de 200 ± 5 °C. Después de eso, se aumentó el caudal de gas hidrógeno mientras se disminuía el caudal de gas nitrógeno de forma que la temperatura de la capa de catalizador se mantuviera en un intervalo de 200 ± 5 °C, finalmente, el caudal de gas hidrógeno se ajustó a 12 l/h y el precursor de catalizador a base de cobre se redujo durante 1 hora.

15 Después del tratamiento de reducción, se detuvo temporalmente el suministro de gas hidrógeno y se suministraron respectivamente una mezcla gaseosa de 0,3% en volumen de hidrógeno y 99,7% en volumen de nitrógeno y una mezcla líquida de 30,4% en peso de 7-octeno-1-ol y 69,6% en peso de 2,7-octadieno-1-ol a 101,8 l/h y 53,1 g/h, de forma que la temperatura de la capa de catalizador se mantuvo en un intervalo de 200 ± 5 °C. La reacción se provocó a 0,145 MPa (G) durante 4 horas.

20 Durante las 4 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción. La composición media de 4 horas fue de 0,3% en peso de 2,7-octadieno-1-ol, 79,6% en peso de 7-octenal, 0,1% en peso de 2,7-octadienal, 15,3% en peso de 7-octeno-1-ol, 0,2% en peso de octadienos, 0,1% en peso de cis- o trans-6-octenal, 3,5% en peso de 1-octanal, 0,7% en peso de 1-octanol y 0,2% en peso de otros compuestos de punto de ebullición elevado.

25 Ejemplo de valoración comparativo 6

Se llevó a cabo una valoración usando el mismo funcionamiento y el mismo método que en el ejemplo de valoración 10, con la excepción de que se usaron 100 ml de "E26L" fabricado por la entidad JGC Catalysts and Chemicals Ltd. en lugar de usar 100 ml del precursor de catalizador a base de cobre L.

30 Durante 4 horas de la reacción, no hubo un gran cambio en el progreso de la reacción. La composición media de 4 horas fue de 0,3% en peso de 2,7-octadieno-1-ol, 71,7% en peso de 7-octenal, 0,1% en peso de 2,7-octadienal, 18,5% en peso de 7-octeno-1-ol, 1,0% en peso de octadienos, 0,1% en peso de cis- o trans-6-octenal, 2,9% en peso de 1-octanal, 0,7% en peso de 1-octanol y 4,7% en peso de otros compuestos de punto de ebullición elevado.

35 Como queda claro a partir de la comparación entre el ejemplo de valoración 10, en el que se usó el precursor de catalizador a base de cobre L, y el ejemplo de valoración comparativo 6, en el que se usó "E26L", incluso en el caso de que la reacción de isomerización se provocara en copresencia de gas hidrógeno, el rendimiento de 7-octenal resultó mayor que cuando se usó el precursor de catalizador a base de cobre L.

40 El precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención puede ser usado para la hidrogenación de un enlace doble carbono-carbono, la hidrogenación de un enlace doble carbono-oxígeno y similares, que son los usos comunes del precursor de catalizador a base de cobre. Más específicamente, en los ejemplos 10 y 11 descritos a continuación, se describirá la reacción de hidrogenación de 1-octanol a partir de 7-octenal en el método de reacción en lecho de suspensión, en el que se usó el precursor de catalizador a base de cobre.

Ejemplo 10

45 Se colocaron 0,3 g del precursor de catalizador A y 20 g de 1,4-dioxano deshidratado y destilado en un autoclave SUS316 de 100 ml, se sustituyó con nitrógeno y se colocó a presión atmosférica. Después de eso, en un estado en el que los componentes estaban suficientemente agitados, se redujo el precursor de catalizador A durante 30 minutos en un estado de 180 °C y una presión de hidrógeno de 10 MPa (G). Mientras se mantenía este estado, se enviaron 40 g (0,317 mol) de 7-octenal a presión y se inició una reacción.

50 La cantidad del producto después de 5 horas de reacción se determinó a través de cromatografía de gases. Después de 5 horas de reacción, la cantidad de 7-octenal era igual o menor que la capacidad de detección y, como los productos, solo se pudieron detectar 7-octeno-1-ol y 1-octanol. Los rendimientos de estos productos se contabilizaron usando la fórmula 4 descrita a continuación. Las unidades de las cantidades respectivas en la fórmula son "mol".

Ecuación 4

Rendimiento (%) de cada producto = (la cantidad de cada producto/ 7-octenal introducido) x 100

El rendimiento de 7-octeno-1-ol después de 5 horas de reacción fue de 2,4% y el progreso de 1-octanol fue de 97,6%.

5 Ejemplo 11

Se provocó la misma reacción que en el ejemplo 10, con la excepción de que se usaron 0,3 g de precursor de catalizador B. Después de 5 horas de reacción, la cantidad de 7-octenal era igual o menor que la capacidad de detección y el rendimiento de 7-octeno-1-ol fue de 6,4% y el rendimiento de 1-octanol fue de 93,6%.

10 Como se describe en ejemplos 10 y 11, el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención puede ser usado incluso para la hidrogenación de un enlace doble carbono-carbono y un enlace doble carbono-oxígeno.

15 El precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención puede ser usado para la hidrogenación de compuestos de cetonas que tienen un enlace doble carbono-oxígeno. Más específicamente, en el ejemplo 12 descrito a continuación, se describirá la reacción de hidrogenación de 4-metil-2-pentanol a partir de 4-metil-2-pentanona en el método de reacción en lecho en suspensión, en el que se usó el precursor de catalizador a base de cobre.

Ejemplo 12

Se provocó una reacción usando el mismo método del ejemplo 10, con la excepción de que se usaron 40 g (0,399 mol) de 4-metil-2-pentanona en lugar de 7-octenal. Después de 40 minutos, el líquido de reacción contenía 40,31 g de 4-metil-2-pentanol y su rendimiento fue de 98,8%.

20 Como se describe en el ejemplo 12, el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención puede ser usado también para la hidrogenación de compuestos de cetonas que tienen un enlace doble carbono-oxígeno.

25 El precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención es útil como un catalizador para la reacción de un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado para isomerizar la parte de alcohol β,γ -insaturado a un grupo aldehído. Por ejemplo, el 7-octenal obtenido mediante isomerización de 2,7-octadieno-1-ol usando el precursor de catalizador a base de cobre es un compuesto que tiene un enlace doble terminal altamente reactivo y un grupo aldehído, y es útil como materia prima para una diversidad de productos químicos industriales. Específicamente, puede ser producido 1,9-nonanodial mediante hidroformilación de 7-octenal y, adicionalmente, es posible obtener 1,9-nonanodiamina que es útil como una materia prima de monómeros macromoleculares a través de una reacción de aminación reductora.

30 Además, el precursor de catalizador a base de cobre de la presente invención es útil también como un catalizador de hidrogenación para compuestos que tienen un enlace doble carbono-carbono y un enlace doble carbono-oxígeno. Particularmente, el 1-octanol obtenido a través de la reacción de hidrogenación de 7-octenal es útil como un plastificador de resinas.

REIVINDICACIONES

1. Un precursor de catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, obtenido calcinando una mezcla que contiene cobre, hierro, aluminio y silicato de calcio en que la que la relación atómica de hierro y aluminio respecto a cobre (Fe+Al)/Cu está en un intervalo de 1,71 a 2,5, la relación atómica de aluminio respecto a hierro Al/Fe está en un intervalo de 0,001 a 3,3 y el silicato de calcio está contenido de un intervalo de 15% en peso al 65% en peso a una temperatura en un intervalo de 500 °C a 1000 °C, en que la mezcla es un producto seco de una mezcla coprecipitada obtenida mezclando un coprecipitado y silicato de calcio, coprecipitado que es obtenido 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 y en que el producto seco es calcinado en una atmósfera de aire.
2. El precursor de catalizador a base de cobre según la reivindicación 1, en el que, en el silicato de calcio, la relación atómica de silicio a calcio [Si/Ca] está en un intervalo de 0,5 a 6,5.
3. El precursor de catalizador a base de cobre según las reivindicaciones 1 o 2, en que el área superficial específica BET de la mezcla está en un intervalo de 50 m²/g a 250 m²/g, medida mediante el método de adsorción de nitrógeno según la norma JIS Z8830:2001.
4. El precursor de catalizador a base de cobre según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el silicato de calcio es un silicato de calcio sintético de tipo Girolita 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 la relación $1 < m < 2$ y $2 < n < 3$).
5. El precursor de catalizador a base de cobre según la reivindicación 4, en el que el volumen específico aparente del silicato de calcio es de 4 ml/g o más.
6. Un catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado, obtenido reduciendo el precursor de catalizador a base de cobre según uno cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Un método para producir un precursor de catalizador a base de cobre para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado que contiene cobre, hierro, aluminio y silicato de calcio en que la relación atómica de hierro y aluminio respecto a cobre (Fe+Al)/Cu está en un intervalo de 1,71 a 2,5, la relación atómica de aluminio respecto 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 peso a 65% en peso, que comprende:
- primera etapa: una etapa para generar un coprecipitado que contiene cobre, hierro y aluminio 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;
- segunda etapa: una etapa para obtener una mezcla coprecipitada añadiendo silicato de calcio a una suspensión que incluye el coprecipitado obtenido en la primera etapa puesto en suspensión en agua y mezclar los componentes conjuntamente;
- 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 seguidamente secando la mezcla coprecipitada; y
- 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 1000 °C en una atmósfera de aire.
8. El método según la reivindicación 7 en el que, en la primera etapa, la temperatura de reacción está en un intervalo de 5 °C a 150 °C, y el pH de la solución acuosa está en un intervalo de 6,0 a 13,5, y en la segunda etapa, la temperatura de la suspensión a la que se añade silicato de calcio está en un intervalo de 5 °C a 100 °C y el pH de la suspensión está en un intervalo de 7 a 9.
9. El método según la reivindicación 7 o 8, en el que, en la primera etapa, la sal de cobre soluble en agua es sulfato de cobre (II), la sal de hierro soluble en agua es sulfato de hierro (I) y la sal de aluminio soluble en agua es sulfato de aluminio.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la temperatura de calcinación en la cuarta etapa está en un intervalo de 600 °C a 900 °C.
11. Uso del catalizador a base de cobre según la reivindicación 6, para isomerizar un compuesto que tiene una parte de alcohol β,γ -insaturado.