

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 844**

51 Int. Cl.:

**B01J 37/04** (2006.01)

**B01J 23/78** (2006.01)

**B01J 35/00** (2006.01)

**C07C 45/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.12.2014 PCT/JP2014/006498**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15098121**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2014 E 14835531 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3086877**

54 Título: **Método para producir aldehído**

30 Prioridad:

**26.12.2013 JP 2013268427**

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

**26.11.2019**

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)  
14-10, Nihonbashi Kayabacho 1-chome, Chuo-ku  
Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**ARAI, TSUBASA;  
KONO, JUN y  
ATAKA, YOSHIHARU**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 732 844 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para producir aldehído

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para producir aldehídos deshidrogenando alcohol primario.

### 10 **Antecedentes de la invención**

Los aldehídos son compuestos útiles como materiales de partida para reacción química y materiales de fragancia. Especialmente, los aldehídos alifáticos que tienen un peso molecular específico son útiles como materiales de fragancia por sí mismos, y además se usan como materiales de partida para derivados que tienen diferentes notas de fragancia.

15 Como métodos para producir aldehídos, de manera convencional, se conocen la deshidrogenación, la reacción de oxidación y similares que usan alcohol como un material de partida. Entre estos, debido a que la deshidrogenación es una reacción endotérmica mientras que la reacción de oxidación es una reacción exotérmica, la deshidrogenación se adopta a menudo como el método de producción de aldehídos porque el control térmico de la reacción es fácil. Por consiguiente, también se han estudiado catalizadores para deshidrogenación.

20 Por ejemplo, con el propósito de obtener compuestos de carbonilo de alta pureza con un alto rendimiento mejorando la actividad y selectividad, el documento de patente 1 (JP 05(1993)-168928 A) divulga un catalizador de deshidrogenación que incluye, como un portador, al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, silicio, titanio, circonio, magnesio y hierro, zeolita, y sílice-alúmina, en el que cada metal tiene una proporción atómica específica.

25 Con el propósito de producir aldehídos a partir de alcohol con alta selectividad, el documento de patente 2(JP 2010-99635 A) divulga un catalizador sólido para sintetizar aldehídos a través de la deshidrogenación de alcohol. El catalizador incluye cobre como una especie activa, y 0,10 mmol/g o menor es una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco es.

### 30 **Resumen de la invención**

35 En la producción de aldehído a través de la deshidrogenación de alcohol, tanto una conversión del alcohol como material de partida como la selectividad para los aldehídos que van a obtenerse necesitan ser altas. Para mejorar la conversión del alcohol, el aumento de la actividad de un catalizador usado en la reacción se considera eficaz, lo que sin embargo disminuye la selectividad para los aldehídos. Además, cuando se aumenta la actividad del catalizador usado en la reacción, se produce una condensación aldólica, que es una reacción secundaria, dando como resultado una generación de condensados aldólicos y similares, esto es, condensados aldólicos y sustancias saturadas de los condensados. Por cierto, los condensados aldólicos y similares no pueden convertirse químicamente en alcohol, o reutilizarse.

40 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir aldehídos que aporta una excelente conversión del alcohol y selectividad para aldehídos, mientras que suprime la generación de subproductos tales como condensados aldólicos.

### 45 **Breve descripción de los dibujos**

50 La Figura 1 es un diagrama de bloques que muestra un dispositivo de reacción usado en el Ejemplo 5.

### **Descripción detallada de la invención**

55 Los presentes inventores realizaron estudios basándose en la suposición de que los factores que afectan a la conversión del alcohol, a la selectividad para aldehídos y a la generación de condensados aldólicos y similares son condiciones del catalizador durante la deshidrogenación. Como resultado, los presentes inventores encontraron que, en la producción de aldehído en la que se deshidrogena un alcohol específico, añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa, la deshidrogenación del alcohol puede realizarse con una alta conversión del alcohol y una alta selectividad para aldehídos, mientras que suprime la generación de condensados aldólicos y similares.

60 Específicamente, la presente invención proporciona un método para producir un aldehído, que incluye una etapa de deshidrogenación de alcohol primario en presencia de una composición de catalizador. La composición de catalizador es una primera composición de catalizador obtenida añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa.

65

## Efecto de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar un método para producir aldehídos que aporta una excelente conversión del alcohol y selectividad para aldehídos, mientras que suprime la generación de condensados aldólicos y similares.

La presente invención se refiere a un método para producir un aldehído que incluye una etapa de deshidrogenación de alcohol primario en presencia de una composición de catalizador. La composición de catalizador es una primera composición de catalizador obtenida añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa.

Las siguientes son posibles explicaciones sobre por qué el método para producir un aldehído según la presente invención permite la producción de aldehídos con una excelente conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que suprime la generación de subproductos tales como condensados aldólicos.

En la presente invención, se obtienen aldehídos deshidrogenando alcohol primario usando una composición de catalizador que se obtiene añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un denominado catalizador de deshidrogenación basado en cobre. Dicho catalizador de deshidrogenación basado en cobre incluye sitios ácidos, y una función excesiva de estos sitios ácidos da lugar a una reacción de Tishchenko de aldehídos generados, lo que resulta en la desproporción de aldehídos con dos moléculas, la generación de ésteres y por tanto la reducción en la selectividad para aldehídos.

Cuando una sustancia básica se añade al catalizador de deshidrogenación basado en cobre para neutralizar los sitios ácidos, la reacción de Tishchenko se suprime y la selectividad para aldehídos se mejora, mientras que la actividad del catalizador en la deshidrogenación disminuye. Además, la sustancia básica añadida funciona como catalizador básico y promueve una condensación aldólica de aldehídos generados especialmente en la deshidrogenación de alcohol primario, dando como resultado una generación de condensados aldólicos y similares.

En la presente invención, añadiendo una sal de potasio de un ácido débil que tiene una basicidad adecuada y una relativamente alta de propiedad de donación de electrones en el catalizador de deshidrogenación basado en cobre, la sal puede suprimir la disminución en la actividad del catalizador y la función como un catalizador básico mientras que mantiene la propiedad de neutralizar sitios ácidos. Además, debido a la capacidad de donación de electrones del mismo aumenta la densidad de electrones de los sitios activos catalíticos, se promueve la desorción de aldehídos generados del catalizador, y por tanto se mejora la selectividad para aldehídos mientras que se suprime la progresión de una condensación aldólica sin dañar una alta conversión del alcohol.

## &lt;Composición de catalizador&gt;

En la presente invención, la composición de catalizador es una primera composición de catalizador obtenida añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa. El catalizador de deshidrogenación se compone preferiblemente de dos o tres o más componentes que contienen cobre y elementos metálicos distintos del cobre. Los ejemplos preferibles de los elementos metálicos distintos del cobre incluyen hierro, cinc, cromo, cobalto, níquel, manganeso, aluminio, silicio y titanio. Entre esos, en términos de la selectividad para aldehídos, respeto con el medioambiente y seguridad, son más preferidos hierro, cromo, manganeso, aluminio y cinc, son adicionalmente preferidos hierro, cromo, aluminio y manganeso, y es todavía adicionalmente preferido hierro. Los ejemplos del catalizador de deshidrogenación incluyen CuFeAl, CuCrMn y CuZnAl. Entre estos, son preferidos CuFeAl y CuCrMn, y es más preferido CuFeAl.

Es preferible que el catalizador de deshidrogenación se soporte sobre un portador. El portador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, cinc, silicio, titanio y similares, zeolita y sílice-alúmina. En términos de la selectividad para aldehídos, el portador es más preferiblemente un óxido o un hidróxido de cinc o aluminio, y además preferiblemente un óxido o un hidróxido de aluminio.

El catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es preferiblemente un catalizador que contiene cobre-hierro-aluminio (CuFeAl). La proporción atómica de los elementos que constituyen el catalizador (cobre/hierro/aluminio) es preferiblemente de 1/0,4-2,5/0,5-5,0, y más preferiblemente de 1/0,5-1,0/1,5-3,5. También, el catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es preferiblemente un catalizador que contiene cobre-cromo-manganeso (CuCrMn). La proporción atómica de los elementos que constituyen el catalizador (cobre/cromo/manganeso) es preferiblemente de 1/0,5-2,0/0-0,5, y más preferiblemente de 1/0,7-1,3/0-0,3.

El catalizador de deshidrogenación puede bien calcinarse o bien no calcinarse. En el caso de la calcinación del catalizador de deshidrogenación, la temperatura de calcinación está generalmente en un intervalo de 100°C o superior a 1200°C o inferior, y preferiblemente en un intervalo de 400°C o superior a 900°C o inferior. El tiempo de calcinación no se limita especialmente, y se prefiere 10 horas o menos desde un punto de vista económico.

Una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco es de 0,11 mmol/g o más, y preferiblemente de 0,12 mmol/g o más en términos de la mejora de la conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que se suprime la generación de condensados aldólicos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco es de 0,20 mmol/g o menos, preferiblemente de 0,16 mmol/g o menos, más preferiblemente de 0,15 mmol/g o menos, y además preferiblemente de 0,14 mmol/g o menos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco está en un intervalo de 0,11 a 0,16 mmol/g, preferiblemente en un intervalo de 0,12 a 0,15 mmol/g, y más preferiblemente en un intervalo de 0,12 a 0,14 mmol/g.

También, una cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono es preferiblemente de 0,65 mmol/g o más, y más preferiblemente de 0,70 mmol/g o más en términos de la mejora de la conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que se suprime la generación de condensados aldólicos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono es preferiblemente de 1,50 mmol/g o menos, y más preferiblemente de 1,30 mmol/g o menos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono está preferiblemente en un intervalo de 0,65 a 1,50 mmol/g, y más preferiblemente en un intervalo de 0,70 a 1,30 mmol/g.

Además, una diferencia entre la cantidad de sitios básicos de superficie y la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador está, por ejemplo, en un intervalo de 0,40 a 1,30 mmol/g, preferiblemente en un intervalo de 0,50 a 1,20 mmol/g, y más preferiblemente en un intervalo de 0,60 a 1,10 mmol/g en términos de la mejora de la conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que se suprime la generación de condensados aldólicos.

En el método de producción de la presente invención, en términos de mejora de la conversión del alcohol y la selectividad para aldehídos, la sal de potasio del ácido débil es preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en carbonato de potasio, acetato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio.

En el método de producción de la presente invención, la cantidad de adición de la sal de potasio del ácido débil es preferiblemente de 0,1 mmol o más, más preferiblemente de 0,2 mmol o más, basándose en la cantidad total de 1 g de los elementos metálicos en el catalizador de deshidrogenación, en términos de la mejora de la conversión del alcohol y selectividad para aldehídos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de adición de la sal de potasio del ácido débil es preferiblemente de 1,0 mmol o menos, más preferiblemente de 0,8 mmol o menos, basándose en la cantidad total de 1 g de los elementos metálicos en el catalizador de deshidrogenación. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de adición de la sal de potasio del ácido débil es preferiblemente de 0,1 a 1,0 mmol, y más preferiblemente de 0,2 a 0,8 mmol basándose en la cantidad total de 1 g de los elementos metálicos en el catalizador de deshidrogenación.

En el método de producción de la presente invención, la composición de catalizador es preferiblemente una segunda composición de catalizador obtenida calcinando la primera composición de catalizador. La temperatura de calcinación está generalmente en un intervalo de 100°C o superior a 1200°C o inferior, y preferiblemente en un intervalo de 400°C o superior a 900°C o inferior.

La cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco es de 0,11 mmol/g o más, y preferiblemente de 0,12 mmol/g o más en términos de la mejora de la conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que se suprime la generación de condensados aldólicos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco es de 0,20 mmol/g o menos, preferiblemente de 0,16 mmol/g o menos, más preferiblemente de 0,15 mmol/g o menos, y de manera adicionalmente preferible 0,14 mmol/g o menos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco está preferiblemente en un intervalo de 0,11 a 0,16 mmol/g, de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,12 a 0,15 mmol/g, y todavía de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,12 a 0,14 mmol/g.

También, la cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono es preferiblemente de 0,65 mmol/g o más, y más preferiblemente de 0,70 mmol/g o más en términos de la mejora de la conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que se suprime la generación de condensados

aldólicos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono es preferiblemente de 1,50 mmol/g o menos, y más preferiblemente de 1,30 mmol/g o menos. Desde el mismo punto de vista, la cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono está preferiblemente en un intervalo de 0,65 a 1,50 mmol/g, y más preferiblemente en un intervalo de 0,70 a 1,30 mmol/g.

Además, la diferencia entre la cantidad de sitios básicos de superficie y la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador está, por ejemplo, en un intervalo de 0,40 a 1,30 mmol/g, preferiblemente en un intervalo de 0,50 a 1,20 mmol/g, y más preferiblemente en un intervalo de 0,60 a 1,10 mmol/g en términos de la mejora de la conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que se suprime la generación de condensados aldólicos.

También, la presente invención proporciona una composición de catalizador (primera composición de catalizador) para obtener un aldehído mediante la deshidrogenación de alcohol primario, obteniéndose la composición de catalizador añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa.

La primera composición de catalizador de la presente invención se obtiene preferiblemente mezclando el catalizador de deshidrogenación y la sal de potasio de un ácido débil. Por ejemplo, el catalizador de deshidrogenación y la sal de potasio del ácido débil pueden mezclarse añadiendo una disolución acuosa de la sal de potasio del ácido débil al catalizador de deshidrogenación, seguido por agitación, y evaporación hasta sequedad.

Alternativamente, la presente invención también proporciona una segunda composición de catalizador obtenida mezclando el catalizador de deshidrogenación y la sal de potasio del ácido débil, y después de eso calcinando la mezcla. Por ejemplo, la segunda composición de catalizador se obtiene añadiendo una disolución acuosa de la sal de potasio del ácido débil al catalizador de deshidrogenación, seguido por agitación, evaporación hasta sequedad, y después de eso calcinación, mediante lo cual el catalizador de deshidrogenación y la sal de potasio del ácido débil pueden mezclarse y luego calcinarse. La temperatura de calcinación está generalmente en un intervalo de 100°C o superior a 1200°C o inferior, y preferiblemente en un intervalo de 400°C o superior a 900°C o inferior. El tiempo de calcinación no se limita especialmente, y se prefiere 10 horas o menos desde un punto de vista económico.

La composición de catalizador de la presente invención (en la memoria descriptiva, la "composición de catalizador" se refiere tanto a la primera composición de catalizador como a la segunda composición de catalizador) puede estar bien en forma de polvo o bien en forma de una película. El catalizador de deshidrogenación puede ser un catalizador en el que se pulveriza una sola sustancia activa catalítica, o puede soportarse sobre un portador. El portador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, cinc, silicio, titanio y similares, zeolita y sílice-alúmina. En términos de la conversión del alcohol, el portador es más preferiblemente un óxido o un hidróxido de cinc o aluminio, y de manera adicionalmente preferible un óxido de cinc o un óxido o un hidróxido de aluminio.

La composición de catalizador en forma de una película es, por ejemplo, una composición de catalizador que tiene una capa de composición de catalizador de 1 mm o menos en grosor sobre un soporte. En este caso, en términos de la supresión de la permanencia de alcohol en los poros de la capa de composición de catalizador y la obtención de alta selectividad para aldehídos, el grosor de la capa de composición de catalizador en forma de una película es preferiblemente de 400 micrómetros o menos, más preferiblemente de 100 micrómetros o menos, de manera adicionalmente preferible de 50 micrómetros o menos, y todavía de manera adicionalmente preferible de 30 micrómetros o menos. Además, en términos de asegurar la resistencia de la forma de una película y obtener durabilidad en resistencia, el grosor de la capa de composición de catalizador en forma de una película es preferiblemente de 0,01 micrómetros o más, y más preferiblemente de 1 micrómetros o más.

Como la estructura de la composición de catalizador de tipo película, puede seleccionarse cualquier estructura que corresponda a la forma de un reactor. Ejemplos de la composición de catalizador de tipo película incluyen una capa de recubrimiento de composición de catalizador que se forma sobre una superficie de la pared en el interior de un tubo, y una composición de catalizador que se moldea en una forma de placa fina para dividir el interior de un tubo en una pluralidad de trayectorias de flujo axiales. Ambos pueden usarse de manera adecuada para un reactor de flujo tubular. También, la composición de catalizador de tipo película puede ser una capa de recubrimiento de composición de catalizador que se forma sobre una superficie de una placa plana con forma de aleta abierta montada en el interior de un recipiente, o similar. Dicha composición de catalizador de tipo película puede usarse de manera adecuada para un reactor de tipo recipiente. En términos de asegurar la superficie de un cuerpo de catalizador, sobre la cual se suministra el material de partida de la reacción y se recoge un producto, tan grande como sea posible, y avanzar la reacción de manera eficaz, la composición de catalizador de tipo película se proporciona preferiblemente sobre un conjunto de tubos empaquetados que tiene cada uno un diámetro interior de varios milímetros a varias docenas de milímetros, o sobre una superficie interior de la pared de un cuerpo estructural con forma de panal que tiene una densidad de células de varias docenas de células a varios cientos de células por

pulgada cuadrada.

Para formar la composición de catalizador de tipo película en la estructura anterior, en términos de obtener tanto una capa de catalizador fina como una alta resistencia mecánica, es preferible fijar la composición de catalizador sobre la superficie de un soporte.

El soporte está hecho preferiblemente de metal u otros materiales que tienen rigidez, los ejemplos específicos de los cuales incluyen una lámina metálica, un material compuesto de carbono, arcilla y similares. Entre estos, se prefiere una lámina metálica. Como la lámina metálica, se prefieren una lámina de cobre, una lámina inoxidable, una lámina de aluminio y similares, y se prefieren más una lámina de cobre y una lámina inoxidable.

Un ejemplo de la composición de catalizador de tipo película es un catalizador obtenido recubriendo un soporte con una mezcla de una composición de catalizador y un aglutinante, y curando el aglutinante para fijar la composición de catalizador sobre el soporte.

Un ejemplo del aglutinante usado en el presente documento es un compuesto macromolecular o un compuesto inorgánico. Los ejemplos específicos del compuesto macromolecular incluyen resina celulósica tal como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, resina de flúor tal como politetrafluoroetileno y poli(fluoruro de vinilideno), resina de uretano, resina epoxídica, resina de poliéster, resina de fenol, resina de melamina, resina de silicio y similares. Los ejemplos específicos del compuesto inorgánico incluyen sales de compuestos inorgánicos tales como sílice, alúmina, y similares.

Un método a modo de ejemplo para obtener la composición de catalizador de tipo película es un método de formación de una capa de recubrimiento que contiene la composición de catalizador sobre la superficie de soporte tal como soporte tubular, plano o con forma de panal de abeja. Como el actual método de recubrimiento, puede usarse cualquier método convencional conocido. Los ejemplos del método de recubrimiento incluyen deposición en fase vapor física tal como pulverización catódica, deposición química en fase vapor, y un método de impregnación a partir de un sistema de disolución así como un método de aplicación de una mezcla de una composición de catalizador y un aglutinante usando un recubridor de barra, una paleta, pulverización, inmersión, centrifugado, fotograbado, revestimiento de matriz, o similares.

(Producción de catalizador de deshidrogenación)

El método de producción del catalizador de deshidrogenación en la presente invención no se limita siempre que el catalizador pueda promover la deshidrogenación. El catalizador que contiene cobre-hierro-aluminio, el cual es un modo adecuado del catalizador, se produce preferiblemente mediante un método en el cual se realizan las siguientes de primera a tercera etapas en este orden.

(Primera etapa)

La primera etapa es una etapa de suspensión de al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, silicio, titanio, circonio, magnesio y hierro, zeolita, y sílice-alúmina (a continuación en el presente documento, denominados portador) en un medio acuoso, y hacer reaccionar una sal de cobre soluble en agua y una sal de hierro soluble en agua con una sustancia alcalina en la suspensión, precipitándose de ese modo un compuesto de cobre y un compuesto de hierro sobre la superficie del portador.

En primer lugar, una sal de cobre soluble en agua y una sal de hierro soluble en agua se disuelven en agua de manera que la proporción atómica de Cu/Fe es de 1/0,4-2,5. En esta disolución acuosa, un portador se suspende de manera que la proporción atómica de Cu/átomo metálico del portador es de 1/0,1-3,0. La suspensión se calienta hasta una temperatura de 60°C a 120°C, y se añade a la suspensión calentada una disolución acuosa de una sustancia alcalina en una cantidad correspondiente al total de números equivalentes de iones de cobre y hierro, mediante lo cual un compuesto de cobre y un compuesto de hierro se precipitan sobre la superficie del portador del catalizador.

Los ejemplos de la sal de cobre soluble en agua usados en la presente invención incluyen sulfato cúprico, cloruro cúprico, nitrato cúprico y similares. También puede usarse una mezcla de estos. Los ejemplos de la sal de hierro soluble en agua usada en la presente invención incluyen sulfato ferroso, cloruro ferroso, nitrato ferroso y similares. También puede usarse una mezcla de estos, pero el sulfato ferroso es adecuado desde un punto de vista económico.

Un ejemplo de la sustancia alcalina usada en la presente invención es un hidróxido o un carbonato de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Aunque el método de añadir la sustancia alcalina a la suspensión no se limita especialmente, estas sustancias alcalinas se añaden generalmente en forma de una disolución acuosa considerando la operabilidad. Cuando un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo se usa como la sustancia alcalina, es deseable hacerlo gotear lentamente para no dañar la filtrabilidad del catalizador precipitado. En la presente invención, es adecuado para su uso un carbonato de metal alcalino. La concentración de estas sustancias alcalinas

puede seleccionarse de manera arbitraria. Considerando la productividad del catalizador, también puede usarse un precipitante muy concentrado. Por ejemplo, en el caso de carbonato de sodio, una disolución acuosa que contiene carbonato de sodio en una concentración del 20 al 23% en masa es apropiada.

5 Como para el portador usado en la primera etapa, esto es, al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, silicio, titanio, circonio, magnesio y hierro, zeolita, y sílice-alúmina, puede usarse directamente tras prepararse en un recipiente de reacción, o puede prepararse de antemano de manera separada un portador. Es preferible que estos portadores tengan un diámetro de partícula relativamente uniforme. Un diámetro de partícula promedio del portador es de 0,1 micrómetros a 500 micrómetros, y preferiblemente de 0,4 micrómetros a 50 micrómetros. Un método a modo de ejemplo para preparar el portador en el recipiente de reacción es un método de disolución en agua de una sal férrica tal como un sulfato, un nitrato, y un clorhidrato en una cantidad que va a usarse como el portador, y gotear en el mismo un carbonato de metal alcalino, por ejemplo, una disolución acuosa de carbonato de sodio, a una temperatura de 60°C o superior en una cantidad que corresponde a un número de equivalentes de iones de hierro como para neutralizar la disolución. En este método, cargando una sal de cobre y una sal de hierro en la suspensión sin purificar un precipitado generado, la primera etapa puede realizarse de manera continua. Si se usan los portadores que tienen propiedades uniformes, es posible producir un catalizador con rendimiento estable adicional. Por tanto, el uso de portadores que tienen propiedades uniformes es además ventajoso en producción a escala industrial.

20 (Segunda etapa)

La segunda etapa es una etapa de hacer reaccionar aluminio soluble en agua con una sustancia alcalina en la suspensión obtenida en la primera etapa, precipitando de ese modo un compuesto de aluminio sobre la superficie de las partículas sólidas presentes en la suspensión obtenida en la primera etapa.

25 La segunda etapa se realiza: goteando, en la suspensión obtenida en la primera etapa, (i) una disolución acuosa de una sal de aluminio soluble en agua (donde la cantidad de Al en este caso basándose en la sal de cobre soluble en agua usada en la primera etapa, es decir Cu/Al, es de 1/0,1-5,0 y preferiblemente de 1/0,5-3,0 en la proporción atómica) y (ii) una sustancia alcalina en una cantidad que corresponde al número de equivalentes de iones de aluminio descrita en (i) anteriormente; y precipitando un compuesto de aluminio mientras que se mantiene la temperatura de la suspensión de 60°C a 120°C.

30 Ejemplos de la sal de aluminio soluble en agua descrita en (i) anteriormente incluyen sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y diversos alumbres. Entre estos, sulfato de aluminio es adecuado. También puede usarse una mezcla de estos.

35 Ejemplos de la sustancia alcalina descrita en (ii) anteriormente incluyen las sustancias alcalinas que van a usarse en la primera etapa. El método de adición de la sustancia alcalina es preferiblemente adición en forma de una disolución acuosa en términos de operabilidad. La concentración de la sustancia alcalina no se limita especialmente, y una disolución acuosa que contiene la sustancia alcalina en una concentración de aproximadamente el 20% en masa se prefiere desde un punto de vista económico. Para prevenir un cambio rápido de pH de la suspensión, el método de adición de la sustancia alcalina es preferiblemente tal que la disolución acuosa descrita en (i) anteriormente y la sustancia alcalina o la disolución de la misma descrita en (ii) anteriormente se añaden simultáneamente a la suspensión.

40 Las realizaciones a modo de ejemplo de la segunda etapa son de la siguiente manera: (a) precipitar solo un compuesto de aluminio; (b) precipitar simultáneamente un compuesto de aluminio y un compuesto de cobre; (c) precipitar simultáneamente un compuesto de aluminio y un compuesto de cobre en la primera fase, y precipitar un compuesto de aluminio en la segunda fase; d) repetir una combinación de estas etapas varias veces. Una suspensión obtenida en el método descrito anteriormente se ajusta a un pH de 7,0 o superior, y se envejece desde 0 hasta 8 horas.

45 (Tercera etapa)

50 En la tercera etapa, el precipitado obtenido en la segunda etapa se separa mediante un método habitual y se lava con agua. La suspensión o polvo obtenidos se seca y se calcina en caso necesario. La temperatura de calcinación está generalmente en un intervalo de 100°C o superior a 1200°C o inferior, y preferiblemente en un intervalo de 400°C o superior a 900°C o inferior. El tiempo de calcinación no se limita especialmente, y 10 horas o menos se prefiere desde un punto de vista económico. El compuesto resultante tras la calcinación puede pulverizarse, pero pueden usarse directamente como un catalizador sin pulverización catódica.

<Etapa de deshidrogenación de alcohol primario en presencia de la composición de catalizador>

60 En el método de producción de la presente invención, en términos de usabilidad de aldehídos generados como materiales de fragancia, el alcohol primario es preferiblemente un alcohol alifático con un número de carbonos de 4 a 15, y más preferiblemente un alcohol alifático con un número de carbonos de 6 a 12.

5 El alcohol puede ser bien un alcohol alifático saturado o un alcohol alifático insaturado. En términos de usabilidad de los aldehídos generados como materiales de fragancia, se prefiere un alcohol alifático saturado. Especialmente, se prefiere un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 4 a 15, y se prefiere más un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 6 a 12.

10 El alcohol tiene un grupo alquilo o un grupo alqueno o un grupo alquino de cadena lineal, ramificado o cíclico. En términos de usabilidad de los aldehídos generados como materiales de fragancia, se prefiere un alcohol que tiene un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado, y se prefiere más un alcohol que tiene un grupo alquilo de cadena lineal. Entre estos, se prefiere un alcohol que tiene un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal con un número de carbonos de 4 a 15, y se prefiere más un alcohol que tiene un grupo alquilo de cadena lineal con un número de carbonos de 6 a 12.

15 Ejemplos específicos del alcohol incluyen butanol, alcohol hexílico, alcohol isohexílico, alcohol octílico, alcohol isooctílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol nonílico, alcohol isononílico, alcohol 3,5,5-trimetilhexílico, alcohol decílico, alcohol undecílico, alcohol 3,7-dimetiloctílico, alcohol 2-propilheptílico, alcohol laurílico (alcohol dodecílico), alcohol miristílico, geraniol, ciclopentilmetanol, ciclopentenilmetanol, ciclohexilmetanol, ciclohexenilmetanol, y similares. Entre estos, en términos de usabilidad de aldehídos generados como fragancias, se prefieren alcohol hexílico, alcohol isohexílico, alcohol octílico, alcohol isooctílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol nonílico, alcohol isononílico, alcohol 3,5,5-trimetilhexílico, alcohol decílico, alcohol undecílico, alcohol 3,7-dimetiloctílico, alcohol 2-propilheptílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico y geraniol, y se prefieren más alcohol hexílico, alcohol octílico, alcohol nonílico, alcohol decílico, alcohol undecílico y alcohol laurílico, y se prefieren más alcohol octílico, alcohol undecílico y alcohol laurílico.

25 La etapa de deshidrogenación de alcohol primario según el método de producción de la presente invención se realiza a, por ejemplo, de 180°C a 300°C. En términos de la conversión del alcohol, la etapa de deshidrogenación alcohol primario se realiza preferiblemente a 200°C o superior y 300°C o inferior. Dicho de otro modo, en términos de la conversión del alcohol, la etapa se realiza preferiblemente a 200°C o superior, y se realiza más preferiblemente a 230°C o superior. Además, desde el mismo punto de vista, la etapa se realiza preferiblemente a 300°C o inferior, y se realiza más preferiblemente a 270°C o inferior.

35 En términos de productos de vaporización, la etapa de deshidrogenación de alcohol primario según el método de producción de la presente invención se realiza a una presión absoluta de , por ejemplo, 13 a 102 kPa. Cuando el número de carbonos del alcohol como un material de partida es de 10 o menos, la presión de la deshidrogenación es preferiblemente de 80 a 102 kPa, y más preferiblemente a 101 kPa, esto es, a presión atmosférica. Cuando el número de carbonos del alcohol como un material de partida es de 11 o más, la presión es preferiblemente de 13 a 60 kPa.

40 En la etapa de deshidrogenación de alcohol primario según el método de producción de la presente invención, es preferible extraer aldehídos de manera continua, esto es, productos de reacción, del recipiente de reacción. Extrayendo aldehídos de esta manera, es posible suprimir el contacto de los aldehídos con un catalizador y avanzar a una reacción adicional, de modo que puede evitarse el deterioro de los aldehídos generados.

45 También, en el método de producción de la presente invención, la etapa de deshidrogenación de alcohol primario en presencia de la composición de catalizador para obtener aldehídos no se limita especialmente siempre que el alcohol primario pueda ponerse en contacto con la composición de catalizador. La reacción puede ser bien una reacción en fase líquida o bien una reacción en fase gaseosa.

50 En el caso de que la etapa de deshidrogenación de alcohol primario según el método de producción de la presente invención es la reacción en fase líquida, el disolvente puede ser alcohol primario u otros disolventes inertes a la reacción. Los ejemplos de los otros disolventes incluyen hidrocarburos, éteres, aminas y similares.

55 En el caso de que la etapa de deshidrogenación de alcohol primario según el método de producción de la presente invención es la reacción en fase líquida, la proporción de la composición de catalizador con respecto al alcohol primario puede ser, por ejemplo, de 1 a 100 partes en masa, y preferiblemente de 1 a 20 partes en masa basándose en 100 partes en masa del alcohol primario.

60 La etapa de deshidrogenación de alcohol primario según el método de producción de la presente invención puede realizarse mediante bien un método discontinuo o bien un método continuo.

Con respecto a la realización anteriormente descrita, la presente invención divulga además el siguiente método de producción de aldehído.

65 <1> Un método para producir un aldehído, que incluye una etapa de deshidrogenación de alcohol primario en presencia de una composición de catalizador, en el que la composición de catalizador es una primera composición de catalizador obtenida añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que

contiene cobre como una especie activa, y una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco está en un intervalo de 0,11 mmol/g o más a 0,20 mmol/g o menos.

5 <2> El método para producir un aldehído según <1>, en el que la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco es de 0,11 mmol/g o más, y preferiblemente de 0,12 mmol/g o más, preferiblemente de 0,16 mmol/g o menos, más preferiblemente de 0,15 mmol/g o menos, y de manera  
10 adicionalmente preferible de 0,14 mmol/g o menos, preferiblemente en un intervalo de 0,11 a 0,16 mmol/g, más preferiblemente en un intervalo de 0,12 a 0,15 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,12 a 0,14 mmol/g.

<3> El método para producir un aldehído según <1> o <2>, en el que una cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción  
15 de temperatura programada de dióxido de carbono es preferiblemente de 0,65 mmol/g o más, y más preferiblemente de 0,70 mmol/g o más, preferiblemente de 1,50 mmol/g o menos, y más preferiblemente de 1,30 mmol/g o menos, preferiblemente en un intervalo de 0,65 a 1,50 mmol/g, y más preferiblemente en un intervalo de 0,70 a 1,30 mmol/g.

<4> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <3>, en el que el catalizador de deshidrogenación se soporta sobre un portador.

<5> El método para producir un aldehído según <4>, en el que el portador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, cinc, silicio, titanio y similares, zeolita y sílice-alúmina, más preferiblemente un óxido o un hidróxido de cinc o aluminio, y de manera adicionalmente preferible un óxido o un  
25 hidróxido de aluminio.

<6> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <5>, en el que el catalizador de deshidrogenación se compone preferiblemente de dos componentes o tres o más componentes que contienen cobre y elementos metálicos distintos del cobre, en el que los elementos metálicos distintos del cobre son preferiblemente  
30 hierro, cinc, cromo, cobalto, níquel, manganeso, aluminio, silicio y titanio, más preferiblemente hierro, cromo, manganeso, aluminio y cinc, y de manera adicionalmente preferible hierro, cromo, aluminio y manganeso, y todavía de manera adicionalmente preferible hierro.

<7> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <6>, en el que el catalizador de deshidrogenación es preferiblemente CuFeAl, CuCrMn o CuZnAl, más preferiblemente CuFeAl o CuCrMn, y de manera adicionalmente preferible CuFeAl.

<8> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <6>, en el que el catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es un catalizador que contiene cobre-hierro-aluminio (CuFeAl), y la proporción atómica de los elementos que constituyen el catalizador (cobre/hierro/aluminio) es preferiblemente de 1/0,4-2,5/0,5-5,0, y más preferiblemente de 1/0,5-1,0/1,5-3,5.

<9> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <6>, en el que el catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es un catalizador que contiene cobre-cromo-manganeso (CuCrMn), y la proporción atómica de los elementos que constituyen el catalizador (cobre/cromo/manganeso) es preferiblemente de 1/0,5-2,0/0-0,5, y más preferiblemente de 1/0,7-1,3/0-0,3.

<10> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <9>, en el que el catalizador de deshidrogenación es un catalizador de deshidrogenación calcinado.

<11> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <10>, en el que una diferencia entre la cantidad de sitios básicos de superficie y sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador está preferiblemente en un intervalo de 0,40 a 1,30 mmol/g, más preferiblemente en un intervalo de 0,50 a 1,20 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,60 a 1,10 mmol/g.

<12> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <11>, en el que una cantidad de adición de la sal de potasio del ácido débil es preferiblemente de 0,1 mmol o más, más preferiblemente de 0,2 mmol o más, y preferiblemente de 1,0 mmol o menos, más preferiblemente de 0,8 mmol o menos, y preferiblemente de 0,1 a 1,0 mmol, y más preferiblemente de 0,2 a 0,8 mmol basándose en una cantidad total de 1 g de elementos metálicos en el catalizador de deshidrogenación.

<13> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <12>, en el que la composición de catalizador es preferiblemente una segunda composición de catalizador obtenida calcinando la primera composición de catalizador.

<14> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <13>, en el que la temperatura de calcinación

está preferiblemente en un intervalo de 100°C o superior a 1200°C o inferior, y más preferiblemente en un intervalo de 400°C o superior a 900°C o inferior.

5 <15> El método para producir un aldehído según <13> o <14>, en el que una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco es de 0,11 mmol/g o más, y preferiblemente de 0,12 mmol/g o más, de 0,20 mmol/g o menos, preferiblemente de 0,16 mmol/g o menos, de manera adicionalmente preferible de 0,15 mmol/g o menos, y todavía de manera adicionalmente preferible de 0,14 mmol/g o menos, preferiblemente en un intervalo de 0,11 a 0,16 mmol/g, de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,12 a 0,15 mmol/g, y todavía de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,12 a 0,14 mmol/g.

15 <16> El método para producir un aldehído según cualquiera de <13> a <15>, en el que una cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono es preferiblemente de 0,65 mmol/g o más, y más preferiblemente de 0,70 mmol/g o más, preferiblemente de 1,50 mmol/g o menos, y más preferiblemente de 1,30 mmol/g o menos, preferiblemente en un intervalo de 0,65 a 1,50 mmol/g, y más preferiblemente en un intervalo de 0,70 a 1,30 mmol/g.

20 <17> El método para producir un aldehído según cualquiera de <13> a <16>, en el que una diferencia entre la cantidad de sitios básicos de superficie y la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la segunda composición de catalizador está preferiblemente en un intervalo de 0,40 a 1,30 mmol/g, más preferiblemente en un intervalo de 0,50 a 1,20 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,60 a 1,10 mmol/g.

25 <18> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <17>, en el que el alcohol primario es preferiblemente un alcohol alifático con un número de carbonos de 4 a 15, y más preferiblemente un alcohol alifático con un número de carbonos de 6 a 12.

30 <19> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <18>, en el que el alcohol primario es preferiblemente un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 4 a 15, y más preferiblemente un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 6 a 12.

35 <20> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <19>, en el que la etapa de deshidrogenación alcohol primario se realiza preferiblemente de 180°C a 300°C, más preferiblemente se realiza a 200°C o superior y 300°C o inferior, preferiblemente se realiza a 200°C o superior, y más preferiblemente se realiza a 230°C o superior, preferiblemente se realiza a 300°C o inferior, y más preferiblemente se realiza a 270°C o inferior.

40 <21> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <20>, en el que la etapa de deshidrogenación de alcohol primario se realiza preferiblemente de 13 a 102 kPa.

45 <22> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <21>, en el que, cuando el número de carbonos del alcohol como un material de partida es de 10 o menos, la etapa de deshidrogenación de alcohol primario se realiza preferiblemente de 80 a 102 kPa, y más preferiblemente se realiza a 101 kPa, es decir, a presión atmosférica.

<23> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <21>, en el que, cuando el número de carbonos del alcohol como un material de partida es de 11 o más, la etapa de deshidrogenación de alcohol primario se realiza preferiblemente de 13 a 60 kPa.

50 <24> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <23>, en el que, en la etapa de deshidrogenación de alcohol primario, se extrae de manera continua un aldehído como un producto de reacción del recipiente de reacción.

55 <25> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <24>, en el que la sal de potasio del ácido débil es al menos una seleccionada de carbonato de potasio, acetato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio.

<26> El método para producir un aldehído según cualquiera de <1> a <25>, en el que la etapa de deshidrogenación de alcohol primario es una reacción en fase líquida o una reacción en fase gaseosa.

60 <27> El método para producir un aldehído según <26>, en el que la etapa de deshidrogenación de alcohol primario es una reacción en fase líquida, y la proporción de la composición de catalizador con respecto al alcohol primario es preferiblemente de 1 a 100 partes en masa, y más preferiblemente de 1 a 20 partes en masa basándose en 100 partes en masa del alcohol primario.

65 <28> Una composición de catalizador para obtener un aldehído deshidrogenando de alcohol primario, en la que la composición de catalizador se obtiene añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de

deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa, y una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco está en un intervalo de 0,10 mmol/g o más a 0,20 mmol/g o menos.

- 5 <29> La composición de catalizador según <28>, en la que el catalizador de deshidrogenación es un catalizador de deshidrogenación calcinado.
- 10 <30> La composición de catalizador según <29>, en la que la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco es de 0,11 mmol/g o más, y preferiblemente de 0,12 mmol/g o más, preferiblemente de 0,16 mmol/g o menos, más preferiblemente de 0,15 mmol/g o menos, y de manera adicionalmente preferible de 0,14 mmol/g o menos, preferiblemente en un intervalo de 0,11 a 0,16 mmol/g, más preferiblemente en un intervalo de 0,12 a 0,15 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,12 a 0,14 mmol/g.
- 15 <31> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <30>, en la que la cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono es preferiblemente de 0,65 mmol/g o más, y más preferiblemente de 0,70 mmol/g o más, preferiblemente de 1,50 mmol/g o menos, y más preferiblemente de 1,30 mmol/g o menos, preferiblemente en un intervalo de 0,65 a 1,50 mmol/g, y más preferiblemente en un intervalo de 0,70 a 1,30 mmol/g.
- 20 <32> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <31>, en la que el catalizador de deshidrogenación se soporta sobre un portador.
- 25 <33> La composición de catalizador según <32>, en la que el portador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, cinc, silicio, titanio y similares, zeolita y sílice-alúmina, más preferiblemente un óxido o un hidróxido de cinc o aluminio, y de manera adicionalmente preferible un óxido o un hidróxido de aluminio.
- 30 <34> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <33>, en la que el catalizador de deshidrogenación se compone preferiblemente de dos componentes o tres o más componentes que contienen cobre y elementos metálicos distintos del cobre, en la que los elementos metálicos distintos del cobre son preferiblemente hierro, cinc, cromo, cobalto, níquel, manganeso, aluminio, silicio y titanio, más preferiblemente hierro, cromo, manganeso, aluminio y cinc, y de manera adicionalmente preferible hierro, cromo, aluminio y manganeso, y todavía de manera adicionalmente preferible hierro.
- 35 <35> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <34>, en la que el catalizador de deshidrogenación es preferiblemente CuFeAl, CuCrMn o CuZnAl, más preferiblemente CuFeAl o CuCrMn, y de manera adicionalmente preferible CuFeAl.
- 40 <36> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <34>, en la que el catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es un catalizador que contiene cobre-hierro-aluminio (CuFeAl), y la proporción atómica de los elementos que constituyen el catalizador (cobre/hierro/aluminio) es preferiblemente de 1/0,4-2,5/0,5-5,0, y más preferiblemente de 1/0,5-1,0/1,5-3,5.
- 45 <37> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <34>, en la que el catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es un catalizador que contiene cobre-cromo-manganeso (CuCrMn), y la proporción atómica de los elementos que constituyen el catalizador (cobre/cromo/manganeso) es preferiblemente de 1/0,5-2,0/0-0,5, y más preferiblemente de 1/0,7-1,3/0-0,3.
- 50 <38> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <37>, en la que una diferencia entre la cantidad de sitios básicos de superficie y sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la composición de catalizador está preferiblemente en un intervalo de 0,40 a 1,30 mmol/g, más preferiblemente en un intervalo de 0,50 a 1,20 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible en un intervalo de 0,60 a 1,10 mmol/g.
- 55 <39> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <38>, en la que el alcohol primario es preferiblemente un alcohol alifático con un número de carbonos de 4 a 15, y más preferiblemente un alcohol alifático con un número de carbonos de 6 a 12.
- 60 <40> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <39>, en la que el alcohol primario es preferiblemente un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 4 a 15, y más preferiblemente un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 6 a 12.
- 65 <41> La composición de catalizador según cualquiera de <28> a <40>, en la que la sal de potasio del ácido débil es al menos uno seleccionado de carbonato de potasio, acetato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio.
- <42> Un método para producir una composición de catalizador para deshidrogenación para producción de aldehído,

que incluye una etapa de mezclado de una sal de potasio de un ácido débil y un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa, en el que una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco está en un intervalo de 0,10 mmol/g o más a 0,20 mmol/g o menos.

5 <43> El método para producir una composición de catalizador para deshidrogenación para producción de aldehído según <42>, en el que una cantidad de adición de la sal de potasio del ácido débil en la etapa de adición de la sal de potasio del ácido débil al catalizador de deshidrogenación es preferiblemente de 0,1 mmol o más, más preferiblemente de 0,2 mmol o más, y preferiblemente de 1,0 mmol o menos, más preferiblemente de 0,8 mmol o menos, y preferiblemente de 0,1 a 1,0 mmol, y más preferiblemente de 0,2 a 0,8 mmol basándose en una cantidad total de 1 g de elementos metálicos en el catalizador de deshidrogenación.

15 <44> El método para producir una composición de catalizador para deshidrogenación para producción de aldehído según <42> o <43>, que incluye además una etapa de calcinación de una mezcla del catalizador de deshidrogenación y la sal de potasio del ácido débil.

### Ejemplos

20 En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, “%” se refiere a “% en masa” a menos que se indique lo contrario.

<Conversión del alcohol y selectividad para aldehídos>

25 Se calcularon la conversión del alcohol y la selectividad para aldehídos según las siguientes fórmulas. Para ambas propiedades, el valor más grande es mejor.

Conversión del alcohol [%] = 100 - [% del área de CG del alcohol]

30 Selectividad para aldehídos [%] = [% del área de CG del aldehído]/(100 - [% del área de CG del alcohol]) × 100

<Selectividad para condensados aldólicos>

35 Se calculó la selectividad para condensados aldólicos según la siguiente fórmula. Para la selectividad para condensados aldólicos, el valor más pequeño es mejor.

Selectividad para condensados aldólicos [%] = [% del área de CG del condensado aldólico]/(100 - [% del área de CG del alcohol]) × 100

40 Además, se usó lo siguiente como producto estándar para CG (cromatografía de gases): cuando se usó alcohol octílico como un material de partida, el condensado aldólico fue 2-hexil-2-decenal (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.).

45 <Cantidad de sitios ácidos de superficie medida mediante análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco>

Se midió un espectro TPD de adsorción de amoníaco de la composición de catalizador usando BELCAT-B fabricado por BEL Japan, Inc. Se calculó la cantidad de sitios ácidos de superficie de la composición de catalizador a partir de un área del pico de desorción de amoníaco obtenida a la temperatura del catalizador desde 100°C hasta 300°C.

50 <Cantidad de sitios básicos de superficie medida mediante análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono>

55 Se midió un espectro TPD de adsorción de dióxido de carbono de la composición de catalizador usando BELCAT-B fabricado por BEL Japan, Inc. Se calculó la cantidad de sitios básicos de superficie de la composición de catalizador a partir de un área del pico de desorción de dióxido de carbono obtenida a la temperatura del catalizador desde 100°C hasta 300°C.

<Cantidad de adición de sal de potasio de ácido débil en composición de catalizador>

60 Se midió una cantidad de potasio contenida en la composición de catalizador mediante espectrometría de absorción atómica. Se calculó una cantidad de la sal de potasio del ácido débil añadida al catalizador de deshidrogenación a partir de la cantidad obtenida de potasio. Luego, se calculó una cantidad de adición de la sal de potasio del ácido débil basándose en la cantidad total de 1 g de elementos metálicos en el catalizador de deshidrogenación.

65 <Producción de catalizador>

## Ejemplo de Producción 1 (producción de catalizador sólido basado en cobre)

En un reactor con un refrigerador de reflujo, se cargaron agua (300 g),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (48 g),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (59 g) e hidróxido de aluminio (nombre comercial "HIGILITE (marca comercial registrada) H-42M" fabricado por SHOWA DENKO K.K., 12,14 g), y se calentaron hasta 95°C mientras se agitaban. Se conservó este estado durante 1 hora mientras se mantenía la temperatura de la mezcla de 95°C a 97°C (Cu/Fe (proporción atómica) = 1/0,75, Cu/Al de hidróxido de aluminio (proporción atómica) = 1/0,7). A continuación, mientras se mantenía la temperatura, una disolución (23% en masa) en la que se disolvió  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (44,8 g, 1 equivalente basándose en el total de número de equivalentes de iones de cobre y hierro) en agua (150 g) se hizo gotear a la mezcla en 80 minutos. Un precipitado que tenía un color azul-verde, que podía reconocerse de manera visual en la mezcla, alteró su color de manera gradual a marrón, y finalmente alteró su color a negro.

Mientras se mantenía la temperatura de la mezcla de 95°C a 97°C, una disolución 1 (Cu/Fe (proporción atómica) = 1/0,75, Cu/Al de hidróxido de aluminio (proporción atómica) = 1/0,7) en la que  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4,8 g) y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (46,8 g) se disolvieron en agua (109,2 g) y una disolución 2 (22% en masa, 1 equivalente basándose en el total de número de equivalentes de iones de cobre y hierro) en la que se disolvió  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (27,6 g) en agua (98,2 g) se hicieron gotear a la mezcla simultáneamente. Se completó el goteo de la disolución 1 en 60 minutos, y se completó el goteo de la disolución 2 en 30 minutos. A esta mezcla, se hizo gotear una disolución en la que se disolvió  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (23,4 g) en agua (53,5g) en 30 minutos (Cu/Al de hidróxido de aluminio (proporción atómica) = 1/2,1). Además, a esta mezcla, se le hizo gotear el 10% en masa de una disolución acuosa de NaOH para ajustar la mezcla a pH 10,5. Luego se envejeció la mezcla durante 1 hora. Tras envejecerla, se filtró la mezcla bajo succión para obtener un precipitado. Se lavó el precipitado obtenido tres veces con 450 mL de agua, y se pulverizó el sólido obtenido ligeramente. Por tanto, se obtuvo un catalizador sólido basado en cobre (60,3 g). Se expresó la proporción atómica del catalizador sólido basado en cobre obtenido mediante cobre/hierro/aluminio (proporción atómica) = 1/0,7/2,8.

## Ejemplo de Producción 2 (producción de otro catalizador sólido basado en cobre)

Se calcinaron 30 g del catalizador sólido basado en cobre obtenido en el Ejemplo de Producción 1 a 750°C durante 1 hora en aire. Por tanto, se obtuvo un catalizador sólido basado en cobre (26 g) del Ejemplo de Producción 2. Se expresó la proporción atómica del catalizador sólido basado en cobre obtenido mediante cobre/hierro/aluminio (proporción atómica) = 1/0,7/2,8.

## Ejemplo de Producción 3 (producción de composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio)

Se lavó tres veces el catalizador sólido basado en cobre (50 g) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 anterior con 450 mL de agua, y se añadió al mismo una disolución en la que se disolvió carbonato de potasio (1,25 g, potasio 18,1 mmol) en agua (50 g). Se agitó la mezcla durante 30 minutos, y se evaporó hasta sequedad. Se pulverizó ligeramente el sólido obtenido y se calcinó a 750°C durante 1 hora en aire. Por tanto, se obtuvo una composición de catalizador (48 g) obtenida añadiendo carbonato de potasio. La cantidad de adición de la sal de potasio en la composición de catalizador obtenida fue de 0,36 mmol de potasio/g. Además, la cantidad de sitios ácidos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco fue de 0,11 mmol/g, y la cantidad de sitios básicos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono fue de 0,71 mmol/g.

## Ejemplo de Producción 4 (producción de otra composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio)

Al catalizador sólido basado en cobre (60 g) obtenido en el Ejemplo de Producción 2 anterior, se le añadió una disolución en la que se disolvió carbonato de potasio (1,5 g, potasio 21,8 mmol) en agua (50 g). Se agitó la mezcla durante 30 minutos, y se evaporó hasta sequedad. Se pulverizó ligeramente el sólido obtenido. Por tanto, se obtuvo una composición de catalizador (60,5 g) obtenida añadiendo carbonato de potasio. La cantidad de adición de la sal de potasio en la composición de catalizador obtenida fue de 0,36 mmol de potasio/g. Además, la cantidad de sitios ácidos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoníaco fue de 0,14 mmol/g, y la cantidad de sitios básicos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono fue de 0,86 mmol/g.

## Ejemplo de Producción 5 (producción de otra composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio)

(Etapa de adición de sal de metal alcalino)

Al catalizador sólido basado en cobre (60 g) obtenido en el Ejemplo de Producción 2 anterior, se le añadió una disolución en la que se disolvió carbonato de potasio (3,0 g, potasio 43,5 mmol) en agua (50 g). Se agitó la mezcla durante 30 minutos, y se evaporó hasta sequedad. Se pulverizó ligeramente el sólido obtenido. Por tanto, se obtuvo una composición de catalizador (61,0 g) obtenida añadiendo carbonato de potasio. La cantidad de adición de la sal

de potasio en la composición de catalizador obtenida fue de 0,72 mmol de potasio/g. Además, la cantidad de sitios ácidos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco fue de 0,12 mmol/g, y la cantidad de sitios básicos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono fue de 1,22 mmol/g.

(Etapa de producción de la composición de catalizador de tipo película)

Se mezclaron juntas 75 partes en masa de la composición de catalizador obtenida mediante la etapa de adición de la sal de metal alcalino, 25 partes en masa de polititanocarbosilano (nombre comercial "Tyranno Coat (marca comercial registrada) VN-100" fabricado por UBE INDUSTRIES, LTD.) como un aglutinante y 60 partes en masa de metil etil cetona en un molino de bolas para obtener un material de recubrimiento. Se recubrió el material de recubrimiento sobre una superficie de una lámina de cobre (grosor: 40 micrómetros, anchura: 15 cm x 25 cm) (soporte) usando una recubridora de barra. Se secó el material de recubrimiento obtenido de composición de catalizador sobre la lámina de cobre a 130°C durante 1 minuto, y luego se calentó a 250°C en una atmósfera de aire durante 90 minutos para curar el aglutinante en el material de recubrimiento. De manera similar a lo anterior, se recubrió el material de recubrimiento de composición de catalizador sobre la otra superficie de la lámina de cobre, luego se secó y se calentó de manera similar a lo anterior. Como resultado, se obtuvo una composición de catalizador de tipo película en la que cada una de las capas de composición de catalizador cada que tenían un grosor de 20 micrómetros se fijaron sobre ambas superficies de la lámina de cobre. La masa de la capa de composición de catalizador por área unitaria incluyendo el aglutinante fue de 20,6 g/m<sup>2</sup>, y la masa del carbonato de potasio añadido al catalizador sólido basado en cobre de la capa de composición de catalizador por área unitaria fue de 16,1 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo de Producción 6 (producción de composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de sodio)

Se obtuvo una composición de catalizador del Ejemplo de Producción 6 obtenida añadiendo carbonato de sodio de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 4 excepto que se usó carbonato de sodio en vez de carbonato de potasio. La cantidad de adición de la sal de sodio en la composición de catalizador obtenida fue de 0,36 mmol de sodio/g. Además, la cantidad de sitios ácidos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco fue de 0,23 mmol/g, y la cantidad de sitios básicos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono fue de 0,90 mmol/g.

Ejemplo de Producción 7 (producción de composición de catalizador obtenida añadiendo hidróxido de potasio)

Se obtuvo una composición de catalizador del Ejemplo de Producción 7 obtenida añadiendo hidróxido de potasio de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 4 excepto que se usó hidróxido de potasio en vez de carbonato de potasio. La cantidad de adición de la sal de potasio en la composición de catalizador obtenida fue de 0,36 mmol de potasio/g. Además, la cantidad de sitios ácidos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco fue de 0,09 mmol/g, y la cantidad de sitios básicos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono fue de 0,93 mmol/g.

Ejemplo de Producción 8 (producción de composición de catalizador obtenida añadiendo acetato de potasio)

Se obtuvo una composición de catalizador del Ejemplo de Producción 8 obtenida añadiendo acetato de potasio de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 4 excepto que se usó acetato de potasio en vez de carbonato de potasio. La cantidad de adición de la sal de potasio en la composición de catalizador obtenida fue de 0,36 mmol de potasio/g. Además, la cantidad de sitios ácidos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco fue de 0,15 mmol/g, y la cantidad de sitios básicos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono fue de 0,90 mmol/g.

Ejemplo de Producción 9 (producción de otra composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio)

Se obtuvo una composición de catalizador del Ejemplo de Producción 9 obtenida añadiendo carbonato de potasio de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 3 excepto que se usó un catalizador de cobre-cromo-manganeso (nombre comercial "N203" fabricado por JGC C&C, cobre/cromo/manganeso (proporción atómica) = 1/1/0,1) en vez del catalizador sólido basado en cobre obtenido en el Ejemplo de Producción 1 anterior. La cantidad de adición de potasio en la composición de catalizador obtenida fue de 0,36 mmol de potasio/g. Además, la cantidad de sitios ácidos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco fue de 0,02 mmol/g, y la cantidad de sitios básicos de superficie de la composición de catalizador obtenida medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono fue de 0,85 mmol/g.

## &lt;Producción de aldehído&gt;

## Ejemplo 1 (producción de n-octanal mediante reacción en fase líquida)

## 5 (Etapa de deshidrogenación)

En un matraz separable (hecho de vidrio) con un volumen interno de 500 mL, se cargaron 15 g de la composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio en el Ejemplo de Producción 3 junto con 200 g de alcohol octílico (nombre comercial "KALCOL 0898" fabricado por Kao Corporation). Mientras se agitaba la mezcla, se sopló gas nitrógeno en el matraz a 101 kPa a una velocidad de 20 L/hora, y se elevó la temperatura hasta 195°C. Se vaporizó un producto generado en el matraz separable y se descargó desde una salida de destilado, y llegó a un refrigerador enfriado a 20°C. Se separó el producto pasado a través del refrigerador en un fraccionador y se recogió en un colector de producto líquido. Se realizó la reacción durante 5 horas, y se mezclaron un reactante en el colector y un residuo en el matraz tras la reacción. Por tanto, se obtuvo n-octanal. La Tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

## Ejemplos 2, 3 y Ejemplos Comparativos 1-3 (producción de n-octanal mediante reacción en fase líquida)

Se produjeron los aldehídos de los Ejemplos 2, 3 y Ejemplos Comparativos 1-3 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que, en vez de usar la composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio en el Ejemplo de Producción 3, se usaron las siguientes composiciones de catalizador en los respectivos ejemplos: la composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio en el Ejemplo de Producción 4 (Ejemplo 2); la composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de sodio en el Ejemplo de Producción 6 (Ejemplo Comparativo 1); el catalizador sólido basado en cobre obtenido en el Ejemplo de Producción 2 (Ejemplo Comparativo 2); la composición de catalizador obtenida añadiendo hidróxido de potasio en el Ejemplo de Producción 7 (Ejemplo Comparativo 3); y la composición de catalizador obtenida añadiendo acetato de potasio en el Ejemplo de Producción 8 (Ejemplo 3). La Tabla 1 muestra los resultados de evaluación de los productos obtenidos.

## Ejemplo Comparativo 4 (producción de n-octanal mediante reacción en fase líquida)

Se produjo un aldehído del Ejemplo Comparativo 4 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la otra composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio en el Ejemplo de Producción 9 en vez de la composición de catalizador obtenida añadiendo carbonato de potasio en el Ejemplo de Producción 3. La Tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

## Ejemplo 4 (producción de aldehído n-laurílico mediante reacción en fase líquida)

Se produjo un aldehído del Ejemplo 4 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el material de partida se cambió de alcohol octílico a alcohol laurílico (alcohol dodecílico) (nombre comercial "KALCOL 2098" fabricado por Kao Corporation), y se cambió la presión de reacción de 101 kPa a 13 kPa. La Tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

## Ejemplo 5 (producción de n-octanal mediante reacción continua en fase gaseosa)

## 45 (Proceso de deshidrogenación)

La composición de catalizador de tipo película obtenida en el Ejemplo de Producción 5 se dobló en forma de placa corrugada. Se apilaron de manera alterna la composición de catalizador de tipo película doblada y una composición de catalizador de tipo película plana, y se empaquetaron en un tubo inoxidable de reacción 14 (diámetro interior: 28 mm, longitud del tubo: 150 mm, reactor de tipo flujo) (cantidad empaquetada de la composición de catalizador: 2,9 g). Se conectaron un tubo de vaporización 13 (hecho de inoxidable, diámetro interior: 2 mm, longitud del tubo: 1500 mm) y una parte de precalentamiento del gas 23 a una salida del tubo de reacción 14, y se conectaron un tubo de refrigeración 16 y un fraccionador 17 a una salida del tubo de reacción 14 (véase la Figura 1). Se calentaron el tubo de vaporización 13 y la parte de precalentamiento del gas 23 a 320°C durante 12 minutos usando una parte de calentamiento 15. Se suministró alcohol octílico (nombre comercial "KALCOL 0898" fabricado por Kao Corporation) desde una parte de suministro de alcohol de material partida 11 al tubo de reacción 14 a través de un tubo de suministro de alcohol de material partida 31 a una velocidad de 20,8 g/hora y se suministró nitrógeno desde una parte de suministro de gas 21 al tubo de reacción 14 a través de un tubo de suministro de gas 32 a una velocidad de 31,8 L/hora. En este caso, en el gas mixto del alcohol octílico vaporizado y el gas nitrógeno, la presión parcial de alcohol octílico fue de 10 kPa.

Después de eso, la temperatura interna del tubo de reacción 14 se elevó hasta 250°C mediante la parte de calentamiento 15. En este momento, la presión de reacción fue de 101 kPa. Un producto generado dentro del tubo de reacción 14 llegó al refrigerador 16 enfriado a 20°C a través de un tubo de recogida de producto 33. Se separó el producto pasado a través del refrigerador 16 en el fraccionador 17, y se extrajo a lo largo del tiempo a través de un tubo de recogida de producto líquido 34. Por tanto, se obtuvo n-octanal. Se realizó esta reacción de manera continua

durante 20 horas. La Tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

[Tabla 1]

Condiciones de reacción	Alcohol primario		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 4	Ejemplo 5
	Forma Metal	Aglutinante	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol dodecilico	Alcohol octílico
Composición de catalizador	Catalizador de deshidrogenación que contiene cobre		Poivo CuFeAl	Poivo CuFeAl	Poivo CuFeAl	Poivo CuFeAl	Poivo CuFeAl	Poivo CuFeAl	Poivo CuCrMn	Poivo CuFeAl	Película Tyranno Coat
		Calcinación	No calcinado	calcinado	calcinado	calcinado	calcinado	calcinado	No calcinado	No calcinado	No calcinado
		Ejemplo de Producción	1	2	2	2	2	2	-	1	2
		Sal añadida	Carbonato de potasio calcinada	Carbonato de potasio No calcinada	Carbonato de sodio No calcinada	Ninguna No calcinada	Hidróxido de potasio No calcinada	Acetato de potasio calcinada	Carbonato de potasio calcinada	Carbonato de potasio calcinada	Carbonato de potasio No calcinada
		Calcinación de la composición	calcinada	calcinada	calcinada	calcinada	calcinada	calcinada	calcinada	calcinada	calcinada
		Cantidad de adición de sal de metales	0.36	0.36	0.36	-	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
		Cantidad de sitios ácidos de superficie medida mediante análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco	0.11	0.14	0.23	-	0.09	0.15	0.02	0.11	0.12
		Cantidad de sitios básicos de superficie medida mediante análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono	0.71	0.86	0.90	-	0.93	0.90	0.85	0.71	1.27
		Diferencia entre la cantidad de sitios ácidos de superficie y los sitios básicos de superficie	0.60	0.72	0.67	-	0.84	0.75	0.83	0.60	1.10
		Ejemplo de Producción	3	4	6	-	7	8	9	3	5
Resultados	Cantidad de composición de catalizador	[g]	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	3.0
	Fase de reacción		Fase líquida	Fase líquida	Fase líquida	Fase líquida	Fase líquida	Fase líquida	Fase líquida	Fase líquida	Fase gaseosa
	Presión parcial del alcohol	[kPa]	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	Velocidad de suministro de alcohol	[g/h]	-	-	-	-	-	-	-	-	20.8
	Temperatura de reacción	[°C]	195	195	195	195	195	195	195	195	250
	Presión de reacción	[kPa]	101	101	101	101	101	101	101	13	101
	Conversión del alcohol	[%]	59.2	59.0	56.1	50.1	54.2	58.7	53.8	58.6	73.0
	Selectividad para aldehído	[%]	71.1	70.5	65.5	64.9	70.1	70.1	70.4	70.8	96.5
	Selectividad para condensados aldólicos	[%]	0.07	0.08	0.11	0.16	0.07	0.07	0.08	0.06	0.04

5

Se entendió a partir de la Tabla 1 que, en comparación con los aldehídos obtenidos mediante los métodos de producción de los Ejemplos Comparativos, todos los aldehídos obtenidos mediante los métodos de producción de los Ejemplos presentaron una excelente conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que se suprimió la generación de condensados aldólicos y similares.

10

**Aplicabilidad industrial**

Debido a que el método de producción de la presente invención aporta una excelente conversión del alcohol y selectividad para aldehídos mientras que se suprime la generación de condensados aldólicos y similares, es posible

15

producir de manera eficaz aldehídos, especialmente aldehídos alifáticos que tienen una configuración específica y aldehídos con excelente olor. Este método de producción puede usarse de manera adecuada como un método de producción de aldehídos útiles como materiales de fragancia.

## 5 **Lista de signos de referencia**

- 10 dispositivo de reacción
- 11 parte de suministro de alcohol de material de partida
- 10 12 bomba de suministro de material de partida
- 13 tubo de vaporización
- 15 14 tubo de reacción
- 15 parte de calentamiento
- 16 tubo de refrigeración
- 20 17 fraccionador
- 21 parte de suministro de gas
- 25 22 regulador de flujo de gas
- 23 parte de precalentamiento de gas
- 31 tubo de suministro de alcohol de material de partida
- 30 32 tubo de suministro de gas
- 33 tubo de recogida de producto
- 35 34 tubo de recogida de producto líquido
- 35 tubo de descarga de gases de escape

## REIVINDICACIONES

1. Método para producir un aldehído, que comprende una etapa de deshidrogenación de un alcohol primario en presencia de una composición de catalizador,
 

5 en el que la composición de catalizador es una primera composición de catalizador obtenida añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa, y una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco está en un intervalo de 0,11 mmol/g o más y 0,20 mmol/g o menos.
2. Método para producir un aldehído según la reivindicación 1, en el que la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco está en un intervalo de 0,11 mmol/g o más y 0,16 mmol/g o menos.
3. Método para producir un aldehído según la reivindicación 1 ó 2, en el que una cantidad de sitios básicos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador medida por un análisis de desorción de temperatura programada de dióxido de carbono está en un intervalo de 0,65 mmol/g o más y 1,50 mmol/g o menos.
4. Método para producir un aldehído según la reivindicación 3, en el que una diferencia entre la cantidad de sitios básicos de superficie y sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación en la primera composición de catalizador está en un intervalo de 0,40 a 1,30 mmol/g.
5. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador de deshidrogenación se soporta sobre un portador.
6. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es un catalizador que contiene cobre-hierro-aluminio (CuFeAl), y la proporción atómica de los elementos que constituyen el catalizador (cobre/hierro/aluminio) es de 1/0,4-2,5/0,5-5,0.
7. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que una cantidad de adición de la sal de potasio del ácido débil está en un intervalo de 0,1 mmol o más y 1,0 mmol o menos basándose en una cantidad total de 1 g de elementos metálicos en el catalizador de deshidrogenación.
8. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición de catalizador es una segunda composición de catalizador obtenida calcinando la primera composición de catalizador.
9. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el alcohol primario es un alcohol alifático con un número de carbonos de 4 a 15.
10. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sal de potasio del ácido débil es al menos una seleccionada de carbonato de potasio, acetato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio.
11. Composición de catalizador para obtener un aldehído deshidrogenando alcohol primario,
 

55 en la que la composición de catalizador se obtiene añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa, y una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco está en un intervalo de 0,11 mmol/g o más y 0,20 mmol/g o menos.
12. Composición de catalizador según la reivindicación 11, en la que la cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante el análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco está en un intervalo de 0,11 mmol/g o más y 0,16 mmol/g o menos.
13. Composición de catalizador según la reivindicación 11 ó 12, en la que el catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es un catalizador que contiene cobre-hierro-aluminio (CuFeAl), y la proporción atómica de los elementos que constituyen el catalizador (cobre/hierro/aluminio) es de 1/0,4-2,5/0,5-5,0.

14. Método para producir una composición de catalizador para la deshidrogenación para la producción de aldehído, que comprende una etapa de mezcla de una sal de potasio de un ácido débil en un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa, en la que una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco está en un intervalo de 0,11 mmol/g o más y 0,20 mmol/g o menos.
- 5
15. Uso de una composición de catalizador para deshidrogenar un alcohol primario para producir un aldehído, obteniéndose la composición de catalizador añadiendo una sal de potasio de un ácido débil a un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre como una especie activa, en la que una cantidad de sitios ácidos de superficie del catalizador de deshidrogenación medida mediante un análisis de desorción de temperatura programada de amoniaco está en un intervalo de 0,11 mmol/g o más y 0,20 mmol/g o menos.
- 10

[Fig. 1]

