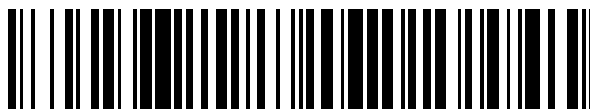


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 129**

51 Int. Cl.:

C07C 45/29 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 45/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2013 PCT/JP2013/066087**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14002751**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2013 E 13808875 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2868646**

54 Título: **Método para producir aldehído**

30 Prioridad:

27.06.2012 JP 2012144546
18.12.2012 JP 2012275987

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2020

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;
ASADA TAKAHIRO;
NISHIMURA RYO;
MATSUI KUNIO y
KODAMA SATOSHI

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 741 129 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 técnico

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

10 Antecedentes de la técnica

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.

Como métodos para producir aldehídos, de manera convencional, se conocen la deshidrogenación, la reacción de oxidación y similares, que usan alcohol como 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 la deshidrogenación.

Por ejemplo, con el propósito de lograr una producción de alto rendimiento con procedimiento fácil, el documento de patente 1 divulga un método de producción de aldehídos al hacer reaccionar un alcohol en presencia de un catalizador de deshidrogenación de tipo película para la producción de aldehído, el cual se usa en la producción de aldehído usando alcohol como material de partida.

Con el propósito de mejorar el rendimiento y la selectividad de aldehídos, el documento de patente 2 divulga un método de producción de aldehídos en el que se deshidrogena de manera continua alcohol graso en presencia de un catalizador de óxido de cobre/zinc a una temperatura de 200°C a 280°C y una presión de 10 mbar a 1 bar.

El documento de patente 3 describe un dispositivo de reacción que se usa en la producción de aldehído a partir de alcohol. El dispositivo de reacción incluye un reactor que tiene un campo de reacción donde se proporciona un catalizador dentro y fluye un líquido de reacción. El catalizador tiene una superficie que se extiende en la dirección del flujo del líquido de reacción y contiene Cu. El ejemplo 1 del presente documento describe la reacción de 1-decanol a 220°C usando alambre de cobre como catalizador.

El documento de patente 4 describe un procedimiento para la deshidrogenación de alcoholes, para producir aldehídos a partir de los mismos, que usa un catalizador que contiene cobre, en el que el alcohol se introduce inicialmente en la fase gas en mezcla con un gas inerte solo, y después de un periodo de reacción inicial el alcohol continúa introduciéndose, en la fase gas, en mezcla con un gas inerte junto con una cantidad menor de hidrógeno. Como resultado, se logra según se informa una actividad de catalizador prolongada con selectividad retenida.

El documento de patente 5 describe un procedimiento para obtener aldehídos que implica: (a) proporcionar un alcohol graso; (b) proporcionar un catalizador de cobre/zinc oxidico; y (c) deshidrogenar de manera continua el alcohol graso, en presencia de un catalizador de cobre/zinc oxidico, a una temperatura de desde aproximadamente 200 hasta 280°C y una presión de desde aproximadamente 10 mbar hasta 1 bar.

El documento de patente 6 describe un catalizador de reacción de deshidrogenación de tipo película para la producción de aldehído, el cual se usa en producir un aldehído a partir de un alcohol como material de partida, así como un procedimiento para producir un aldehído, que incluye hacer reaccionar un alcohol en presencia de un catalizador de reacción de deshidrogenación de tipo película. Los ejemplos de este documento describen la reacción de alcohol laurílico a 220°C con diversos catalizadores que contienen Cu.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: JP 2005-342675 A

Documento de patente 2: JP 2004-501881 A

Documento de patente 3: WO 2008/093898 A1

Documento de patente 4: US 4.383.124

Documento de patente 5: US 2004/0002620 A1

Documento de patente 6: US 2005/0272958 A1

Divulgación de la invención

Problema que va a resolverse mediante la invención

En la producción de aldehído por deshidrogenación de alcohol mediante una reacción en fase gas, se encuentran los siguientes problemas. Dado que los aldehídos generados vaporizan desde un catalizador de manera lenta y residen en los sitios activos en el catalizador durante un tiempo largo, ocurren reacciones secundarias tales como oligomerización entre el alcohol como material de partida y los aldehídos generados, lo que disminuye la selectividad para aldehído. Además, tal como se describe anteriormente, dado que los componentes que son menos propensos a volatilizarse, tales como subproductos e impurezas contenidos en el material de partida, se acumulan en el catalizador, desactivan el catalizador, el cual disminuye la conversión del alcohol de manera temprana. Para estos problemas, los métodos de los documentos de patente 1 y 2 descritos anteriormente no son suficientes para mantener de manera continua una alta conversión del alcohol y mejorar la selectividad para aldehído.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir aldehídos que puedan proporcionar aldehídos objetivo con excelente selectividad para aldehído y una alta conversión durante un largo periodo de tiempo.

Medios para resolver el problema

Los presentes inventores realizaron estudios basándose en la suposición de que los factores que afectan a la disminución en la conversión son condiciones de un gas mixto como material de partida y catalizador. Como resultado, se encontró que en la producción de aldehído en la que se deshidrogena un alcohol primario, es posible obtener aldehídos objetivo con una alta conversión durante un largo periodo de tiempo mientras se mejora la selectividad de los aldehídos obtenidos usando un gas que tiene una presión parcial de alcohol de 50 kPa o inferior como material de partida y usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película.

Específicamente, la presente invención proporciona un método para producir un aldehído, incluyendo el método poner en contacto un gas mixto que contiene un alcohol primario vaporizado y un gas inerte con un catalizador de deshidrogenación de tipo película de manera que deshidrogene el alcohol primario en el gas mixto, obteniéndose así un aldehído. La presión parcial del alcohol primario en el gas mixto es de 50 kPa o inferior, y el catalizador de deshidrogenación de tipo película se forma proporcionando una capa de catalizador de película fina que contiene un catalizador en polvo y una resina que contiene silicio como aglutinante o soporte, en el que la resina que contiene silicio es policarbosilano, polisiloxano, poliborosiloxano, polititanosiloxano, polisilazano, poliorganoaminosilano, polisilastireno, polititanocarbosilano, polizirconocarbosilano o poliorganosiloxano.

Efecto de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar un método para producir aldehídos que puede proporcionar aldehídos objetivo con excelente selectividad para aldehído y una alta conversión durante un largo periodo de tiempo.

Breve descripción del dibujo

[Figura 1] La figura 1 es un diagrama de bloques que muestra un dispositivo de reacción usado en el ejemplo 1.

Descripción de la invención

Un método para producir un aldehído de la presente invención incluye poner en contacto un gas mixto que contiene un alcohol primario vaporizado y un gas inerte con un catalizador de deshidrogenación de tipo película de manera que deshidrogene el alcohol primario en el gas mixto, obteniéndose así un aldehído. La presión parcial del alcohol primario en el gas mixto es de 50 kPa o inferior, y el catalizador de deshidrogenación de tipo película se forma al proporcionar una capa de catalizador de película fina que contiene un catalizador en polvo y una resina que contiene silicio como aglutinante sobre un soporte, en el que la resina que contiene silicio es policarbosilano, polisiloxano, poliborosiloxano, polititanosiloxano, polisilazano, poliorganoaminosilano, polisilastireno, polititanocarbosilano, polizirconocarbosilano o poliorganosiloxano.

Las siguientes son posibles explicaciones acerca de por qué el método de producción de la presente invención puede proporcionar aldehídos objetivo con una excelente selectividad para aldehídos y una alta conversión durante un largo periodo de tiempo.

En la presente invención, usando el catalizador de deshidrogenación de tipo película formado proporcionando una capa de catalizador de película fina sobre un soporte, se acorta el tiempo de residencia de los aldehídos generados

en el catalizador cuando se compara con el caso de usar otros catalizadores sólidos que tienen poros profundos. Como resultado, puede evitarse el contacto de los aldehídos generados con otras moléculas y con el catalizador. Además, en la presente invención, dado que el alcohol primario se vaporiza primero y luego se pone en contacto con el catalizador, la concentración del alcohol primario por volumen se reduce, lo que disminuye las reacciones secundarias que implican varias moléculas. Debido a estas razones, según la presente invención, se obtiene una alta selectividad para aldehídos.

Además, en la presente invención, mezclando el alcohol primario vaporizado con un gas inerte y poniendo en contacto el gas mixto con el catalizador de deshidrogenación a una presión parcial de alcohol baja, el gas inerte colisiona con los compuestos generados sobre el catalizador que serán precursores de componentes e impurezas de alto peso molecular en el material de partida, promoviendo así una eliminación de los compuestos que serán precursores de componentes e impurezas de alto peso molecular en el material de partida del catalizador, y suprimiendo así la desactivación del catalizador. Debido a esto, según la presente invención, es posible obtener aldehídos objetivo con una alta conversión durante un largo periodo de tiempo.

En la presente invención, el gas mixto usado para la deshidrogenación contiene un alcohol primario vaporizado y un gas inerte.

El gas mixto que contiene un alcohol primario vaporizado y un gas inerte puede obtenerse mediante un método de mezclar un alcohol primario vaporizado y un gas inerte, un método de mezclar un alcohol primario antes de la vaporización (es decir, en un estado líquido) y un gas inerte y después de eso vaporizar el alcohol primario, etc. En términos de mezclar de manera uniforme un alcohol primario y un gas inerte, el gas mixto se obtiene preferiblemente mezclando un alcohol primario vaporizado y un gas inerte.

Es preferible que el alcohol primario se vaporice por adelantado por medio de calentamiento, descompresión. Como condiciones para vaporizar el alcohol primario, se prefiere el calentamiento, y se prefiere más el calentamiento en un intervalo de 200°C hasta 500°C. El tiempo de calentamiento no está especialmente limitado mientras que no afecte de manera adversa a la reacción. En términos de promocionar la vaporización mientras se evita el calentamiento innecesario del alcohol, se prefiere de 10 segundos a 2 horas, y se prefiere más de 5 minutos a 1 hora.

En el caso de calentamiento, es posible que el alcohol primario se coloque en un recipiente, y el recipiente se someta a calentamiento. El recipiente para calentar no está limitado especialmente mientras que no afecte de manera adversa a la reacción. Los ejemplos de recipiente incluyen tubos cilíndricos y recipientes esféricos tales como un tubo inoxidable con una fuente de calor y un matraz equipado con un baño de aceite. En términos de eficiencia de calentamiento, se prefiere un tubo inoxidable.

La presión parcial del alcohol primario en el gas mixto que contiene un alcohol primario vaporizado y un gas inerte es de 50 kPa o inferior, y preferiblemente de 30 kPa o inferior en términos de evitar la desactivación del catalizador. Además, en términos de obtener aldehídos de manera eficaz, la presión parcial del alcohol primario es preferiblemente de 1 kPa o superior, y más preferiblemente de 5 kPa o superior. Además, en términos de promover una eliminación de subproductos desde el catalizador, suprimir la desactivación del catalizador, y obtener aldehídos de manera eficaz, la presión parcial del alcohol primario vaporizado en el gas mixto es preferiblemente de 1 a 50 kPa, y más preferiblemente de 5 a 30 kPa.

En la presente invención, el gas mixto tal como aquellos descritos anteriormente se pone en contacto con el catalizador de deshidrogenación de tipo película de manera que se deshidrogena el alcohol primario en el gas mixto. Un método a modo de ejemplo para poner en contacto el gas mixto con el catalizador de deshidrogenación de tipo película es un método de pasar el gas mixto a través de un reactor en el que se empaqueta un catalizador de deshidrogenación de tipo película, deshidrogenando así el alcohol en el reactor. Especialmente, se prefiere un método de pasar continuamente el gas mixto a través de un reactor empaquetado con un catalizador de deshidrogenación de tipo película.

Los ejemplos del reactor incluyen un reactor de flujo tubular y un reactor de tipo recipiente. En términos de extraer rápidamente los aldehídos generados fuera del reactor, se prefiere un reactor de flujo tubular.

Cuando se usa un reactor de flujo tubular, se prefiere que, mediante un reactor de flujo que recoge los productos de manera continua mientras suministra un gas mixto a un catalizador de deshidrogenación de tipo película en el tubo, la reacción se realice de manera continua o de manera discontinua mediante un único flujo o suministro de circulación. Además, un método para suministrar el gas mixto puede ser o bien de flujo ascendente o bien de flujo descendente. En términos de la conversión del alcohol, se prefiere un flujo descendente. Además, cuando se usa el reactor de tipo recipiente, es posible que un catalizador de deshidrogenación de tipo película se instale en el interior, y la reacción se realice de manera continua o de manera discontinua, bajo agitación cuando sea necesario.

La temperatura de la deshidrogenación está preferiblemente en el intervalo de 200°C a 300°C, y más preferiblemente en el intervalo de 230°C a 270°C en términos de la conversión del alcohol. Además, la temperatura de la deshidrogenación es preferiblemente de 200°C o superior, y más preferiblemente de 230°C o superior en

términos de conversión del alcohol. Además, desde el mismo punto de vista, la temperatura de la deshidrogenación es preferiblemente de 300°C o inferior, y más preferiblemente de 270°C o inferior.

En términos de productos de vaporización, la presión de la deshidrogenación es preferiblemente de 10 a 102 kPa. Cuando el número de carbonos del alcohol como material de partida es de 10 o menos, la presión es preferiblemente de 80 a 102 kPa, y más preferiblemente de 101 kPa, es decir, una presión atmosférica. Cuando el número de carbonos del alcohol como material de partida es de 11 o más, la presión es preferiblemente de 13 a 60 kPa.

Lo siguiente describe los respectivos componentes usados en la presente invención.

[Alcohol primario]

En la presente invención, un alcohol usado como material de partida de aldehídos es un alcohol primario.

El número de carbonos del alcohol es preferiblemente de 4 a 18, más preferiblemente de 4 a 15, y aún más preferiblemente de 6 a 12, en términos de usabilidad de aldehídos generados como materiales de fragancia.

El alcohol puede ser o bien un alcohol alifático saturado o bien un alcohol alifático insaturado. En términos de usabilidad de 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 18, se prefiere más un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 4 a 15, y se prefiere aún más un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 6 a 12.

El alcohol tiene un grupo alquínico o grupo alquénico o grupo alquilo cíclico, ramificado o de cadena lineal. En términos de usabilidad de aldehídos generados como materiales de fragancia, se prefiere un alcohol que tiene un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada, y se prefiere más 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 un alcohol que tiene un grupo alquilo de cadena lineal con un número de carbonos de 6 a 12.

Los 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 miristílico, geraniol, ciclopentilmetanol, ciclopentenilmetanol, ciclohexilmetanol y ciclohexenilmethanol. Entre estos, en términos de usabilidad de aldehídos generados como materiales de fragancia, 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.

[Gas inerte]

En la presente invención, se usa un gas inerte para ajustar la presión del gas mixto y la presión parcial del alcohol, eliminando así los subproductos generados en los sitios activos del catalizador y las impurezas en el material de partida. En términos de afinidad y reactividad con un catalizador, el gas inerte es preferiblemente nitrógeno o un gas noble (elementos del grupo 18), y se prefiere nitrógeno. Los ejemplos del gas noble incluyen argón, helio y similares, y se prefiere argón.

[Catalizador de deshidrogenación de tipo película]

Un catalizador de deshidrogenación de tipo película usado en la presente invención no se limita mientras sea un catalizador de deshidrogenación en la forma de una película y esté incluido en la definición proporcionada por las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, es un catalizador de deshidrogenación que tiene una capa de catalizador de 1 mm o menos de grosor formado sobre un soporte. En este caso, en términos de evitar la permanencia en los poros de la capa de catalizador y obtener alta selectividad para aldehídos, el grosor de la capa del catalizador de deshidrogenación en la forma de una película es preferiblemente de 400 μm o menos, más preferiblemente de 100 μm o menos, aún más preferiblemente de 50 μm o menos, y todavía aún más preferiblemente de 30 μm 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 catalizador de deshidrogenación en la forma de una película es preferiblemente de 0,01 μm o más, y más preferiblemente de 1 μm o más.

Como la estructura del catalizador de deshidrogenación de tipo película, puede seleccionarse cualquier estructura correspondiente a la forma del reactor. Los ejemplos de catalizador de deshidrogenación de tipo película incluyen una capa de recubrimiento de catalizador de deshidrogenación que se forma en la superficie de las paredes dentro de un tubo, y un catalizador de deshidrogenación que se moldea en una forma de placa fina para el reparto del

interior de un tubo en una pluralidad de trayectorias de flujo axial. Ambos de ellos pueden usarse de manera adecuada para un reactor de flujo tubular. Además, el catalizador de deshidrogenación de tipo película puede ser una capa de recubrimiento de catalizador de deshidrogenación que se forma sobre una superficie de una placa plana en forma de aleta abierta montada dentro de un recipiente, o similares. Puede usarse un catalizador de deshidrogenación de tipo película de este tipo de manera adecuada para un reactor de tipo recipiente. En términos de asegurar la superficie de un cuerpo de catalizador, sobre el que se suministra un material de partida de reacción y se recoge un producto, tan grande como sea posible, y realizar la reacción de manera eficaz, el catalizador de deshidrogenación de tipo película se proporciona preferiblemente sobre tubos empaquetados cada uno teniendo un diámetro interior de varios milímetros a varias docenas de milímetros, o sobre una superficie de pared interior de un cuerpo estructural en forma de panal de abeja que tiene una densidad de celdas de varias docenas de celdas a varios cientos de celdas por pulgada cuadrada.

Para formar el catalizador de deshidrogenación de tipo película dentro de la estructura anterior, en términos de obtener tanto una capa de catalizador fina como una alta resistencia mecánica, se prefiere fijar el material activo catalítico 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 y una arcilla. Entre estos, se prefiere una lámina metálica. Como 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 del catalizador de deshidrogenación de tipo película es un catalizador obtenido recubriendo un soporte con una mezcla de un material activo catalítico y un aglutinante, y curando el aglutinante para fijar el material activo catalítico sobre el soporte.

En la presente invención, el catalizador de deshidrogenación de tipo película es un catalizador de deshidrogenación de tipo película que se forma al proporcionar una capa de catalizador de película fina que contiene un catalizador en polvo y una resina que contiene silicio con un aglutinante sobre un soporte. La resina que contiene silicio se selecciona de policarbosilano, polisiloxano, poliborosiloxano, polititanosiloxano, polisilazano, poliorganoaminosilano, polisilastireno, polititanocarbosilano, polizirconocarbosilano o poliorganosiloxano. En este caso, la configuración no se limita mientras esté en la forma de una película fina, y tenga una capa de catalizador de 1 mm o menos de grosor sobre el soporte, por ejemplo. En este caso, en términos de evitar la permanencia en los poros de la capa de catalizador y obtener alta selectividad para aldehídos, el grosor de la capa de catalizador de deshidrogenación en la forma de una película fina es preferiblemente de 400 μm o menos, más preferiblemente de 100 μm o menos, aún más preferiblemente de 50 μm o menos, y todavía aún más preferiblemente de 30 μm o menos. También, en términos de asegurar la resistencia de la forma de una película y obtener durabilidad en resistencia, el grosor de la capa de catalizador de deshidrogenación en la forma de una película es preferiblemente de 0,01 μm o más, y más preferiblemente de 1 μm o más.

Dado que la resina que contiene silicio usada como aglutinante del catalizador de deshidrogenación de tipo película tiene una mayor afinidad por un portador de catalizador que tiene una superficie más lisa que por un material activo catalítico que es un cristal fino, el aglutinante y el portador de catalizador se adsorben entre sí, siendo fijados así fuertemente. Como resultado, el catalizador en polvo puede fijarse sobre el soporte mientras se impide que el aglutinante cubra la superficie del material activo catalítico, por lo que puede obtenerse una alta conversión inicial del catalizador en polvo.

Dado que la resina que contiene silicio usada como aglutinante también tiene una excelente resistencia al calor y resistencia química, puede mantener el catalizador en polvo fijado al soporte durante un largo periodo de tiempo en comparación con otras resinas, incluso en una condición de reacción en la que el alcohol se suministre a alta temperatura. Como resultado, se mantiene un estado de la película fina en el que un área de superficie específica del catalizador en polvo es grande durante un tiempo largo. Además, tal como se describe anteriormente, dado que el portador del catalizador y la resina de silicio se adsorben entre sí, la resina que contiene silicio cubre suficientemente la superficie del portador del catalizador, previniendo así reacciones secundarias atribuidas al portador del catalizador y, por consiguiente, suprimiendo la generación de impurezas tales como componentes de alto peso molecular. Debido a estas razones, es posible obtener aldehídos objetivo con una alta conversión durante un largo periodo de tiempo.

En términos de obtener una alta selectividad para aldehídos, la masa de la capa de catalizador por área unitaria que incluye el aglutinante es preferiblemente de 0,015 g/m^2 o más, y más preferiblemente de 1,5 g/m^2 o más. Además, en términos de obtener alta selectividad para aldehídos, la masa de la capa de catalizador por área unitaria que incluye el aglutinante es preferiblemente de 600 g/m^2 o menos, y más preferiblemente de 75 g/m^2 o menos. Además, en términos de obtener alta selectividad para aldehídos, la masa de la capa de catalizador por área unitaria que incluye el aglutinante es preferiblemente de 0,015 g/m^2 a 600 g/m^2 , y más preferiblemente de 1,5 g/m^2 a 75 g/m^2 .

En términos de obtener una alta selectividad para aldehídos, la masa de un catalizador basado en cobre de la capa de catalizador por área unitaria es preferiblemente de 0,01 g/m^2 o más, y más preferiblemente de 1,1 g/m^2 o más.

Además, en términos de obtener una alta selectividad para aldehídos, la masa de un catalizador basado en cobre de la capa de catalizador por área unitaria es preferiblemente de 440 g/m^2 o menos, y más preferiblemente de 55 g/m^2 o menos. Además, en términos de obtener una alta selectividad para aldehídos, la masa de un catalizador basado en cobre de la capa de catalizador por área unitaria es preferiblemente de $0,01 \text{ g/m}^2$ a 440 g/m^2 , y más preferiblemente de $1,1 \text{ g/m}^2$ a 55 g/m^2 .

Un ejemplo del catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene una resina que contiene silicio como aglutinante es un catalizador obtenido recubriendo el soporte con una mezcla del catalizador en polvo y la resina que contiene silicio, y curando la resina que contiene silicio para fijar el catalizador en polvo sobre el soporte. Puede añadirse un disolvente a la mezcla para promover el mezclado y la uniformidad.

El disolvente no se limita mientras no afecte de manera adversa a la actividad catalítica del catalizador en polvo. El disolvente tiene preferiblemente una solubilidad del aglutinante favorable, y puede usarse en combinación de dos o más clases.

Los ejemplos de disolventes incluyen agua, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, hidrocarburos, haluros y similares. Entre estos, se prefieren agua, alcoholes, cetonas y éteres, y se prefieren más alcoholes y cetonas. Los ejemplos de alcoholes incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol y similares. Entre estos, se prefieren metanol, etanol e isopropanol. Los ejemplos de cetonas incluyen acetona, metil etil cetona, metil isopropil cetona, metil isobutil cetona, dietil cetona y similares. Entre estos, se prefieren acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona.

La resina que contiene silicio para el propósito de la invención es policarbosilano, polisiloxano, poliborosiloxano, polititanosiloxano, polisilazano, poliorganoaminosilano, polisilastireno, polititanocarbosilano, polizirconocarbosilano o poliorganosiloxano. En términos de la conversión del alcohol, se prefieren polititanocarbosilano y poliorganosiloxano, y se prefiere más polititanocarbosilano.

El polititanocarbosilano es una resina que tiene un enlace silicio-oxígeno, un enlace silicio-carbono y un enlace titanio-oxígeno. El polititanocarbosilano es una resina obtenida haciendo reaccionar policarbosilano con un alcóxido de titanio, y la parte de la cadena principal se compone de un enlace silicio-oxígeno-titanio y un enlace silicio-carbono-silicio. Específicamente, el polititanocarbosilano tiene una configuración en la que la estructura unitaria de una cadena de polímeros de policarbosilano está parcialmente sustituida con un alcóxido de titanio, o el alcóxido de titanio se une a la cadena de polímeros de policarbosilano como una cadena lateral colgante, o el alcóxido de titanio forma reticulaciones entre dos o más policarbosilanos. El policarbosilano tiene una estructura de cadena principal representado por la fórmula general $-\text{SiRR}'-\text{CH}_2-$ (en la fórmula, R y R' son sustituyentes), y el alcóxido de titanio se representa por la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR}'')_4$ (en la fórmula, R'' es un sustituyente).

Los ejemplos de los sustituyentes (los anteriores R y R') unidos al átomo de silicio mediante un enlace silicio-carbono incluyen un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo vinilo y similares. Entre estos, se prefieren un grupo alquilo y un grupo arilo, y se prefiere más un grupo alquilo, y se prefiere aún más una combinación de un grupo alquilo y un grupo arilo.

El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 18, más preferiblemente un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6, y aún más preferiblemente un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 3. Los ejemplos específicos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo y similares, y se prefiere un grupo metilo.

El grupo arilo es preferiblemente un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 20, más preferiblemente un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 16, y aún más preferiblemente un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 10. Los ejemplos específicos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo y similares, y se prefiere un grupo fenilo.

El grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo vinilo pueden estar sustituidos además con un sustituyente, los ejemplos de los cuales incluyen un grupo hidroxilo, un grupo alcóxilo, un grupo ciano, un átomo de halógeno y similares.

El poliorganosiloxano es una resina que tiene un enlace silicio-oxígeno y un enlace silicio-carbono, y la parte de la cadena principal se compone de un enlace silicio-oxígeno. La parte de la cadena lateral es un sustituyente unido al átomo de silicio, y el sustituyente está unido a la parte de la cadena principal mediante un enlace silicio-oxígeno o un enlace silicio-carbono.

Los ejemplos del sustituyente unido al átomo de silicio mediante un enlace silicio-carbono incluyen un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo vinilo y similares. Entre estos, se prefieren un grupo alquilo y un grupo arilo, y se prefiere más un grupo alquilo, y se prefiere aún más una combinación de un grupo alquilo y un grupo arilo.

El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 18, más preferiblemente un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6, y aún más preferiblemente un grupo alquilo con un número de

carbonos de 1 a 3. Los ejemplos específicos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo y similares, y se prefiere un grupo metilo.

5 El grupo arilo es preferiblemente un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 20, más preferiblemente un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 16, y aún más preferiblemente un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 10. Los ejemplos específicos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo y similares, y se prefiere un grupo fenilo.

10 El grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo vinilo, y similares pueden estar sustituidos además con un sustituyente, los ejemplos de los cuales incluyen un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo ciano, un átomo de halógeno y similares.

15 Los ejemplos del sustituyente unidos al átomo de silicio mediante el enlace silicio-oxígeno incluyen un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo y similares.

20 La resina que contiene silicio usada en el catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene una resina que contiene silicio como aglutinante puede ser una resina que tiene una estructura de cadena lineal, una estructura ramificada, una estructura cíclica, o similares. En términos de fijar el catalizador en polvo, la resina como aglutinante tiene preferiblemente una estructura reticulada.

25 Se prefiere que la estructura reticulada se forme después de cubrir un soporte con una mezcla de un material activo catalítico como un catalizador en polvo y un aglutinante, usando una resina que contiene silicio que tiene un sustituyente reactivo en una parte de la misma. Los ejemplos del método para formar una estructura reticulada incluyen calentamiento e irradiación con luz. En vista a la eliminación de componentes volátiles, se prefiere calentamiento.

30 El calentamiento para formar una estructura reticulada se realiza preferiblemente mediante un método de pulverizar un medio de calentamiento que se obtiene calentando aire, vapor de agua, un gas inerte tal como nitrógeno o argón, o similares. Otros ejemplos de los mismos incluyen un método de utilizar calor radiante tal como radiación infrarroja y radiación infrarroja lejana, y un sistema de calentamiento que usa corriente inducida por ondas electromagnéticas. Estos métodos pueden usarse en combinación. Como medio de calentamiento, se prefiere aire o nitrógeno.

35 Las condiciones de calentamiento para formar una estructura reticulada son preferiblemente de manera que se pulveriza un medio de calentamiento a una temperatura en un intervalo de 60°C a 400°C, preferiblemente en un intervalo de 100°C a 360°C, y más preferiblemente en un intervalo de 150°C a 320°C durante de 10 minutos a 5 horas, preferiblemente durante de 30 minutos a 4 horas, y más preferiblemente durante de 45 minutos a 3 horas.

40 La razón en peso del catalizador en polvo con respecto a la resina que contiene silicio es preferiblemente de catalizador en polvo : resina que contiene silicio = 85:15 a 15:85, más preferiblemente de catalizador en polvo : resina que contiene silicio = 83:17 a 50:50, y aún más preferiblemente de catalizador en polvo : resina que contiene silicio = 80:20 a 60:40.

45 Un método a modo de ejemplo para obtener el catalizador de deshidrogenación de tipo película es un método de formar una capa de recubrimiento que contiene el material activo catalítico sobre la superficie de un soporte tubular, plano, en forma de panel de abajes o similares. Como método de recubrimiento en este momento, puede usarse cualquier método conocido de manera convencional. Los ejemplos del método de recubrimiento incluyen deposición física de vapor tal como bombardeo catódico, deposición química de vapor, y un método de impregnación de un sistema de disolución así como un método de aplicar una mezcla al material activo catalítico y un aglutinante usando una recubridora de barra, una cuchilla, pulverización, baño por inmersión, rotación, huecogrado, recubrimiento por boquilla, o similares.

(Catalizador en polvo)

55 El material activo catalítico de la presente invención se usa en la forma de un catalizador en polvo. El catalizador en polvo puede ser un catalizador en el que solo se pulverice un material activo catalítico, pero se prefiere que esté soportado sobre un portador. El portador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, zinc, 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 zinc o aluminio, y aún más preferiblemente un óxido de zinc, o un óxido o un hidróxido de aluminio.

60 En términos de la conversión del alcohol, es preferible que el catalizador en polvo usado de manera adecuada contenga cobre como especie activa, es decir, un catalizador en polvo basado en cobre. El catalizador en polvo basado en cobre se compone preferiblemente de cobre solo, o se compone de dos componentes o tres o más componentes que contienen cobre y otros elementos metálicos. Los ejemplos preferibles de los otros elementos metálicos en el catalizador en polvo basado en cobre incluyen hierro, zinc, cromo, cobalto, níquel, manganeso y similares. En términos de la selectividad para aldehídos, el respeto al medio ambiente y la seguridad, se prefieren

más hierro y zinc, y se prefiere aún más hierro. Como el catalizador en polvo basado en cobre, se prefieren CuFeAl, CuZn, y similares.

El catalizador en polvo como una composición que contiene un portador es preferiblemente un catalizador que contiene cobre-hierro-aluminio (CuFeAl). La razón atómica de los elementos que constituyen el catalizador es preferiblemente de (cobre/hierro/aluminio) = 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 en polvo como una composición que contiene un portador es preferiblemente un catalizador que contiene cobre-zinc (CuZn). La razón atómica de los elementos que constituyen el catalizador es preferiblemente de (cobre/zinc) = 1/0,5-2,0, y más preferiblemente de 1/0,7-1,4.

(Producción de catalizador en polvo)

El método de producción del catalizador en polvo no se limita mientras 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 etapas de primera a tercera 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, denominado 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 así un compuesto de cobre y un compuesto de hierro sobre la superficie del portador.

En primer lugar, se disuelven en agua una sal de cobre soluble en agua y una sal de hierro soluble en agua de manera que la razón atómica de Cu/Fe es de 1/0,4-2,5. En esta disolución acuosa, se suspende un portador de manera que la razón atómica de Cu/átomo metálico del portador es de 1/0,1-3,0. Se calienta la suspensión 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 se precipitan un compuesto de cobre y un compuesto de hierro 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 usados 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, un carbonato o similares de un 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 la forma de una disolución acuosa considerando la operabilidad. Cuando se usa un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo como la sustancia alcalina, es deseable hacerlo gotear lentamente para no dañar la filtrabilidad del catalizador precipitado. En la presente invención, es adecuado usar 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, es apropiada una disolución acuosa que contiene carbonato de sodio en una concentración del 20 al 23% en masa.

Como para el portador usado en la primera etapa, es decir, 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 ser un portador preparado de antemano de manera separada. Es preferible que estos portadores tengan un diámetro de partícula relativamente uniforme. Un diámetro de partícula promedio del portador es de 0,1 μm a 500 μm , y preferiblemente de 0,4 μm a 50 μm . Un método a modo de ejemplo para preparar el portador en el recipiente de reacción es un método de disolver 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.

(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 así un compuesto de aluminio sobre la superficie de las partículas sólidas presentes en la suspensión obtenida en la primera etapa.

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 con respecto a la sal de cobre soluble en agua usada en la primera etapa es de $\text{Cu/Al} = 1/0,1-5,0$ y preferiblemente de $1/0,5-3,0$ en la razón 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 a de 60°C a 120°C .

Los 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. Además, puede usarse una mezcla de estos.

Los 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 particularmente, y se prefiere una disolución acuosa que contiene la sustancia alcalina en una concentración de aproximadamente el 20% en masa 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.

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 durante de 0 a 8 horas.

(Tercera etapa)

En la tercera etapa, se separa el precipitado obtenido en la segunda etapa mediante un método habitual y se lava con agua. Se seca la suspensión o el polvo obtenido y se calcina. 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 particularmente, y se prefiere de 10 horas o menos desde un punto de vista económico. El compuesto resultante tras la calcinación puede pulverizarse, pero puede usarse también directamente como un catalizador sin pulverización.

Los siguientes aspectos de una producción de aldehídos se describen.

<1> Un método para producir un aldehído, que incluye poner en contacto un gas mixto que contiene un alcohol primario vaporizado y un gas inerte con un catalizador de deshidrogenación de tipo película de manera que se deshidrogene el alcohol primario en el gas mixto, obteniéndose así un aldehído, en el que la presión parcial del alcohol primario en el gas mixto es de 50 kPa o inferior, y el catalizador de deshidrogenación de tipo película se forma proporcionando una capa de catalizador de película fina que contiene un catalizador en polvo y una resina que contiene silicio como aglutinante sobre un soporte, en el que la resina que contiene silicio es policarbosilano, polisiloxano, poliborosiloxano, polititanosiloxano, polisilazano, poliorganoaminosilano, polisilastireno, polititanocarbosilano, polizirconocarbosilano o poliorganosiloxano

<2> El método para producir un aldehído según <1> anterior, en el que el catalizador de deshidrogenación contiene cobre como especie activa, y se compone preferiblemente de cobre solo o se compone de dos componentes o tres o más componentes que contienen cobre y otros elementos metálicos, y más preferiblemente es CuFeAl o CuZn .

<3> El método para producir un aldehído según <2> anterior, en el que el catalizador de deshidrogenación además contiene hierro, zinc, cromo, cobalto, níquel, manganeso, o similares como especie activa, preferiblemente contiene zinc o hierro, y más preferiblemente contiene hierro.

<4> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <3> anteriores, en el que el gas inerte contiene nitrógeno o un gas noble (por ejemplo, argón, helio, etc., preferiblemente argón), y preferiblemente contiene nitrógeno.

<5> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <4> anteriores, en el que la temperatura de reacción es de 200°C o superior, preferiblemente de 230°C o superior, y de 300°C o inferior, preferiblemente de 270°C o inferior, preferiblemente en un intervalo de 200°C a 300°C , y preferiblemente en un intervalo de 230°C a 270°C .

<6> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <5> anteriores, en el que la presión de reacción está en un intervalo de 10 kPa a 102 kPa.

5 <7> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <2> a <6> anteriores, en el que el catalizador de deshidrogenación se soporta mediante un portador.

10 <8> El método para producir un aldehído según <7> anterior, en el que el portador se selecciona del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, zinc, silicio y titanio, zeolita y sílice-alúmina, preferiblemente un óxido o un hidróxido de zinc o aluminio, y más preferiblemente un óxido de zinc, o un óxido o un hidróxido de aluminio.

15 <9> El método para producir un aldehído según <7> u <8> anterior, en el que el catalizador de deshidrogenación como una composición que contiene un portador es CuFeAl (la razón atómica de cobre/hierro/aluminio es preferiblemente de (cobre/hierro/aluminio) = 1/0,4-2,5/0,5-5,0, y más preferiblemente de 1/0,5-1,0/1,5-3,5), o CuZn (la razón atómica de cobre/zinc es preferiblemente de (cobre/zinc) = 1/0,5-2,0, y más preferiblemente de 1/0,7-1,4).

<10> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <9> anteriores, en el que la presión parcial del alcohol primario es de 30 kPa o inferior, y más preferiblemente de 15 kPa o inferior.

20 <11> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <10> anteriores, en el que la presión parcial del alcohol primario es de 1 kPa o superior, y más preferiblemente de 5 kPa o superior.

25 <12> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <11> anteriores, en el que el número de carbonos del alcohol primario es de 4 a 18, preferiblemente de 4 a 15, y más preferiblemente de 6 a 12.

30 <13> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <12> anteriores, en el que el alcohol primario es un alcohol alifático saturado con un número de carbonos de 4 a 18, 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 <14> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <13> anteriores, en el que el alcohol primario tiene un grupo alquínico o grupo alquénico o grupo alquilo cíclico, ramificado o de cadena lineal, preferiblemente tiene un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal, más preferiblemente un grupo alquilo de cadena lineal, aún más preferiblemente tiene un grupo alquilo ramificado o de cadena lineal con un número de carbonos de 4 a 15, y todavía aún más preferiblemente tiene un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada con un número de carbonos de 6 a 12.

40 <15> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <12> anteriores, en el que el número de carbonos del alcohol primario es de 10 o menos, y la presión de reacción es de 80 a 102 kPa, y preferiblemente de 101 kPa.

<16> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <12> anteriores, en el que el número de carbonos del alcohol primario es de 11 o menos, y la presión de reacción es de 13 a 60 kPa

45 <17> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <16> anteriores, en el que el soporte está hecho de metal u otros materiales que tienen rigidez, los ejemplos de los cuales incluyen una lámina metálica, un material compuesto de carbono y una arcilla, y se prefiere una lámina metálica (preferiblemente una lámina de cobre, una lámina inoxidable, una lámina de aluminio, y similares, y más preferiblemente una lámina de cobre y una lámina inoxidable).

50 <18> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <17> anteriores, en el que la resina que contiene silicio es poliorganosiloxano o polititanocarbosilano, y más preferiblemente polititanocarbosilano.

55 <19> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <18> anteriores, en el que la razón en peso del catalizador en polvo con respecto a la resina que contiene silicio (catalizador en polvo : resina que contiene silicio) es de 85:15 a 15:85, preferiblemente de 83:17 a 50:50, y más preferiblemente de 80:20 a 60:40.

60 <20> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <19> anteriores, en el que el grosor de la capa de catalizador es de 1 mm o menos, preferiblemente de 400 μm o menos, más preferiblemente de 100 μm o menos, aún más preferiblemente de 50 μm o menos, y todavía aún más preferiblemente de 30 μm o menos, preferiblemente de 0,01 μm o más, y más preferiblemente de 1 μm o más.

65 <21> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <20> anteriores, en el que el catalizador de deshidrogenación de tipo película es un catalizador obtenido recubriendo el soporte con una mezcla del catalizador en polvo y la resina que contiene silicio, y curando la resina que contiene silicio para fijar el catalizador en polvo sobre el soporte.

<22> El método para producir un aldehído según uno cualquiera de <1> a <21> anteriores, en el que la etapa de poner en contacto el gas con el catalizador de deshidrogenación se realiza pasando el gas de manera continua a través de un reactor empaquetado con el catalizador de deshidrogenación de tipo película.

[Ejemplos]

En los siguientes ejemplos, ejemplos de referencia y ejemplos comparativos, “%” se refiere a “% en masa” a menos que se indique lo contrario.

[Conversión del alcohol y selectividad para aldehídos]

Se calcularon la conversión del alcohol y la selectividad para aldehídos según las siguientes fórmulas. La tabla 1 muestra la conversión del alcohol y la selectividad para aldehídos de cada uno de los productos a las 10 horas. Para ambas propiedades, el valor más grande es mejor.

Conversión del alcohol [%] = $100 - [\% \text{ del área de CG del alcohol}]$

Selectividad para aldehídos [%] = $[\% \text{ del área de CG del aldehído}] / (100 - [\% \text{ del área de CG del alcohol}]) \times 100$

[Tasa de producción de aldehídos]

Se calculó la tasa de producción de aldehídos según la siguiente fórmula. En la fórmula, la conversión del alcohol y la selectividad para aldehídos son valores a las 10 horas desde el inicio del suministro de alcohol. Para la tasa de producción de aldehídos, lo más rápido es mejor porque la cantidad de producción de aldehídos por tiempo unitario aumenta con la tasa de producción.

Tasa de producción de aldehídos [g/hora] = $[\text{Tasa de suministro de alcohol [g/hora]}] \times [\text{conversión del alcohol [\%]}] / 100 \times [\text{selectividad para aldehídos [\%]}] / 100$

[Tasa de bajada de la conversión y periodo de conversión de mantenimiento]

En primer lugar, se calcularon una conversión del alcohol del producto a las 10 horas desde el inicio del suministro de alcohol y una conversión del alcohol del producto a las 20 horas mediante el método anterior, y se obtuvo la tasa de bajada de la conversión según la siguiente fórmula.

Tasa de bajada de la conversión [%/hora] = $([\text{conversión del alcohol [\%]} \text{ del producto a las 10 horas}] - [\text{conversión del alcohol [\%]} \text{ del producto a las 20 horas}]) / 10 [\text{horas}]$

A continuación, se calculó el periodo de conversión de mantenimiento por masa unitaria de catalizador según la siguiente fórmula. Para el periodo de conversión de mantenimiento por masa unitaria de catalizador, el valor más grande es mejor porque puede mantenerse una alta conversión durante un largo periodo de tiempo.

Periodo de conversión de mantenimiento [hora/g] = $[\text{conversión del alcohol [\%]} \text{ del producto a las 10 horas}] / [\text{tasa de bajada de la conversión [\% / hora]}] / [\text{cantidad de catalizador empaquetado [g]}]$

[Método de producción del aldehído]

Ejemplo de referencia de producción 1 (producción de catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene resina de fenol como aglutinante)

(Etapa de producción de catalizador en polvo)

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 (HIGILITE-32 fabricado por SHOWA DENKO K.K., 12,14 g), y se calentaron hasta 95°C mientras se agitaba. Se conservó este estado durante 1 hora mientras se mantenía la temperatura de la mezcla a de 95°C a 97°C (Cu/Fe (razón atómica) = 1/0,75, Cu/Al de hidróxido de aluminio (razón atómica) = 1/0,7). A continuación, mientras se mantenía la temperatura, se hizo gotear una disolución (23% en masa) en la que se disolvió Na_2CO_3 (44,8 g, 1 equivalente basándose en el total del número de equivalentes de iones de cobre y hierro) en agua (150 g) 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 a de 95°C a 97°C, se hicieron gotear a la mezcla simultáneamente una disolución 1 (Cu/Fe (razón atómica) = 1/0,75, Cu/Al de hidróxido de aluminio (razón atómica) = 1/0,7) en la que se disolvieron $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4,8 g) y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (46,8 g) en agua (109,2 g) y una disolución 2 (22% en masa, 1 equivalente basándose en el total del número de equivalentes de iones de cobre y hierro) en la que

se disolvió Na_2CO_3 (27,6 g) en agua (98,2 g). 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 (razón 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 calcinó a 750°C al aire durante 1 hora. Por tanto, se obtuvo un catalizador en polvo basado en cobre (portador: HIGILITE H-42M fabricado por SHOWA DENKO K.K., diámetro de partícula del portador: 1 μm , cobre/hierro/aluminio = 1/0,7/2,8). En los siguientes ejemplos de producción, la masa del aglutinante es una masa de contenido sólido.

(Etapas de producción de catalizador de deshidrogenación de tipo película)

Se mezclaron juntas 80 partes en masa de catalizador en polvo basado en cobre obtenido en la etapa de producción anterior del catalizador en polvo anterior, 20 partes en masa de una resina de fenol (N210 fabricada por Nihon Gosei Kako Co., Ltd.) como aglutinante y 60 partes en masa de metil etil cetona en un molino de bolas para obtener una pintura. Se recubrió la pintura sobre una superficie de una lámina de cobre (grosor: 40 μm , anchura: 15 cm x 33 cm) (soporte) usando una recubridora de barra. Se secó la pintura de capa del catalizador obtenida sobre la lámina de cobre a 130°C durante 1 minuto, y luego se calentó a 250°C en una atmósfera de nitrógeno durante 1 hora para curar el aglutinante en la pintura. De manera similar a lo anterior, se recubrió la pintura de capa del 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 un catalizador de deshidrogenación de tipo película en el que las capas de catalizador que tienen cada una un grosor de 17 μm se fijaron sobre ambas superficies de la lámina de cobre. La masa de la capa del catalizador por área unitaria incluyendo el aglutinante fue de 21,1 g/m^2 (la masa del catalizador basado en cobre fue de 16,9 g/m^2).

Ejemplo de referencia de producción 2 (producción de catalizador de tipo gránulo)

Se moldeó en forma de comprimidos el catalizador en polvo basado en cobre obtenido en la etapa de producción del catalizador en polvo en el ejemplo de referencia de producción 1 anterior en una forma de columna de ϕ 4,8 mm x altura 4,7 mm para obtener un catalizador con forma de gránulos.

Ejemplo de referencia de producción 3 (producción de catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene resina de fenol como aglutinante)

Se produjo un catalizador de deshidrogenación de tipo película del ejemplo de referencia de producción 3 de la misma manera que en la etapa de producción del catalizador de deshidrogenación de tipo película del ejemplo de referencia de producción 1, excepto que se usó un catalizador de cobre/zinc (X213 fabricado por JGC C&C, cobre/zinc = 1/0,9) en lugar del catalizador en polvo basado en cobre obtenido en la etapa de producción del catalizador en polvo del ejemplo de referencia de producción 1 anterior. La masa de la capa del catalizador por área unitaria que incluye el aglutinante fue de 21,1 g/m^2 , (la masa del catalizador basado en cobre fue de 16,9 g/m^2).

Ejemplo de producción 4 (producción de catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene poliorganosiloxano como aglutinante)

Se mezclaron juntas 75 partes en masa del catalizador en polvo basado en cobre obtenido en la etapa de producción del catalizador en polvo del ejemplo de referencia de producción 1, 25 partes en masa de resina de silicio (poliorganosiloxano) (nombre comercial "SH805" fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd.) como aglutinante y 60 partes en masa de metil etil cetona en un molino de bolas para obtener una pintura. Se recubrió la pintura sobre una superficie de una lámina de cobre (grosor: 40 μm , anchura: 15 cm x 25 cm) (soporte) usando una recubridora de barra. Se secó la pintura de capa del catalizador obtenida sobre la lámina de cobre a 130°C durante 1 minuto, y luego se calentó a 250°C en una atmósfera de nitrógeno durante 90 minutos para curar el aglutinante en la pintura. De manera similar a lo anterior, se recubrió la pintura de capa del 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 un catalizador de deshidrogenación de tipo película en el que las capas de catalizador que tienen cada una un grosor de 20 μm se fijaron sobre ambas superficies de la lámina de cobre. La masa de la capa del catalizador por área unitaria incluyendo el aglutinante fue de 20,3 g/m^2 , y la masa del catalizador basado en cobre de la capa del catalizador por área unitaria fue de 15,2 g/m^2 . La resina de silicio formó una estructura reticulada en el catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido.

Ejemplo de producción 5 (producción de catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene polititanocarbosilano como aglutinante)

Se produjo un catalizador de deshidrogenación de tipo película del ejemplo de producción 5 de la misma manera que en la etapa de producción del catalizador de deshidrogenación de tipo película del ejemplo de producción 4, excepto que se usó polititanocarbosilano (nombre comercial "VN-100" fabricado por UBE INDUSTRIES, LTD.) en

lugar la resina de silicio del ejemplo de producción 4 anterior, y el aglutinante se curó en una atmósfera de aire en lugar de una atmósfera de nitrógeno. La masa de la capa del catalizador por área unitaria que incluye el aglutinante fue de 27,6 g/m², y la masa del catalizador basado en cobre de la capa del catalizador por área unitaria fue de 20,7 g/m². El polititanocarbosilano formó una estructura reticulada en el catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido.

Ejemplo de referencia de producción 6 (producción de catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene poliamida-imida como aglutinante)

Se produjo un catalizador de deshidrogenación de tipo película del ejemplo de referencia de producción 6 de la misma manera que en la etapa de producción del catalizador de deshidrogenación de tipo película del ejemplo de producción 4, excepto que se usaron 90 partes en masa del catalizador en polvo basado en cobre y 10 partes en masa de poliamida-imida (nombre comercial "HR11NN" fabricada por TOYOBO CO., LTD.) en lugar de 75 partes en masa del catalizador en polvo basado en cobre y 25 partes en masa de la resina de silicio (nombre comercial "SH805" fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd.) del ejemplo de producción 4 anterior, y la pintura de capa del catalizador obtenida no se calentó después de secarse a 130°C durante 1 minuto. La masa de la capa del catalizador por área unitaria que incluye el aglutinante fue de 18,6 g/m², y la masa del catalizador basado en cobre de la capa del catalizador por área unitaria fue de 16,7 g/m². La poliamida-imida formó una estructura reticulada en el catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido.

Ejemplo de producción 7 (producción de catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene polititanocarbosilano como aglutinante)

Se produjo un catalizador de deshidrogenación de tipo película del ejemplo de producción 7 de la misma manera que en la etapa de producción del catalizador de deshidrogenación de tipo película del ejemplo de producción 5, excepto que se usó un catalizador de cobre/zinc (nombre comercial "X213" fabricado por JGC C&C, cobre/zinc (razón atómica) = 1/0,9) en lugar del catalizador en polvo basado en cobre del ejemplo de producción 5 anterior. La masa de la capa del catalizador por área unitaria que incluye el aglutinante fue de 27,6 g/m², y la masa del catalizador basado en cobre de la capa del catalizador por área unitaria fue de 20,7 g/m². El polititanocarbosilano formó una estructura reticulada en el catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido.

[Ejemplo de referencia 1] (Producción de aldehído n-octílico bajo presión parcial del alcohol de 10 kPa usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene resina de fenol como aglutinante)

Se dobló el catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de referencia de producción 1 en forma de placa corrugada. Se apilaron de manera alterna catalizador de deshidrogenación de tipo película doblado y un catalizador de deshidrogenación de tipo película plano, y se empaquetaron en un tubo 14 de reacción inoxidable (diámetro interior: 28 mm, longitud del tubo: 150 mm, reactor de flujo) (cantidad empaquetada del catalizador en polvo: 3,2 g). Se conectaron un tubo 13 de vaporización (hecho de material inoxidable, diámetro interior: 2 mm, longitud del tubo: 1500 mm) y una parte 23 de precalentamiento del gas a una entrada del tubo 14 de reacción, y se conectaron un tubo 16 de refrigeración y un fraccionador 17 a una salida del tubo 14 de reacción (véase la figura 1). Se calentaron el tubo 13 de vaporización y la parte 23 de precalentamiento del gas a 320°C durante 12 minutos usando una parte 15 de calentamiento. Se suministró alcohol octílico (nombre comercial "KALCOL 0898" fabricado por Kao Corporation) desde una parte 11 de suministro de alcohol de material partida al tubo 14 de reacción a través de un tubo 31 de suministro de alcohol de material partida a una velocidad de 20 g/hora, y se suministró nitrógeno desde una parte 21 de suministro de gas al tubo 14 de reacción a través de un tubo 32 de suministro de gas 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 14 de reacción se elevó hasta 240°C mediante la parte 15 de calentamiento. En este momento, la presión de reacción fue de 101 kPa. Un producto generado dentro del tubo 14 de reacción llegó al refrigerador 16 enfriado a 20°C a través de un tubo 33 de recogida de producto. 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 34 de recogida de producto líquido. Por tanto, se obtuvo aldehído n-octílico. La tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

[Ejemplo comparativo 1] (Producción de aldehído n-octílico bajo presión parcial del alcohol de 10 kPa usando un catalizador de tipo gránulo)

Se obtuvo aldehído n-octílico del ejemplo comparativo 1 llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que se usó el catalizador de tipo gránulo (cantidad empaquetada de catalizador: 20 g) obtenido en el ejemplo de referencia de producción 2 en lugar del catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de referencia de producción 1, la temperatura de reacción se ajustó a 230°C en lugar de 240°C, la velocidad de suministro de alcohol octílico se ajustó a 24 g/hora en lugar de 20 g/hora, y la velocidad de suministro de nitrógeno se ajustó a 40,4 l/hora en lugar de 31,8 l/hora. La tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

[Ejemplo comparativo 2] (Producción de aldehído n-octílico bajo presión parcial del alcohol de 101 kPa usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene resina de fenol como aglutinante)

5 Se obtuvo aldehído n-octílico del ejemplo comparativo 2 llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que la velocidad de suministro de nitrógeno se ajustó a 0 l/hora en lugar de 31,8 l/hora. En este caso, en el gas mixto del alcohol octílico vaporizado y de gas nitrógeno, la presión parcial de alcohol octílico fue de 101 kPa. La tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

10 [Ejemplo de referencia 2] (Producción de aldehído undecílico bajo presión parcial del alcohol de 7 kPa usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene resina de fenol como aglutinante)

Se dobló el catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de referencia de producción 1 en forma de placa corrugada. Se apilaron de manera alterna catalizador de deshidrogenación de tipo película doblado y un catalizador de deshidrogenación de tipo película plano, y se empaquetaron en un tubo 14 de reacción inoxidable (diámetro interior: 28 mm, longitud del tubo: 150 mm, reactor de flujo) (cantidad empaquetada del catalizador en polvo: 3,2 g). Se conectaron un tubo 13 de vaporización (hecho de material inoxidable, diámetro interior: 2 mm, longitud del tubo: 1500 mm) y una parte 23 de precalentamiento del gas a una entrada del tubo 14 de reacción, y se conectaron un tubo 16 de refrigeración y un fraccionador 17 a una salida del tubo 14 de reacción (véase la figura 1).
 15 Se calentaron el tubo 13 de vaporización y la parte 23 de precalentamiento del gas a 320°C durante 12 minutos usando una parte 15 de calentamiento. Se suministró alcohol undecílico desde una parte 11 de suministro de alcohol de reacción llegó al refrigerador 16 enfriado a 40°C a través de un tubo 31 de suministro de alcohol de material partida a una velocidad de 15 g/hora, y se suministró nitrógeno desde una parte 21 de suministro de gas al tubo 14 de reacción a través de un tubo 32 de suministro de gas a una velocidad de 12,0 l/hora. En este caso, en el gas mixto del alcohol undecílico vaporizado y el gas nitrógeno, la presión parcial de alcohol undecílico fue de 7 kPa.
 20
 25

Después de eso, la temperatura interna del tubo 14 de reacción 14 elevó hasta 220°C mediante la parte 15 de calentamiento. En este momento, la presión de reacción fue de 50 kPa. Un producto generado dentro del tubo 14 de reacción llegó al refrigerador 16 enfriado a 40°C a través de un tubo 33 de recogida de producto. Se separó el
 30 producto pasado a través del refrigerador 16 en el fraccionador 17, y se extrajo a lo largo del tiempo a través de un tubo 34 de recogida de producto líquido. Por tanto, se obtuvo aldehído undecílico. La tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

35 [Ejemplo de referencia 3] (producción de aldehído n-octílico bajo presión parcial del alcohol de 7 kPa usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene resina de fenol como aglutinante)

Se obtuvo aldehído n-octílico del ejemplo de referencia 3 llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que se usó el catalizador de deshidrogenación de tipo película (cantidad empaquetada de catalizador en polvo: 3,5 g) obtenido en el ejemplo de referencia de producción 3 en lugar del
 40 catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de referencia de producción 1, la velocidad de suministro de alcohol octílico se ajustó a 12 g/hora en lugar de 20 g/hora, y la velocidad de suministro de nitrógeno se ajustó a 27,7 l/hora en lugar 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 7 kPa. La tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.
 45

[Ejemplo de referencia 4] (Producción de aldehído n-octílico bajo presión parcial del alcohol de 40 kPa usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene resina de fenol como aglutinante)

Se obtuvo aldehído n-octílico del ejemplo de referencia 4 llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que la velocidad de suministro de nitrógeno se ajustó a 4,7 l/hora en lugar 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 40 kPa. La tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.
 50

55 [Ejemplo comparativo 3] (Producción de aldehído n-octílico bajo presión parcial del alcohol de 60 kPa usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película)

Se obtuvo aldehído n-octílico del ejemplo comparativo 3 llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que la velocidad de suministro de nitrógeno se ajustó a 2,0 l/hora en lugar 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 60 kPa. La tabla 1 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.
 60

La tabla 1 a continuación resume las condiciones de reacción y los resultados en los ejemplos de referencia 1-4 y en los ejemplos comparativos 1-3.

[Tabla 1]

		Ejemplo de referencia 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4
		Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol undecílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico
Condiciones de reacción	Material de partida	Película	Gránulo	Película	Película	Película	Película	Película
	Catalizador	CuFeAl	CuFeAl	CuFeAl	CuFeAl	CuFeAl	CuZn	CuFeAl
	Aglutinante	Resina de fenol	-	Resina de fenol	Resina de fenol	Resina de fenol	Resina de fenol	Resina de fenol
	Cantidad de catalizador empaquetada	3,2	20	3,2	3,2	3,2	3,5	3,2
	Fase de reacción	Fase gas	Fase gas	Fase gas	Fase gas	Fase gas	Fase gas	Fase gas
	Presión parcial del alcohol	10	10	101	60	7	7	40
	Tasa de suministro del alcohol	20	24	20	20	15	12	20
	Temperatura de reacción	240	230	240	240	220	240	240
	Presión de reacción	101	101	101	101	50	101	101
	Conversión del alcohol	52	46	30	37	59	49	43
Resultados	Selectividad para aldehídos	98	90	84	86	95	96	92
	Tasa de producción de aldehído	10,2	9,9	5,0	6,4	8,4	5,6	7,9
	Tasa de bajada de la conversión	0,8	0,6	2,3	1,6	0,5	1,0	1,1
	Periodo de conversión de mantenimiento	20,3	3,9	4,1	7,2	41,0	14,7	12,2

Se confirmó a partir de la tabla 1 que los métodos de producción de los ejemplos de referencia pudieron proporcionar aldehídos objetivo con una alta conversión durante un largo periodo de tiempo en comparación con los métodos de producción de los ejemplos comparativos. También se confirmó que los aldehídos obtenidos mediante los métodos de producción de los ejemplos de referencia mostraron una excelente selectividad para aldehídos.

[Ejemplo 5] (Producción de aldehído n-octílico usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene poliorganosiloxano como aglutinante)

El catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 4 se dobló en forma de placa corrugada. Se apilaron de manera alterna catalizador de deshidrogenación de tipo película doblado y un catalizador de deshidrogenación de tipo película plano, y se empaquetaron en un tubo 14 de reacción inoxidable (diámetro interior: 28 mm, longitud del tubo: 150 mm, reactor de flujo) (cantidad empaquetada del catalizador en polvo: 2,9 g). Se conectaron un tubo 13 de vaporización (hecho de material inoxidable, diámetro interior: 2 mm, longitud del tubo: 1500 mm) y una parte 23 de precalentamiento del gas a una entrada del tubo 14 de reacción, y se conectaron un tubo 16 de refrigeración y un fraccionador 17 a una salida del tubo 14 de reacción (véase la figura 1). Se calentaron el tubo 13 de vaporización y la parte 23 de precalentamiento del gas a 320°C durante 12 minutos usando una parte 15 de calentamiento. Se suministró alcohol octílico (nombre comercial "KALCOL 0898" fabricado por Kao Corporation) desde una parte 11 de suministro de alcohol de material partida al tubo 14 de reacción a través de un tubo 31 de suministro de alcohol de material partida a una velocidad de 20 g/hora, y se suministró nitrógeno desde una parte 21 de suministro de gas al tubo 14 de reacción a través de un tubo 32 de suministro de gas 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 14 de reacción se elevó hasta 240°C mediante la parte 15 de calentamiento. En este momento, la presión de reacción fue de 101 kPa. Un producto generado dentro del tubo 14 de reacción llegó al refrigerador 16 enfriado a 20°C a través de un tubo 33 de recogida de producto. 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 34 de recogida de producto líquido. Por tanto, se obtuvo aldehído octílico. La tabla 2 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

[Ejemplo 6] (Producción de aldehído n-octílico usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene polititanocarbosilano como aglutinante)

Se obtuvo aldehído n-octílico del ejemplo 6 llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que se usó el catalizador de deshidrogenación de tipo película (cantidad empaquetada de catalizador en polvo: 4,0 g) obtenido en el ejemplo de producción 5 en lugar del catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 4. En este caso, en el gas que contiene el alcohol octílico vaporizado y el gas nitrógeno, la presión parcial de alcohol octílico fue de 10 kPa. La tabla 2 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

[Ejemplo de referencia 7] (Producción de aldehído n-octílico usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene poliamida-imida como aglutinante)

Se obtuvo aldehído n-octílico del ejemplo de referencia 7 llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que se usó el catalizador de deshidrogenación de tipo película (cantidad empaquetada de catalizador en polvo: 3,2 g) obtenido en el ejemplo de producción 6 en lugar del catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 4. En este caso, en el gas que contiene el alcohol octílico vaporizado y el gas nitrógeno, la presión parcial de alcohol octílico fue de 10 kPa. La tabla 2 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

[Ejemplo 8] (Producción de aldehído n-octílico usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene polititanocarbosilano como aglutinante)

Se obtuvo aldehído n-octílico del ejemplo 8 llevando a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que se usó el catalizador de deshidrogenación de tipo película (cantidad empaquetada de catalizador en polvo: 2,7 g) obtenido en el ejemplo de producción 7 en lugar del catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 4, la velocidad de suministro de alcohol octílico se ajustó a 12 g/hora en lugar de 20 g/hora, y la velocidad de suministro de nitrógeno se ajustó a 27,7 l/hora en lugar de 31,8 l/hora. En este caso, en el gas que contiene el alcohol octílico vaporizado y el gas nitrógeno, la presión parcial de alcohol octílico fue de 7 kPa. La tabla 2 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

[Ejemplo 9] (Producción de aldehído undecílico usando un catalizador de deshidrogenación de tipo película que contiene polititanocarbosilano como aglutinante)

El catalizador de deshidrogenación de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 5 se dobló en forma de

placa corrugada. Se apilaron de manera alterna catalizador de deshidrogenación de tipo película doblado y un catalizador de deshidrogenación de tipo película plano, y se empaquetaron en un tubo 14 de reacción inoxidable (diámetro interior: 28 mm, longitud del tubo: 150 mm, reactor de flujo) (cantidad empaquetada del catalizador en polvo: 4,0 g). Se conectaron un tubo 13 de vaporización (hecho de material inoxidable, diámetro interior: 2 mm, longitud del tubo: 1500 mm) y una parte 23 de precalentamiento del gas a una entrada del tubo 14 de reacción, y se conectaron un tubo 16 de refrigeración y un fraccionador 17 a una salida del tubo 14 de reacción (véase la figura 1). Se calentaron el tubo 13 de vaporización y la parte 23 de precalentamiento del gas a 320°C durante 12 minutos usando una parte 15 de calentamiento. Se suministró alcohol undecílico desde una parte 11 de suministro de alcohol de material partida al tubo 14 de reacción a través de un tubo 31 de suministro de alcohol de material partida a una velocidad de 28 g/hora, y se suministró nitrógeno desde una parte 21 de suministro de gas al tubo 14 de reacción a través de un tubo 32 de suministro de gas a una velocidad de 3,6 l/hora. En este caso, en el gas mixto del alcohol undecílico vaporizado y el gas nitrógeno, la presión parcial de alcohol undecílico fue de 7 kPa.

Después de eso, la temperatura interna del tubo 14 de reacción se elevó hasta 240°C mediante la parte 15 de calentamiento. En este momento, la presión de reacción fue de 20 kPa. Un producto generado dentro del tubo 14 de reacción llegó al refrigerador 16 enfriado a 40°C a través de un tubo 33 de recogida de producto. 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 34 de recogida de producto líquido. Por tanto, se obtuvo aldehído undecílico. La tabla 2 muestra los resultados de evaluación del producto obtenido.

La tabla 2 a continuación resume las condiciones de reacción y los resultados en los ejemplos 5-9.

[Tabla 2]

		Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo de referencia 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Condiciones de reacción	Material de partida	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol undecílico
	Catalizador de deshidrogenación de tipo película	Ejemplo de producción 4	Ejemplo de producción 5	Ejemplo de producción 6	Ejemplo de producción 7	Ejemplo de producción 5
	Catalizador	CuFeAl	CuFeAl	CuFeAl	CuZn	CuFeAl
		Poliorganosiloxano	Polititanocarbosilano	Poliamida-imida	Polititanocarbosilano	Polititanocarbosilano
	Cantidad de catalizador empaquetada	2,9	4,0	3,2	2,7	4,0
	Presión parcial del alcohol	10,0	10,0	10,0	7,0	7,0
	Tasa de suministro del alcohol	20	20	20	12	28
	Temperatura de reacción	240	240	240	240	240
	Presión de reacción	101	101	101	101	20
	Conversión del alcohol	68	68	55	65	56
Resultados	Selectividad para aldehídos	99	98	96	98	97
	Tasa de producción de aldehído	13,3	13,2	10,6	7,6	15,2
	Tasa de bajada de la conversión	0,7	0,3	5,4	0,5	0,3
	Periodo de conversión de mantenimiento	35,8	67,6	3,2	48,0	56,1

Se confirmó a partir de la tabla 2 que los métodos de producción de los ejemplos 5, 6, 8 y 9 y del ejemplo de referencia 7 pudieron proporcionar aldehídos objetivo con una alta conversión inicial (conversión a las 10 horas) en comparación con los métodos de producción de los ejemplos comparativos y ejemplos de referencia 1, 3. También se confirmó que los métodos de producción de los ejemplos 5, 6, 8 y 9 y del ejemplo de referencia 7 pudieron mantener una alta conversión durante un largo periodo de tiempo.

Aplicabilidad industrial

Según el método de producción de la presente invención, los aldehídos objetivo pueden obtenerse con una alta conversión durante un largo periodo de tiempo, y la selectividad para aldehídos de los aldehídos obtenidos es excelente. Por lo tanto, es posible producir aldehídos, especialmente aldehídos primarios, con una alta eficacia y una alta pureza. Dicho método de producción puede usarse de manera adecuada como un método de producción de aldehídos útiles como materiales de fragancia.

Además, según el método de producción de la presente invención, es posible obtener aldehídos objetivo con una alta conversión inicial y mantener una alta conversión durante un largo periodo de tiempo. Por lo tanto, es posible producir aldehídos, especialmente aldehídos primarios, con una alta eficacia y una alta pureza. Puede usarse un método de producción de este tipo de manera adecuada como un método de producción de aldehídos útiles como materiales de fragancia.

Descripción de los números de referencia

11 parte de suministro de alcohol de material de partida

12 bomba de suministro de material de partida

13 tubo de vaporización

14 tubo de reacción

15 parte de calentamiento

16 tubo de refrigeración

17 fraccionador

21 parte de suministro de gas

22 regulador de velocidad de flujo de gas

23 parte de precalentamiento de gas

31 tubo de suministro de alcohol de material de partida

32 tubo de suministro de gas

33 tubo de recogida de producto

34 tubo de recogida de producto líquido

35 tubo de descarga de gases de escape

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un aldehído, que comprende poner en contacto un gas mixto que contiene un alcohol primario vaporizado y un gas inerte con un catalizador de deshidrogenación de tipo película de forma que se deshidrogene el alcohol primario en el gas mixto, obteniendo así un aldehído, siendo la presión parcial del alcohol primario en el gas mixto de 50 kPa o inferior, y formándose el catalizador de deshidrogenación de tipo película al proporcionar una capa de catalizador de película fina que contiene un catalizador en polvo y una resina que contiene silicio como aglutinante sobre un soporte,
5 en el que la resina que contiene silicio es policarbosilano, polisiloxano, poliborosiloxano, polititanosiloxano, polisilazano, poliorganoaminosilano, polisilastireno, polititanocarbosilano, polizirconocarbosilano o poliorganosiloxano.
2. Método para producir un aldehído según la reivindicación 1, en el que el catalizador de deshidrogenación comprende cobre como especie activa.
3. Método para producir un aldehído según la reivindicación 2, en el que el catalizador de deshidrogenación comprende además zinc o hierro como especie activa.
4. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el gas inerte contiene nitrógeno o un gas noble.
5. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura de reacción está en el intervalo de 200°C a 300°C.
6. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la presión de reacción está en el intervalo de 10 kPa a 102 kPa.
7. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el catalizador de deshidrogenación está soportado sobre un portador.
8. Método para producir un aldehído según la reivindicación 7, en el que el portador es un óxido o un hidróxido de zinc o aluminio.
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 saturado con un número de carbonos de 4 a 18.
10. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa de poner en contacto el gas con el catalizador de deshidrogenación se realiza pasando el gas de manera continua a través de un reactor empaquetado con un catalizador de deshidrogenación de tipo película.
11. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el catalizador de deshidrogenación de tipo película es un catalizador obtenido mediante el recubrimiento del soporte con una mezcla del catalizador en polvo y la resina que contiene silicio, y el curado de la resina que contiene silicio para fijar el catalizador en polvo sobre el soporte.
12. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la razón en peso del catalizador en polvo con respecto a la resina que contiene silicio (catalizador en polvo : resina que contiene silicio) es de 85:15 a 15:85.
13. Método para producir un aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la resina que contiene silicio tiene una estructura reticulada.

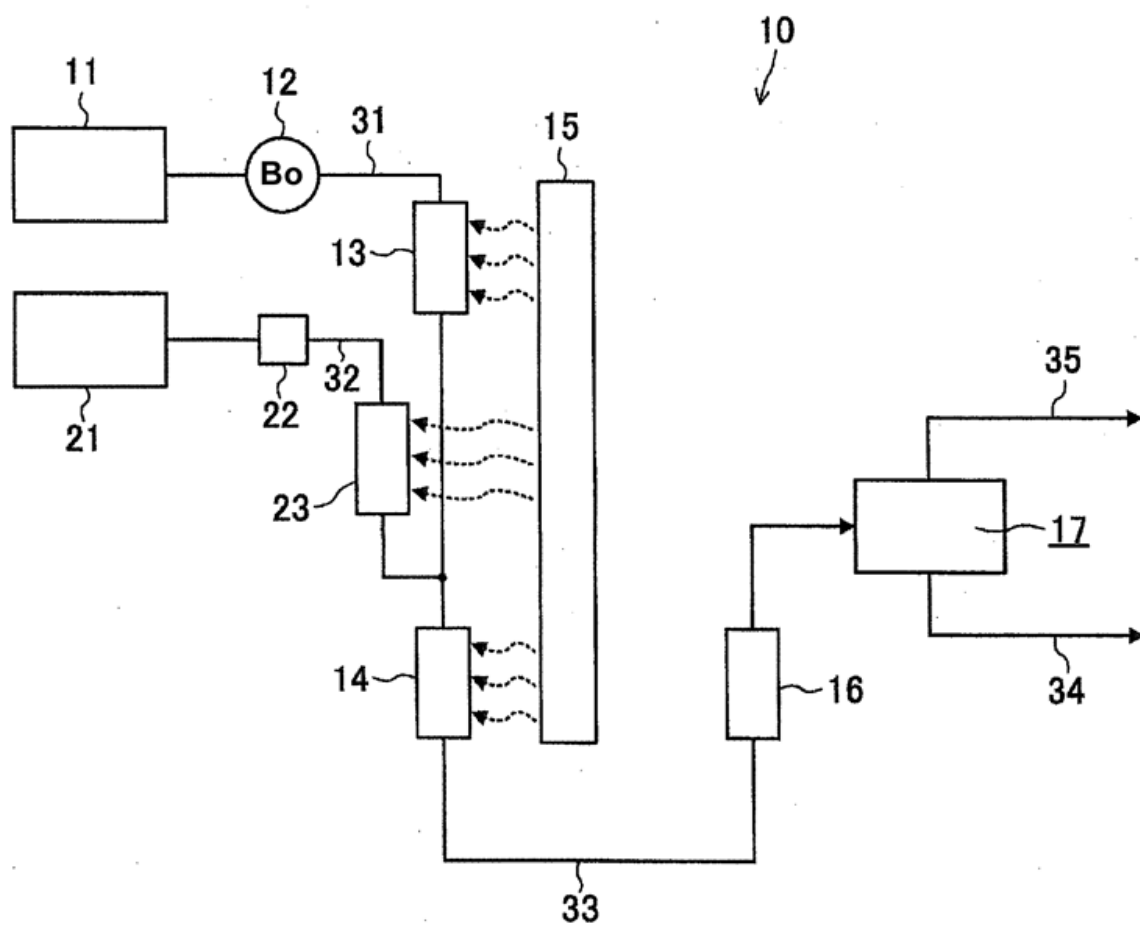


FIG. 1