

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 035**

51 Int. Cl.:

C07C 45/29 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2013 PCT/JP2013/082381**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14097873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2013 E 13864791 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2927205**

54 Título: **Método de producción de aldehído**

30 Prioridad:

18.12.2012 JP 2012275985

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

07.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NISHIMURA, RYO;
 KONO, JUN y
 ARAI, TSUBASA**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 778 035 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 de producción de aldehído

5 Campo técnico

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

10 Antecedentes de la técnica

10 Un aldehído alifático que tiene un peso molecular específico es útil como material de perfume y también se usa adicionalmente como materia prima para derivados que tienen diferentes notas de perfume. Los ejemplos de métodos convencionalmente conocidos para producir un aldehído incluyen la deshidrogenación u oxidación usando alcohol como materia prima. Entre ellos, debido a que la deshidrogenación es una reacción endotérmica mientras que la oxidación es una reacción exotérmica, la deshidrogenación se usa de manera frecuente como método para producir un aldehído debido al fácil control térmico del mismo. Además, también se han estudiado catalizadores para la deshidrogenación.

20 Por ejemplo, el documento de patente 1 divulga un método de producción de un aldehído mediante deshidrogenación de alcohol gaseoso en presencia de un catalizador sólido con baja acidez superficial. El documento de patente 2 divulga un método para producir un formaldehído, que se caracteriza porque el metanol gaseoso se somete a deshidrogenación oxidativa en presencia de un catalizador de plata, una cantidad específica de vapor de agua y un gas de escape con una composición específica que se produjo en la producción de formaldehído, en el que la reacción se inicia a una carga de metanol baja y a baja temperatura.

25 El documento de patente 3 divulga un método de producción de un aldehído mediante deshidrogenación de un alcohol en presencia de un catalizador sólido que porta cobre, hierro y aluminio en una razón atómica en un intervalo específico.

30 Documentos de la técnica anteriorDocumentos de patentes

35 [Documento de patente 1] JP 2010-99635 A

[Documento de patente 2] JP 51(1976)-54507 A

[Documento de patente 3] JP 5(1993)-168928 A

40 El documento JP 2012-126676 se refiere a un método para producir de manera muy selectiva un aldehído correspondiente usando un alcohol como materia prima. El método incluye una primera etapa de poner en contacto un fluido de reacción que contiene un alcohol con un catalizador de deshidrogenación para deshidrogenar el alcohol contenido en el fluido de reacción de manera que la razón de composición molar del alcohol con respecto al aldehído es de 40/60 a 80/20, una segunda etapa de retirar hidrógeno en el fluido de reacción que se genera en la primera etapa y una tercera etapa de poner en contacto el fluido de reacción a partir del que se retira hidrógeno en la segunda etapa con un catalizador de deshidrogenación para deshidrogenar el alcohol contenido en el fluido de reacción.

50 El documento JP2010-227925 se refiere a un catalizador de deshidrogenación de alcoholes, que comprende un compuesto de renio que se soporta sobre un soporte tal como sílice mesoporosa.

Divulgación de la invenciónProblema que va a resolverse mediante la invención

55 En la producción de un aldehído mediante deshidrogenación de un alcohol primario a través de una reacción en fase gas en presencia de un catalizador sólido, el aldehído producido en la misma se retiene en un sitio activo sobre el catalizador durante un largo periodo de tiempo y de ese modo se producen reacciones laterales tales como oligomerización entre el alcohol primario y el aldehído. Por tanto, los componentes que no tienden a volatilizarse se acumulan sobre el catalizador y de ese modo se inactiva el catalizador, lo que da como resultado una disminución de la tasa de conversión del alcohol primario en una fase temprana. Esto ha sido un problema.

65 El documento de patente 1 describe que, debido a la disminución en la acidez superficial de un catalizador, se suprimen las reacciones de adición entre aldehídos producidos por la deshidrogenación de un alcohol o entre un aldehído y un componente contenido en el sistema de reacción y de ese modo se mejora la selectividad del aldehído. Sin embargo, ni describe ni sugiere las mejoras en la tasa de conversión del alcohol primario usado como

materia prima y la durabilidad del catalizador. Además, el documento de patente 1 se refiere sólo a etanol que tiene 2 átomos de carbono.

5 El documento de patente 2 sugiere que cuando se oxida metanol en presencia de un gas de escape que contiene vapor de agua, se suprime la producción de carbonilla. Sin embargo, ambos documentos de patentes ni describen ni sugieren la supresión de la oligomerización de un aldehído en la deshidrogenación de un alcohol que tiene al menos 4 átomos de carbono y las mejoras en la durabilidad del catalizador y la tasa de conversión del alcohol primario mediante la supresión de la oligomerización.

10 Además, el documento de patente 3 divulga la deshidrogenación de un alcohol primario que tiene de 8 a 12 átomos de carbono en presencia de un catalizador de cobre-hierro-aluminio. Sin embargo, no divulga específicamente de ningún modo el método de mejora de la durabilidad del catalizador.

15 Por tanto, la presente invención está destinada a proporcionar un método para producir un aldehído, en el que un aldehído objetivo puede obtenerse a una alta tasa de conversión a lo largo de un periodo prolongado de tiempo.

Medios para resolver el problema

20 Los presentes inventores pensaron que, para obtener un aldehído objetivo a una alta tasa de conversión a lo largo de un periodo prolongado de tiempo, es eficaz impedir la producción de componentes de alto peso molecular que se acumulan sobre los sitios activos de un catalizador para inactivar el catalizador y que no tienen a volatilizarse, y lo examinaron de manera extensa. Como resultado, encontraron que cuando un alcohol primario que tiene de 4 a 18 átomos de carbono se mezcló con agua, la presión parcial del agua contenida en la mezcla se ajustó en un intervalo específico, y la mezcla se puso en contacto con un catalizador de deshidrogenación que contenía cobre y hierro para deshidrogenar, se suprimió la producción de un compuesto que va a ser un precursor de diversos componentes de alto peso molecular que van a producirse. El motivo para esto no está claro, pero puede considerarse de la siguiente manera. Se considera que los componentes de alto peso molecular se producen mediante la deshidratación de un aldehído. Sin embargo, se considera que, en el caso de usar la presión parcial del agua según la presente solicitud en la mezcla mencionada anteriormente, los componentes de alto peso molecular vuelven al aldehído debido a una reacción inversa. Basándose en tales hallazgos, los presentes inventores completaron la presente invención.

35 Es decir, la presente invención es un método para producir un aldehído que comprende poner en contacto un gas de materia prima que contiene un alcohol primario que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y agua con un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre y hierro para deshidrogenar el alcohol contenido en el gas de materia prima, obteniéndose así un aldehído, en el que el gas de materia prima tiene una presión parcial de agua de 0,2 kPa a 99 kPa.

Efectos de la invención

40 La presente invención puede proporcionar un método para producir un aldehído en el que puede obtenerse un aldehído objetivo a una alta tasa de conversión a lo largo de un periodo prolongado de tiempo.

Breve descripción de los dibujos

45 [Figura 1] la figura 1 es un diagrama de bloques que muestra una primera configuración de aparato.

Descripción de la invención

50 El método para producir el aldehído de la presente invención es un método para producir un aldehído que comprende poner en contacto un gas de materia prima que contiene un alcohol primario que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y agua con un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre y hierro para deshidrogenar el alcohol contenido en el gas de materia prima, obteniéndose así un aldehído, en el que el gas de materia prima tiene una presión parcial de agua de 0,2 kPa a 99 kPa.

55 En la presente invención, el gas de materia prima contiene un alcohol primario que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y agua. En el gas de materia prima, la presión parcial de agua es de 0,2 kPa a 99 kPa. La presión parcial del agua en el gas de materia prima es de al menos 0,2 kPa, preferiblemente al menos 1 kPa, más preferiblemente al menos 10 kPa, y de manera adicionalmente preferible al menos 40 kPa en cuanto a la supresión de la inactivación de el catalizador. Además, en cuanto a la obtención de un aldehído de manera eficaz y la supresión de la producción de subproductos, la presión parcial del agua no es de más de 99 kPa, preferiblemente no más de 90 kPa, más preferiblemente no más de 80 kPa, y de manera adicionalmente preferible no más de 60 kPa. La presión parcial del agua en el gas de materia prima es de 0,2 kPa a 99 kPa, preferiblemente de 1 kPa a 90 kPa, más preferiblemente de 10 kPa a 80 kPa, de manera adicionalmente preferible de 40 kPa a 80 kPa, y todavía de manera adicionalmente preferible de 40 kPa a 60 kPa. La concentración de agua en el gas de materia prima de reacción es de preferiblemente al menos 0,05 mol/m³, más preferiblemente al menos 0,11 mol/m³, y de manera adicionalmente

5 preferible al menos 0,40 mol/m³ en cuanto a la supresión de la inactivación del catalizador. Además, en cuanto a la obtención de aldehído de manera eficiente y la supresión de la producción de subproductos, la concentración de agua en el gas de materia prima de reacción es de preferiblemente no más de 23 mol/m³, más preferiblemente no más de 20 mol/m³, de manera adicionalmente preferible no más de 18 mol/m³, y todavía de manera adicionalmente preferible no más de 14 mol/m³.

10 En la presente invención, la presión parcial del alcohol primario en el gas de materia prima es de preferiblemente no más de 50 kPa, más preferiblemente no más de 30 kPa, y de manera adicionalmente preferible no más de 20 kPa en cuanto a la gasificación del alcohol primario. Además, en cuanto a la obtención de un aldehído de manera eficaz, la presión parcial del alcohol primario, que se ha vaporizado, en el gas de materia prima es de preferiblemente al menos 1 kPa, más preferiblemente al menos 5 kPa. Además, la presión parcial del alcohol primario en el gas de materia prima es de preferiblemente 1 kPa a 50 kPa, más preferiblemente de 5 kPa a 30 kPa, y de manera adicionalmente preferible de 5 kPa a 20 kPa.

15 La temperatura para la deshidrogenación en la que el gas de materia prima se pone en contacto con el catalizador de deshidrogenación es de preferiblemente al menos 200°C, más preferiblemente al menos 220°C, y de manera adicionalmente preferible al menos 240°C en cuanto a la tasa de conversión del alcohol. Además, la temperatura para la deshidrogenación es de preferiblemente no más de 300°C, más preferiblemente no más de 270°C en cuanto al rendimiento energético. Además, la temperatura para la deshidrogenación es de preferiblemente 200°C a 300°C, más preferiblemente de 220°C a 270°C, y de manera adicionalmente preferible de 240°C a 270°C.

20 La presión para la deshidrogenación en la que el gas de materia prima se pone en contacto con el catalizador de deshidrogenación es de preferiblemente no más de 102 kPa, más preferiblemente de 10 kPa a 102 kPa en presión absoluta en cuanto a la vaporización del producto.

25 Con respecto a la presión para la deshidrogenación, la presión para la deshidrogenación en el caso en el que el alcohol primario de la materia prima no tenga más de 10 átomos de carbono es de más preferiblemente al menos 80 kPa, de manera adicionalmente preferible al menos 90 kPa en presión absoluta. Además, la presión para la deshidrogenación en el caso en el que el alcohol primario de la materia prima no tenga más de 10 átomos de carbono es de preferiblemente no más de 102 kPa. Además, la presión para la deshidrogenación en el caso en el que el alcohol primario de la materia prima no tenga más de 10 átomos de carbono es de preferiblemente 80 kPa a 102 kPa, más preferiblemente de 90 kPa a 102 kPa. Por otro lado, la presión para la deshidrogenación en el caso en el que el alcohol primario de la materia prima tenga al menos 11 átomos de carbono es de más preferiblemente al menos 10 kPa, de manera adicionalmente preferible al menos 13 kPa en presión absoluta. Además, la presión para la deshidrogenación en el caso en el que el alcohol primario de la materia prima tenga al menos 11 átomos de carbono es de preferiblemente no más de 102 kPa. Además, la presión para la deshidrogenación en el caso en el que el alcohol primario de la materia prima tenga al menos 11 átomos de carbono es de preferiblemente 10 kPa a 102 kPa, más preferiblemente de 13 kPa a 102 kPa.

40 En la presente invención, el gas de materia prima contiene el alcohol primario y agua. El alcohol primario puede vaporizarse de antemano por medios tales como calentamiento, descompresión, etc. Preferiblemente, la vaporización se lleva a cabo calentando el alcohol primario. En cuanto a la vaporización del alcohol primario, se calienta hasta preferiblemente al menos 200°C, más preferiblemente al menos 220°C, y de manera adicionalmente preferible al menos 230°C. Además, en cuanto a la historia térmica con respecto al alcohol primario, se calienta hasta preferiblemente no más de 500°C, más preferiblemente no más de 400°C, y de manera adicionalmente preferible no más de 300°C.

50 El periodo de tiempo para calentar el alcohol primario es de preferiblemente al menos 10 segundos, más preferiblemente al menos 5 minutos en cuanto a la vaporización del alcohol primario. Además, en cuanto a la historia térmica con respecto al alcohol primario, el tiempo de calentamiento es de preferiblemente no más de 2 horas, más preferiblemente no más de 1 hora, y de manera adicionalmente preferible no más de 30 minutos.

55 Los ejemplos del envase en el que se calienta el alcohol primario incluyen un tanque de almacenamiento en el que se colocan un sistema de tuberías de acero inoxidable dotado de una fuente de calor, una tubería de acero inoxidable para hacer circular un medio calentado, etc.

60 Preferiblemente, el agua contenida en el gas de materia prima se vaporiza de antemano por medios tales como calentamiento, descompresión, etc. En cuanto al impedimento de la condensación del alcohol primario cuando el agua se mezcla con el alcohol primario que se ha vaporizado, es preferible que el agua se vaporice de antemano mediante calentamiento.

65 En la presente invención, el gas de materia prima que contiene un alcohol primario y agua puede prepararse mediante un método en el que se vaporizan el alcohol primario y agua cada uno independientemente y luego se mezclan juntos o un método en el que se mezclan juntos antes de vaporizarse. El método no está particularmente limitado siempre que no afecte de manera adversa a la reacción. Sin embargo, en cuanto al mezclado del alcohol primario y agua de manera uniforme, es preferible que el gas de materia prima que contiene un alcohol primario y

agua se prepare mediante el método en el que se vaporizan el alcohol primario y agua y luego se mezclan juntos.

En la presente invención, el gas de materia prima puede contener además un gas inerte. En la presente invención, el gas de materia prima que contiene además un gas inerte puede prepararse mediante un método en el que un gas mixto de un alcohol primario y agua que se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte, un método en el que un alcohol primario que se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte, un método en el que el agua que se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte, un método en el que una mezcla líquida de un alcohol primario y agua que no se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte, un método en el que un alcohol primario que no se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte, un método en el que el agua que no se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte, etc. El método no está particularmente limitado siempre que no afecte de manera adversa a la reacción. Sin embargo, en cuanto al mezclado de los mismos de manera uniforme, es preferible que el gas de materia prima que contiene además un gas inerte se prepare mediante un método en el que un gas mixto de un alcohol primario y agua que se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte, un método en el que un alcohol primario que se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte, o un método en el que el agua que se ha vaporizado se mezcla con un gas inerte.

En la presente invención, los ejemplos del método para poner en contacto un gas de materia prima con un catalizador de deshidrogenación incluyen un método de hacer pasar el gas de materia prima, preferiblemente de manera continua, a través de un reactor cargado con un catalizador, deshidrogenándose así en el reactor.

Los ejemplos del reactor incluyen un reactor de flujo tubular, un reactor de tipo recipiente, etc. En cuanto a la descarga del aldehído producido en el mismo desde el reactor rápidamente, se prefiere un reactor de flujo tubular.

En el caso de usar un reactor de flujo tubular, es preferible que la reacción avance de manera continua o de manera discontinua mediante un único flujo o alimentación de circulación mediante un sistema de flujo en el que se recoge un producto de manera continua mientras se alimenta un gas de materia prima a un catalizador de deshidrogenación contenido en un tubo. Además, un método para suministrar el gas de materia prima puede ser o bien de flujo ascendente o bien de flujo descendente. Además, cuando se usa un reactor de tipo recipiente, la reacción avanza de manera continua o de manera discontinua con un catalizador colocado dentro del mismo, con agitación según sea necesario.

A continuación en el presente documento, se describe cada componente que se usa en la presente invención.

<Alcohol primario>

En la presente invención, en cuanto a la utilidad, como material de perfume, del aldehído que va a producirse, el alcohol primario que va a usarse como materia prima tiene al menos 4 átomos de carbono, preferiblemente al menos 6 átomos de carbono, y más preferiblemente al menos 8 átomos de carbono. Además, en cuanto a la utilidad, como material de perfume, del aldehído que va a producirse, el alcohol primario no tiene más de 18 átomos de carbono, preferiblemente no más de 15 átomos de carbono, y más preferiblemente no más de 12 átomos de carbono. Además, en cuanto a la utilidad, como material de perfume, del aldehído que va a producirse, el alcohol primario tiene preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 15 átomos de carbono, y de manera adicionalmente preferible de 8 a 12 átomos de carbono.

El alcohol primario puede ser o bien un alcohol alifático saturado o bien un alcohol alifático insaturado. Sin embargo, en cuanto a la utilidad, como material de perfume, del aldehído que va a producirse, se prefiere alcohol alifático saturado.

El alcohol alifático saturado tiene un grupo hidroxilo en un alcano lineal, ramificado o cíclico y es preferiblemente uno que tiene un grupo hidroxilo en un alcano lineal en cuanto a la utilidad, como material de perfume, del aldehído que va a producirse.

Los ejemplos del alcohol alifático saturado incluyen butanol, alcohol hexílico, alcohol isohexílico, alcohol octílico, alcohol isoctílico, 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 ciclohexenilmetanol. Entre ellos, en cuanto a la utilidad, como perfume, del aldehído que va a producirse, el alcohol alifático saturado es preferiblemente alcohol hexílico, alcohol isohexílico, alcohol octílico, alcohol isoctílico, 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 o geraniol, más preferiblemente alcohol octílico, alcohol nonílico, alcohol decílico, alcohol undecílico o alcohol laurílico.

El alcohol alifático insaturado tiene un grupo hidroxilo en un alqueno o alquino lineal, ramificado o cíclico. En cuanto a la utilidad, como material de perfume, del aldehído que va a producirse, el alcohol alifático insaturado es preferiblemente uno que tiene un grupo hidroxilo en un alqueno lineal, ramificado o cíclico, más preferiblemente uno que tiene un grupo hidroxilo en un alqueno lineal.

<Gas inerte>

5 El gas de materia prima de la presente invención puede contener además un gas inerte tal como se describió anteriormente. En cuanto a la afinidad y reactividad con un catalizador, el gas inerte es preferiblemente nitrógeno o un gas noble (elemento del grupo 18), más preferiblemente nitrógeno. Los ejemplos del gas noble incluyen argón y helio y es preferiblemente argón.

<Catalizador de deshidrogenación>

10 El catalizador de deshidrogenación que se usa en la presente invención es un catalizador que contiene cobre y hierro como especies activas en cuanto a la mejora de la tasa de conversión del alcohol, la actividad del catalizador y la durabilidad del catalizador obtenido a la presión parcial del agua descrita anteriormente.

15 Aunque la causa no está clara, se piensa que cuando el cobre forma un óxido compuesto junto con hierro, el óxido compuesto experimenta alguna clase de interacción con agua, que suprime la producción de un compuesto que va a ser un precursor de un componente de alto peso molecular que reduce la actividad del catalizador.

20 Además, en cuanto a la actividad y durabilidad del catalizador, es preferible que el catalizador de deshidrogenación que se usa en la presente invención contenga además un elemento metálico además de cobre y hierro. Específicamente, el catalizador de deshidrogenación se compone de preferiblemente tres componentes o al menos cuatro componentes que contienen un elemento metálico además de cobre y hierro. El elemento metálico que va a contenerse además de cobre y hierro es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en zinc, cromo, cobalto, níquel, manganeso, aluminio, silicio y titanio. El elemento metálico además de cobre y hierro es preferiblemente aluminio y zinc, de manera adicionalmente preferible aluminio en cuanto a la selectividad de aldehído. El catalizador de deshidrogenación es preferiblemente un catalizador de cobre-hierro-aluminio, un catalizador de cobre-hierro-aluminio-zinc, etc., más preferiblemente un catalizador de cobre-hierro-aluminio.

25 Además, el catalizador de deshidrogenación es preferiblemente un óxido en cuanto a la actividad y durabilidad del catalizador.

30 Con respecto al catalizador de deshidrogenación, un material activo del catalizador de deshidrogenación puede soportarse sobre un soporte o el material activo puede mezclarse con un soporte. Los ejemplos del soporte incluyen óxidos e hidróxidos de aluminio, zinc, silicio, titanio, etc. así como alúmina, gel de sílice, titanía, sílice-alúmina, zeolita, tierra de diatomeas, magnesia, calcia, zircona, etc. Los soportes preferidos son un óxido y un hidróxido de aluminio, zinc, silicio, o titanio, zeolita y sílice-alúmina. En cuanto a la tasa de conversión del alcohol, el soporte es más preferiblemente un óxido o hidróxido de zinc o aluminio, de manera adicionalmente preferible un óxido de zinc o un óxido o hidróxido de aluminio.

35 En cuanto a la actividad, selectividad y durabilidad del catalizador de deshidrogenación, el catalizador es preferiblemente un catalizador que contiene cobre, hierro y aluminio como composición que también incluye un soporte, y la razón atómica (cobre/hierro/aluminio) de los elementos que componen el catalizador es de preferiblemente 1/0,4 a 2,5/0,5 a 5,0, más preferiblemente de 1/0,5 a 1,0/1,5 a 3,5, y de manera adicionalmente preferible de 1/0,5 a 1,0/2,5 a 3,0. Además, cuando el catalizador de deshidrogenación contiene cobre, hierro y aluminio como composición que también incluye un soporte, la razón atómica de hierro con respecto a cobre (Fe/Cu) es, en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador, de preferiblemente al menos 0,4, más preferiblemente al menos 0,5, y en cuanto a la durabilidad del catalizador, de preferiblemente no más de 3,5, más preferiblemente no más de 2,5. Además, la razón atómica de hierro con respecto a cobre (Fe/Cu) es de preferiblemente 0,4 a 3,5, más preferiblemente de 0,5 a 2,5.

40 Además, cuando el catalizador de deshidrogenación contiene cobre, hierro y aluminio como composición que también incluye un soporte, la razón atómica de aluminio con respecto a cobre (Al/Cu) es de preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente al menos 1,5 en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador. Además, Al/Cu es de preferiblemente no más de 5,0, más preferiblemente no más de 3,5 en cuanto a la durabilidad del catalizador. Además, la razón atómica de aluminio con respecto a cobre (Al/Cu) es de preferiblemente 0,5 a 5,0, más preferiblemente de 1,5 a 3,5.

45 En cuanto a la actividad, selectividad y durabilidad del catalizador, el catalizador de deshidrogenación también es preferiblemente un catalizador que contiene cobre, hierro, aluminio y zinc como composición que también incluye un soporte, y la razón atómica (cobre/hierro/aluminio/zinc) de los elementos que componen el catalizador es de preferiblemente 1/0,4 a 3,5/0,5 a 5,0/0,01 a 0,20, más preferiblemente de 1/0,5 a 2,5/1,0 a 3,0/0,02 a 0,10. Además, cuando el catalizador de deshidrogenación contiene cobre, hierro, aluminio y zinc como composición que también incluye un soporte, la razón atómica de hierro con respecto a cobre (Fe/Cu) es, en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador, de preferiblemente al menos 0,4, más preferiblemente al menos 0,5, y en cuanto a la durabilidad del catalizador, de preferiblemente no más de 3,5, más preferiblemente no más de 2,5. Además, la razón de átomos de hierro con respecto a cobre (Fe/Cu) es de preferiblemente 0,4 a 3,5, más preferiblemente de 0,5 a 2,5.

5 Cuando el catalizador de deshidrogenación contiene cobre, hierro, aluminio y zinc como composición que también incluye un soporte, la razón atómica de aluminio con respecto a cobre (Al/Cu) es de preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente al menos 1,0, y de manera adicionalmente preferible al menos 1,5 en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador. Además, Al/Cu es de preferiblemente no más de 5,0, más preferiblemente no más de 3,0, y de manera adicionalmente preferible no más de 2,0 en cuanto a la durabilidad del catalizador. Además, la razón atómica de aluminio con respecto a cobre (Al/Cu) es de preferiblemente 0,5 a 5,0, más preferiblemente de 1,0 a 3,0, y de manera adicionalmente preferible de 1,5 a 2,0.

10 Cuando el catalizador de deshidrogenación contiene cobre, hierro, aluminio y zinc como composición que también incluye un soporte, la razón atómica de zinc con respecto a cobre (Zn/Cu) es de preferiblemente al menos 0,01, más preferiblemente al menos 0,02, y de manera adicionalmente preferible al menos 0,03 en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador. Además, Zn/Cu es de preferiblemente no más de 0,20, más preferiblemente no más de 0,10, y de manera adicionalmente preferible no más de 0,07 en cuanto a la durabilidad del catalizador. Además, la razón atómica de zinc con respecto a cobre (Zn/Cu) es de preferiblemente 0,01 a 0,20, más preferiblemente de 0,02 a 0,10, y de manera adicionalmente preferible de 0,03 a 0,07.

<Método para preparar catalizador de deshidrogenación>

20 El catalizador de deshidrogenación puede prepararse mediante un método conocido tal como un método de precipitación conjunta, un método de amasado o un método con alcóxidos.

25 Cuando se prepara un catalizador de deshidrogenación mediante el método de precipitación conjunta, se prepara una mezcla líquida de una sal metálica que contiene componentes metálicos de los componentes de un catalizador de deshidrogenación objetivo a una razón atómica que va a obtenerse en el catalizador de deshidrogenación, se añade un precipitante a la misma, y luego la mezcla líquida se ajusta para que tenga preferiblemente un pH (25°C) de 8 a 12, obteniéndose así un precipitado. Además, el precipitado así obtenido se filtra para separarlo, que se lava con agua y luego se seca preferiblemente a de 90 a 150°C. El producto secado así obtenido se calcina preferiblemente a de 500 a 1500°C, más preferiblemente de 600 a 1000°C. Preparándose así el catalizador de deshidrogenación.

30 La sal metálica usada en el presente documento es generalmente sulfato, nitrato, sal de complejo de amonio, acetato o cloruro. Además, se usa una disolución acuosa alcalina de, por ejemplo, amoniaco, urea, carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o hidróxido de sodio como precipitante.

35 El método de producción del catalizador en polvo no está limitado siempre que se facilite la deshidratación. Sin embargo, es preferible que un catalizador que contiene cobre-hierro-aluminio, que es un aspecto preferido del catalizador, se produzca mediante el método en el que se lleven a cabo las siguientes etapas primera a tercera en este orden.

40 <Primera etapa>

45 En la primera etapa, al menos uno (a continuación en el presente documento denominado "soporte") seleccionado del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, silicio, titanio, zirconio, magnesio y hierro, zeolita, y sílice-alúmina se suspende en un medio acuoso, se hacen reaccionar una sal de cobre soluble en agua y una sal de hierro soluble en agua con una sustancia alcalina en la suspensión, y se precipitan de ese modo un compuesto de cobre y un compuesto de hierro sobre la superficie del soporte.

50 En primer lugar, la sal de cobre soluble en agua y la sal de hierro soluble en agua se disuelven en agua de manera que tengan una razón atómica (Cu/Fe) de 1/0,4 a 2,5, y luego se suspende el soporte en esta disolución acuosa de manera que la razón atómica de Cu/átomo metálico del soporte es de 1/0,1 a 3,0. Esta suspensión se calienta hasta de 60 a 120°C, se añade a la misma una disolución acuosa de una sustancia alcalina cuya cantidad corresponde al número total de equivalentes de iones de cobre y hierro, y se precipitan el compuesto de cobre y el compuesto de hierro sobre la superficie del soporte del catalizador.

55 Los ejemplos de la sal de cobre soluble en agua que se usa en la presente invención incluyen sulfato cúprico, cloruro cúprico, nitrato cúprico, etc. y puede usarse una mezcla de los mismos. Los ejemplos de la sal de hierro soluble en agua que se usan en la presente invención incluyen sulfato ferroso, cloruro ferroso, nitrato ferroso, etc. y puede usarse una mezcla de los mismos, pero es preferible usar sulfato ferroso desde el punto de vista económico.

60 Los ejemplos de la sustancia alcalina que se usa en la presente invención incluyen un hidróxido o carbonato de metal alcalino o metal alcalinotérreo. El método de adición de la sustancia alcalina a la suspensión no está particularmente limitado. Generalmente, sin embargo, teniendo en cuenta la capacidad de funcionamiento, una sustancia alcalina de este tipo se añade en forma de una disolución acuosa. En el caso de usar un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo como la sustancia alcalina, es deseable hacerlo gotear lentamente para también impedir que se vea alterada la filtrabilidad del catalizador precipitado. En la presente invención, es preferible usar un carbonato de metal alcalino. La concentración de una sustancia alcalina de este tipo puede seleccionarse de manera

arbitraria. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta la productividad del catalizador, también puede usarse una mayor concentración de precipitante. Por ejemplo, en el caso del carbonato de sodio, una disolución acuosa con una concentración del 20 al 25% en masa es adecuada.

5 Al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de aluminio, silicio, titanio, zirconio, magnesio y hierro, zeolita, y sílice-alúmina, que se usa como soporte en la primera etapa, puede usarse sin procesarse adicionalmente después de prepararse en un recipiente de reacción, o puede usarse uno que se ha
10 preparado por separado de antemano. Preferiblemente, un soporte de este tipo que va a usarse en el presente documento es uno que tiene un diámetro de partícula relativamente uniforme. Un diámetro de partícula promedio del soporte es de 0,1 μm a 500 μm , preferiblemente de 0,4 μm a 50 μm . Como método de preparación del soporte dentro de un recipiente de reacción, existe un método en el que después de que se disuelva sal férrica, por ejemplo,
15 sulfato, nitrato, hidrocloreuro, etc., en agua en una cantidad que va a usarse como soporte, se hace gotear un carbonato de metal alcalino, por ejemplo, una disolución acuosa de carbonato de sodio, en una cantidad que corresponde al número de equivalentes de iones de hierro a una temperatura de al menos 60°C y se logra de ese modo la neutralización. En el caso de este método, sin refinar la precipitación producida en el mismo, se alimentan una sal de cobre y una sal de hierro en la suspensión de la misma y puede llevarse a cabo así la primera etapa de
20 manera continua. En el caso de usar un soporte con propiedades físicas uniformes, puede producirse un catalizador con un rendimiento más estable. Por tanto, es más ventajoso usar soportes con propiedades físicas uniformes para producción a escala industrial.

<Segunda etapa>

25 En la segunda etapa, se hacen reaccionar entre sí aluminio soluble en agua y una sustancia alcalina en la suspensión obtenida en la primera etapa y se precipita de ese modo un compuesto de aluminio sobre las superficies de las partículas sólidas que existen en la suspensión obtenida en la primera etapa.

30 La segunda etapa se lleva a cabo haciendo gotear, en la suspensión obtenida en la primera etapa, (a) una disolución acuosa de sal de aluminio soluble en agua (en la que la cantidad de Al en este caso con respecto a la sal de cobre soluble en agua usada en la primera etapa es de 1/0,1 a 5,0, preferiblemente de 1/0,5 a 3,0 en la razón atómica) y (b) una sustancia alcalina en una cantidad que corresponde al número de equivalentes de los iones de aluminio descritos en (a), y precipitar un compuesto de aluminio mientras se mantiene la temperatura de la suspensión a de 60 a 120°C.

35 Los ejemplos de la sal de aluminio soluble en agua descrita en (a) anteriormente incluyen sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y diversos alumbres. Entre ellos, se prefiere sulfato de aluminio. Además, puede usarse una mezcla de los mismos.

40 Los ejemplos de la sustancia alcalina descrita en (b) anteriormente incluyen las sustancias alcalinas que se usan de la misma manera que en la primera etapa. Con respecto al método de adición de la sustancia alcalina, es preferible añadirla en forma de una disolución acuosa en cuanto a capacidad de funcionamiento. La concentración de la misma no está particularmente limitada, pero es preferible que la disolución acuosa tenga una concentración del 20 al 25% en masa desde el punto de vista económico. Con respecto al método de adición de la sustancia alcalina, es preferible que, para impedir un cambio rápido en el pH de la suspensión, la disolución acuosa descrita en (a) anteriormente y la sustancia alcalina descrita en (b) anteriormente o la disolución acuosa de la misma se añadan
45 simultáneamente a la suspensión obtenida en la primera etapa.

50 Una realización de la segunda etapa es, por ejemplo, de la siguiente manera. (a) Se precipita sólo un compuesto de aluminio. (b) Se precipitan simultáneamente un compuesto de aluminio y un compuesto de cobre. (c) En la primera etapa, se precipitan simultáneamente un compuesto de aluminio y un compuesto de cobre y luego en la segunda etapa, se precipita un compuesto de aluminio. (d) Una combinación de estas etapas se lleva a cabo de manera repetida durante una pluralidad de veces. Con respecto a la suspensión obtenida mediante el método descrito anteriormente, el pH de la misma se ajusta para que sea al menos 7,0, y luego se envejece durante de 0 a 8 horas.

<Tercera etapa>

55 En la tercera etapa, el precipitado obtenido en la segunda etapa se separa mediante un método habitual y luego se lava con agua. La suspensión o la sustancia en polvo así obtenida se seca y se calcina. La temperatura de calcinación está habitualmente en el intervalo entre 100°C y 1200°C, preferiblemente entre 400°C y 900°C. El tiempo de calcinación no está particularmente limitado, pero económicamente es de preferiblemente no más de 10 horas. El
60 producto obtenido después de la calcinación puede pulverizarse, pero también puede usarse como catalizador inmediatamente después de la calcinación sin pulverizarse.

<Forma del catalizador de deshidrogenación>

65 Los ejemplos del catalizador de deshidrogenación incluyen catalizadores en un estado en polvo, catalizadores de tipo gránulo fabricados con materiales activos conformados en productos moldeados con forma de gránulo

mediante, por ejemplo, moldeo de comprimidos, catalizadores de tipo fideo conformados en productos moldeados con forma de fideo mediante, por ejemplo, moldeo por extrusión, y catalizadores de tipo película con un material activo fijado sobre un sustrato con un aglutinante. En la presente invención, en cuanto a la productividad de un aldehído, el catalizador de deshidrogenación es preferiblemente un catalizador de tipo gránulo, un catalizador de tipo fideo o un catalizador de tipo película, más preferiblemente un catalizador de tipo gránulo o un catalizador de tipo película. El material activo mencionado anteriormente se amasa junto con un aglutinante tal como sal de sodio de carboximetilcelulosa y se seca la mezcla así obtenida, que después de eso puede moldearse. En el caso del tipo gránulo, tiene una forma de columna y puede tener un diámetro de, por ejemplo, 0,5 mm a 50 mm y una altura de 0,5 mm a 50 mm.

En el caso del catalizador de tipo película, no se limita siempre que sea un catalizador de deshidrogenación en una forma similar a una película. Sin embargo, es, por ejemplo, un catalizador de deshidrogenación que tiene una capa de catalizador con un grosor de no más de 1 mm sobre un apoyo. En este caso, en cuanto a la supresión de la retención dentro de los poros de la capa de catalizador para obtener una alta selectividad de aldehído, el grosor de la capa de catalizador de deshidrogenación que tiene una forma similar a una película es de preferiblemente no más de 400 μm , más preferiblemente de no más de 100 μm , de manera adicionalmente preferible de no más de 50 μm , y todavía de manera adicionalmente preferible de no más de 30 μm . Además, en cuanto a asegurar la resistencia de la forma similar a una película y obteniéndose así la durabilidad en cuanto a la resistencia, el grosor de la capa de catalizador de deshidrogenación que tiene una forma similar a una película es de preferiblemente al menos 0,01 μm , más preferiblemente de al menos 1 μm .

En el caso del catalizador de tipo película, en cuanto a la obtención de una alta selectividad de aldehído, la masa por área unitaria de la capa de catalizador que incluye el aglutinante es de, por ejemplo, al menos 0,015 g/m^2 , preferiblemente al menos 1,5 g/m^2 , más preferiblemente al menos 10 g/m^2 , y de manera adicionalmente preferible al menos 15 g/m^2 . Además, en el caso del catalizador de tipo película, en cuanto a la obtención de una alta selectividad de aldehído, la masa por área unitaria de la capa de catalizador que incluye el aglutinante es de, por ejemplo, no más de 600 g/m^2 , preferiblemente no más de 75 g/m^2 , más preferiblemente no más de 50 g/m^2 , y de manera adicionalmente preferible no más de 30 g/m^2 . Además, en el caso del catalizador de tipo película, en cuanto a la obtención de una alta selectividad de aldehído, la masa por área unitaria de la capa de catalizador que incluye el aglutinante es de, por ejemplo, 0,015 g/m^2 a 600 g/m^2 , preferiblemente de 1,5 g/m^2 a 75 g/m^2 , más preferiblemente de 10 g/m^2 a 50 g/m^2 , y de manera adicionalmente preferible de 15 g/m^2 a 30 g/m^2 .

En el caso del catalizador de tipo película, en cuanto a la obtención de una alta selectividad de aldehído, la masa por área unitaria de un catalizador a base de cobre en la capa de catalizador es de, por ejemplo, al menos 0,01 g/m^2 , preferiblemente al menos 1,1 g/m^2 , más preferiblemente al menos 5 g/m^2 , y de manera adicionalmente preferible al menos 10 g/m^2 . Además, en el caso del catalizador de tipo película, en cuanto a la obtención de una alta selectividad de aldehído, la masa por área unitaria del catalizador a base de cobre en la capa de catalizador es de, por ejemplo, no más de 440 g/m^2 , preferiblemente no más de 55 g/m^2 , más preferiblemente no más de 30 g/m^2 , y de manera adicionalmente preferible no más de 20 g/m^2 . Además, en el caso del catalizador de tipo película, en cuanto a la obtención de una alta selectividad de aldehído, la masa por área unitaria del catalizador a base de cobre en la capa de catalizador es de, por ejemplo, 0,01 g/m^2 a 440 g/m^2 , preferiblemente de 1,1 g/m^2 a 55 g/m^2 , más preferiblemente de 5 g/m^2 a 30 g/m^2 , y de manera adicionalmente preferible de 10 g/m^2 a 20 g/m^2 .

Para la estructura del catalizador de deshidrogenación de tipo película, puede seleccionarse una estructura con una forma que corresponden a la forma del reactor. Los ejemplos del catalizador de deshidrogenación de tipo película incluyen una capa de recubrimiento de catalizador de deshidrogenación formada sobre la superficie de la pared interior del tubo y un catalizador de deshidrogenación moldeado en forma de una placa delgada que divide el interior de un tubo en una pluralidad de pasos de flujo que se dirigen en la dirección axial. Cada uno de ellos puede usarse de manera adecuada para un reactor de flujo tubular. Además, el catalizador de deshidrogenación de tipo película puede ser, por ejemplo, una capa de recubrimiento de catalizador de deshidrogenación formada sobre la superficie de una placa plana con forma de aleta abierta colocada dentro de un recipiente. Un catalizador de deshidrogenación de tipo película de este tipo puede usarse de manera adecuada en el caso de un reactor de tipo recipiente. En cuanto a proporcionar una superficie de cuerpo de catalizador, sobre la que se suministra un material de reacción y se recogen productos, lo más grande posible, y permitir que se realice la reacción de manera eficaz, el catalizador de deshidrogenación de tipo película se proporciona preferiblemente sobre tubos agrupados que tiene cada uno un diámetro interno de varios milímetros a varias docenas de milímetros, o sobre una superficie de la pared interna de un cuerpo con estructura de panal de abejas que tiene una densidad de celdas de varias docenas de celdas a varios cientos de celdas por pulgada cuadrada.

Para formar catalizadores de deshidrogenación de tipo película con tales estructuras tal como se describió anteriormente, en cuanto a la obtención tanto de una capa de catalizador delgada como de una alta resistencia mecánica al mismo tiempo, es preferible fijar un material activo catalítico a la superficie de un apoyo.

Para el apoyo, se prefiere un material que tenga rigidez tal como un metal. Los ejemplos específicos del mismo incluyen una lámina metálica, un material compuesto de carbono y arcilla. Entre ellos, se prefiere una lámina metálica. La lámina metálica es preferiblemente, por ejemplo, una lámina de cobre, una lámina de acero inoxidable o

una lámina de aluminio, más preferiblemente una lámina de cobre o una lámina de acero inoxidable.

Los ejemplos del catalizador de deshidrogenación de tipo película incluyen un catalizador con un material activo catalítico fijado sobre un apoyo aplicando una mezcla del material activo catalítico y un aglutinante sobre el apoyo y luego curando el aglutinante.

Los ejemplos del aglutinante usado en el presente documento incluyen compuestos de alto peso molecular o inorgánicos, específicamente, resinas a base de celulosa tales como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, resinas a base de flúor tales como politetrafluoroetileno y poli(fluoruro de vinilideno), resina de uretano, resina epoxídica, resina de poliéster, resina fenólica, resina de melamina, resina de silicona, compuestos de alto peso molecular tales como policarbotitanio y polititanocarbosilano, y soles de compuestos inorgánicos tales como sílice y alúmina.

En cuanto a la durabilidad del catalizador, el aglutinante es preferiblemente resina fenólica, policarbotitanio o polititanocarbosilano, más preferiblemente resina fenólica o polititanocarbosilano, y de manera adicionalmente preferible polititanocarbosilano.

Los ejemplos del método para obtener un catalizador de deshidrogenación de tipo película incluyen un método para obtener un catalizador de deshidrogenación de tipo película formando una capa de recubrimiento que contiene un material activo catalítico sobre la superficie de un apoyo que tiene, por ejemplo, una forma tubular, de lámina o de panal de abejas. En este caso, para el método de recubrimiento, puede usarse un método conocido de manera convencional y los ejemplos del mismo incluyen un método físico de deposición de vapor tal como bombardeo catódico, un método químico de deposición de vapor, un método de impregnación usando un sistema de disoluciones, así como un método de aplicación de una mezcla de un material activo catalítico y un aglutinante usando una recubridora de barra, una paleta, pulverización, inmersión, hilatura, huecograbado, recubrimiento por boquilla, etc.

<Aparato de producción de aldehído>

Se describe un aparato de reacción que puede usarse en el método para producir un aldehído según esta realización. El aparato de reacción que puede usarse en el método para producir el aldehído según esta realización no se limita al descrito a continuación.

<Primera configuración de aparato>

La figura 1 muestra un aparato 10 de reacción que es un ejemplo de la primera configuración de aparato. Este aparato 10 de reacción se equipa con una unidad 14 de reacción que se dota de un catalizador (no mostrado en la figura) dentro de la misma, y una tubería 31 de alimentación de alcohol de materia prima que se extiende desde un alimentador 11 de alcohol de materia prima se conecta al extremo aguas arriba de la unidad 14 de reacción. La tubería 31 de alimentación de alcohol de materia prima se dota de una bomba 12 de alimentación de materia prima y una unidad 13 de calentamiento previo de materia prima en este orden desde el lado aguas arriba.

Una tubería 32 de alimentación de gas que se extiende desde un alimentador 21 de gas y una tubería 33 de alimentación de agua que se extiende desde un alimentador 24 de agua que se conectan cada una a un sitio localizado en el lado aguas abajo de la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima en la tubería 31 de alimentación de alcohol de materia prima. La tubería 32 de alimentación de gas se dota de un regulador 22 de velocidad de flujo de gas y una unidad 23 de calentamiento previo de gas en este orden desde el lado aguas arriba. La tubería 33 de alimentación de agua se dota de una bomba 25 de alimentación de agua y una unidad 26 de calentamiento previo de agua en este orden desde un lado de la destilación.

Una tubería 34 de recogida de producto se extiende desde el extremo aguas abajo de la unidad 14 de reacción y se conecta a una unidad 17 de separación gas-líquido. La tubería 34 de recogida de producto se dota de una unidad 16 de enfriamiento.

Una tubería 35 de recogida de producto líquido y una tubería 36 de descarga de gases de escape se extiende cada una desde la unidad 17 de separación gas-líquido.

El aparato 10 de reacción se dota de una unidad 15 de calentamiento capaz del control de temperatura como fuente de calor para la unidad 14 de reacción, la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima, la unidad 23 de calentamiento previo de gas y la unidad 26 de calentamiento previo de agua.

En este aparato 10 de reacción, se alimenta un alcohol primario como materia prima a la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima de manera continua desde el alimentador 11 de alcohol de materia prima mediante la bomba 12 de alimentación de materia prima. En este caso, el alcohol como materia prima se calienta para dar un estado gaseoso en la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima, usándose la unidad 15 de calentamiento como fuente de calor.

5 Se alimenta agua a la unidad 26 de calentamiento previo de agua de manera continua desde el alimentador 24 de agua mediante la bomba 25 de alimentación de agua. En este caso, el agua se calienta para dar un estado vaporizado en la unidad 26 de calentamiento previo de agua, usándose la unidad 15 de calentamiento como fuente de calor.

10 Se alimenta un gas inerte a la unidad 23 de calentamiento previo de gas de manera continua desde el alimentador 21 de gas. En este caso, el gas inerte se calienta en la unidad 23 de calentamiento previo de gas, usándose la unidad 15 de calentamiento como fuente de calor.

15 El alcohol primario gaseoso alimentado desde la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima, el agua gaseosa alimentada desde la unidad 26 de calentamiento previo de agua y el gas inerte alimentado desde la unidad 23 de calentamiento previo de gas, se unen juntos en el sitio en el que se conectan juntas la tubería 31 de alimentación de alcohol de materia prima, la tubería 33 de alimentación de agua y la tubería 32 de alimentación de gas y componen un gas de materia prima de reacción. Se alimenta un fluido de reacción a la unidad 14 de reacción.

20 El fluido de reacción alimentado a la unidad 14 de reacción se calienta dentro de la unidad 14 de reacción, usándose la unidad 15 de calentamiento como fuente de calor, y luego entra en contacto con un catalizador de deshidrogenación. Por tanto, se deshidrogena el alcohol primario contenido en el fluido de reacción. Como resultado, el fluido de reacción obtenido después de la deshidrogenación contiene un aldehído producido por la deshidrogenación del alcohol primario, hidrógeno, alcohol primario sin reaccionar, agua y el gas inerte.

25 El fluido de reacción que sale de la unidad 14 de reacción se alimenta a la unidad 17 de separación gas-líquido a través de la unidad 16 de enfriamiento. El fluido de reacción se condensa en la unidad 16 de enfriamiento y se divide, en la unidad 17 de separación gas-líquido, en un componente líquido que contiene el aldehído, alcohol primario sin reaccionar y agua y un componente gaseoso que se compone del hidrógeno y gas inerte. El primero se recoge a través de la tubería 35 de recogida de producto líquido, mientras que el último se descarga a través de la tubería 36 de descarga de gases de escape.

30 Con respecto a la realización descrita anteriormente, la presente invención divulga además el siguiente método para producir un aldehído.

35 <1> Un método para producir un aldehído que comprende poner en contacto un gas de materia prima que contiene un alcohol primario que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y agua con un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre y hierro para deshidrogenar el alcohol contenido en el gas de materia prima, obteniéndose así un aldehído, en el que el gas de materia prima tiene una presión parcial de agua de 0,2 kPa a 99 kPa.

40 <2> El método para producir el aldehído según el punto <1>, en el que la presión parcial de agua del gas de materia prima es de preferiblemente al menos 1 kPa, más preferiblemente al menos 10 kPa, y de manera adicionalmente preferible al menos 40 kPa, preferiblemente no más de 90 kPa, más preferiblemente no más de 80 kPa, y de manera adicionalmente preferible no más de 60 kPa, así como preferiblemente de 1 kPa a 90 kPa, más preferiblemente de 10 kPa a 80 kPa, de manera adicionalmente preferible de 40 kPa a 80 kPa, y todavía de manera adicionalmente preferible de 40 kPa a 60 kPa.

45 <3> El método para producir el aldehído según el punto <1>, en el que la concentración de agua en el gas de materia prima de reacción es de preferiblemente al menos 0,05 mol/m³, más preferiblemente al menos 0,11 mol/m³, y de manera adicionalmente preferible al menos 0,40 mol/m³, así como preferiblemente no más de 23 mol/m³, más preferiblemente no más de 20 mol/m³, de manera adicionalmente preferible no más de 18 mol/m³, y todavía de manera adicionalmente preferible no más de 14 mol/m³.

50 <4> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <3>, en el que el alcohol primario tiene preferiblemente al menos 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 8 átomos de carbono, preferiblemente no más de 15 átomos de carbono, más preferiblemente no más de 12 átomos de carbono, así como preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 15 átomos de carbono, y de manera adicionalmente preferible de 8 a 12 átomos de carbono.

55 <5> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <4>, en el que el alcohol primario es preferiblemente un alcohol alifático saturado, más preferiblemente un alcohol que tiene un grupo hidroxilo en un alcano lineal.

60 <6> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <5>, en el que la temperatura de reacción es de preferiblemente al menos 200°C, más preferiblemente al menos 220°C, y de manera adicionalmente preferible al menos 240°C, preferiblemente no más de 300°C, más preferiblemente no más de 270°C, así como preferiblemente de 200°C a 300°C, más preferiblemente de 220°C a 270°C, y de manera adicionalmente preferible de 240°C a 270°C.

65

- <7> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <6>, en el que la presión para la deshidrogenación bajo la que el gas de materia prima se pone en contacto con el catalizador de deshidrogenación es de preferiblemente no más de 102 kPa, más preferiblemente de 10 kPa a 102 kPa en presión absoluta.
- 5 <8> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <7>, en el que en el caso en el que el alcohol primario de la materia prima no tenga más de 10 átomos de carbono, la presión para la deshidrogenación es de preferiblemente al menos 80 kPa, más preferiblemente al menos 90 kPa, preferiblemente no más de 102 kPa, así como preferiblemente de 80 kPa a 102 kPa, más preferiblemente de 90 kPa a 102 kPa en presión absoluta.
- 10 <9> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <7>, en el que en el caso en el que el alcohol primario de la materia prima tenga al menos 11 átomos de carbono, la presión para la deshidrogenación es de preferiblemente al menos 10 kPa, más preferiblemente al menos 13 kPa, preferiblemente no más de 102 kPa, así como preferiblemente de 10 kPa a 102 kPa, más preferiblemente de 13 kPa a 102 kPa en presión absoluta.
- 15 <10> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <9>, en el que el catalizador de deshidrogenación contiene al menos 2 elementos metálicos incluyendo cobre y otro elemento metálico, contiene además preferiblemente un elemento metálico además de cobre y hierro, y preferiblemente contiene tres componentes que contienen un elemento metálico además de cobre y hierro o al menos cuatro componentes que contienen elementos metálicos además de cobre y hierro, y el catalizador de deshidrogenación es más preferiblemente un catalizador de cobre-hierro-aluminio o un catalizador de cobre-hierro-aluminio-zinc, de manera adicionalmente preferible un catalizador de cobre-hierro-aluminio.
- 20 <11> El método para producir el aldehído según el punto <10>, en el que el elemento metálico contenido además de cobre y hierro es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en zinc, cromo, cobalto, níquel, manganeso, aluminio, silicio y titanio, más preferiblemente aluminio y zinc, y de manera adicionalmente preferible aluminio.
- 25 <12> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <11>, en el que el catalizador de deshidrogenación se soporta mediante un soporte.
- 30 <13> El método para producir el aldehído según el punto <12>, en el que el soporte es alúmina, gel de sílice, titania, sílice-alúmina, zeolita, tierra de diatomeas, magnesia, calcia o zircona, preferiblemente un óxido o hidróxido de zinc o aluminio, y más preferiblemente un óxido de zinc o un óxido o hidróxido de aluminio.
- 35 <14> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <13>, en el que el catalizador de deshidrogenación es un catalizador de tipo gránulo o un catalizador de tipo película.
- 40 <15> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <14>, en el que la presión parcial del alcohol primario del gas de materia prima es de preferiblemente no más de 50 kPa, más preferiblemente no más de 30 kPa, y de manera adicionalmente preferible no más de 20 kPa, preferiblemente al menos 1 kPa, más preferiblemente al menos 5 kPa, así como preferiblemente de 1 kPa a 50 kPa, más preferiblemente de 5 kPa a 30 kPa, y de manera adicionalmente preferible de 5 kPa a 20 kPa.
- 45 <16> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <15>, en el que el gas de materia prima contiene además un gas inerte, preferiblemente nitrógeno o un gas noble (elemento del grupo 18, (por ejemplo, argón o helio, preferiblemente argón)), y más preferiblemente nitrógeno.
- 50 <17> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <16>, en el que el reactor que se usa en la etapa de deshidrogenación es un reactor de flujo tubular.
- 55 <18> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <17>, en el que el alcohol primario contenido en el gas de materia prima se vaporiza de antemano, se vaporiza de antemano preferiblemente mediante medios tales como calentamiento o descompresión, y se vaporiza de antemano más preferiblemente mediante calentamiento (calentamiento hasta preferiblemente al menos 200°C, más preferiblemente al menos 220°C, y de manera adicionalmente preferible al menos 230°C, así como preferiblemente no más de 500°C, más preferiblemente no más de 400°C, y de manera adicionalmente preferible no más de 300°C).
- 60 <19> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <18>, en el que el agua contenida en el gas de materia prima se vaporiza de antemano, se vaporiza de antemano preferiblemente mediante medios tales como calentamiento o descompresión, y se vaporiza de antemano más preferiblemente mediante calentamiento.
- 65 <20> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <19>, en el que el gas de materia prima que contiene el alcohol primario y agua se prepara mediante un método en el que se mezclan juntos

el alcohol primario y agua después de que cada uno de ellos se vaporice independientemente o un método en el que se mezclen juntos antes de vaporizarse.

5 <21> El método para producir el aldehído según el punto <13> o <14>, en el que en cuanto a (cobre/hierro/aluminio), el catalizador de deshidrogenación como composición que también incluye un soporte tiene una razón atómica de cobre/hierro/aluminio de preferiblemente 1/0,4 a 2,5/0,5 a 5,0, más preferiblemente de 1/0,5 a 1,0/1,5 a 3,5, y de manera adicionalmente preferible de 1/0,5 a 1,0/2,5 a 3,0).

10 <22> El método para producir el aldehído según uno cualquiera de los puntos <1> a <21>, en el que la etapa para poner en contacto el gas con el catalizador de deshidrogenación se lleva a cabo de manera continua, haciendo pasar el gas a través del reactor cargado con el catalizador de deshidrogenación.

Ejemplos

15 A continuación en el presente documento, la presente invención se describe con más detalle con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no está limitada por estos ejemplos.

20 Con respecto a cada una de las pruebas de producción de aldehído en los ejemplos y ejemplos comparativos descritos a continuación, se determinaron la tasa de conversión del alcohol y la durabilidad del catalizador. Se determinaron cada una de la tasa de conversión de un alcohol primario y la selectividad, así como la durabilidad del catalizador de la siguiente manera.

<Tasa de conversión y selectividad del alcohol>

25 Se condensó un fluido de reacción recogido desde la unidad 14 de reacción y se recogió de ese modo un producto líquido. Con respecto al producto líquido así recogido, se determinaron las concentraciones del alcohol primario y el aldehído mediante un análisis de cromatografía de gases. En el caso en el que el producto líquido que se había recogido experimentó separación de fases, se determinó la concentración del alcohol primario con respecto a la fase superior (fase oleosa) mediante el análisis de cromatografía de gases. Luego, considerándose la cantidad del alcohol alimentado como materia prima como del 100%, el valor calculado mediante la fórmula (100 - concentración de alcohol primario) (%) se tomó como la tasa de conversión. Además, el valor calculado mediante la fórmula $100 \times$ (concentración de aldehído/tasa de conversión) (%) se tomó como la selectividad.

35 Tasa de conversión de alcohol [%] = 100 - (concentración de alcohol primario, %)

Selectividad [%] = $100 \times$ (concentración de aldehído/tasa de conversión)

<Durabilidad del catalizador>

40 Se condensó el fluido de reacción recogido de la unidad 14 de reacción y se calculó la tasa de conversión del alcohol mediante el método mencionado anteriormente. Después de que la temperatura de reacción, la presión de reacción y cada velocidad de flujo de alimentación habían alcanzado los valores establecidos previamente, se calculó la cantidad de cambio en la tasa de conversión por tiempo unitario desde 6 horas hasta 24 horas mediante el método de los mínimos cuadrados, que se tomó como la durabilidad del catalizador. Con respecto a la durabilidad, un valor absoluto más pequeño de la misma permite una mayor tasa de conversión que va a mantenerse a lo largo de un periodo prolongado de tiempo y, por tanto, es preferible.

50 Se usó un cromatógrafo de gases "6890" (fabricado por Agilent Technologies) equipado con una columna capilar "DB-1" (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m, fabricado por Agilent Technologies) para el análisis de cromatografía de gases llevado a cabo con respecto a la tasa de conversión del alcohol primario y la durabilidad del catalizador. Con respecto a las condiciones para un aumento de temperatura, se aumentó la temperatura a 10°C/min desde 100 hasta 200°C y a 2°C/min desde 200 hasta 280°C y se mantuvo a 280°C durante 10 minutos. El gas portador usado en el presente documento era helio.

55 Ejemplo de producción 1 (producción de catalizador de tipo gránulo de cobre-hierro-aluminio)

<Etapa de producción de catalizador en polvo>

60 Se colocaron agua (300 g), CuSO₄·5H₂O (48 g), FeSO₄·7H₂O (59 g) e hidróxido de aluminio "HIGILITE H-42M" (fabricado por Showa Denko, 12,14 g) en un reactor equipado con un condensador de reflujo, y se aumentó la temperatura hasta 95°C mientras se agitaba. Se mantuvo la temperatura a de 95 a 97°C durante una hora (Fe/Cu (razón atómica) = 0,75/1 y Cu/aluminio de hidróxido de aluminio (razón atómica) = 1/0,7). Posteriormente, mientras que se mantenía esta temperatura, se hizo gotear una disolución que contenía Na₂CO₃ (44,8 g, 1 equivalente con respecto al número total de equivalentes de iones de cobre y hierro) disuelto en agua (150 g) durante 80 minutos. La precipitación verde azulada que era visible en la mezcla se cambió gradualmente de color hasta marrón y por último se volvió negra.

Mientras que se mantenía la temperatura de la mezcla a de 95 a 97°C, se inició simultáneamente el goteo de una disolución 1 y una disolución 2 en la mezcla. La disolución 1 (Fe/Cu (razón atómica) = 0,75/1 y Cu/aluminio de hidróxido de aluminio (razón atómica) = 1/0,7) contenía $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4,8 g) y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (46,8 g) disueltos en agua (109,2 g) y la disolución 2 (22% en masa, 1 equivalente con respecto al número total de equivalentes de iones de cobre y hierro) contenía Na_2CO_3 (27,6 g) disuelto en agua (98,2 g). El goteo de la disolución 1 se completó en 60 minutos mientras que el goteo de la disolución 2 se completó en 30 minutos. Se hizo gotear una disolución que contenía $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (23,4 g) disuelto en agua (53,5 g) en la mezcla a lo largo de 30 minutos (Cu/aluminio de hidróxido de aluminio (razón atómica) = 1/2,1). Además, se hizo gotear el 10% en masa de disolución acuosa de NaOH en la mezcla y se ajustó el pH de la mezcla a 10,5. Se envejeció la mezcla durante una hora. Después de completarse el envejecimiento, se sometió la mezcla a filtración a presión reducida y se obtuvo de ese modo un precipitado. Después se lavó el precipitado así obtenido tres veces con 450 ml de agua, se calcinó en aire a 750°C durante una hora, y se obtuvo de ese modo un catalizador en polvo a base de cobre (un catalizador de cobre-hierro-aluminio, el soporte: óxido de aluminio, el diámetro de partícula del soporte: 1 μm , Fe/Cu (razón atómica) = 0,75/1, Al/Cu (razón atómica) = 2,8/1).

Ejemplo de producción 2 (producción de catalizador de tipo gránulo de cobre-hierro-aluminio)

Se añadió una sal de sodio de carboximetilcelulosa al catalizador en polvo a base de cobre obtenido en el ejemplo de producción 1 anterior, y se amasó la mezcla así obtenida mientras se añadía agua desionizada a la misma. Después se secó la mezcla así obtenida a 110°C, se moldeó en comprimidos para dar una forma de columna. Se calcinó el producto moldeado así obtenido en aire a 400°C durante dos horas y se obtuvo de ese modo un catalizador de tipo gránulo (4,8 mm de diámetro y 4,7 mm de altura).

Ejemplo de producción 3 (producción de catalizador de tipo película de cobre-hierro-aluminio)

Se mezclaron juntas 75 partes en masa del catalizador en polvo a base de cobre obtenido en la etapa de producción de catalizador en polvo en el ejemplo de producción 1, 25 partes en masa de polititanocarbosilano "Tyranco Coat VN-100" (fabricado por Ube Industries, Ltd.) como aglutinante, y 60 partes en masa de metil etil cetona en un molino de bolas y se obtuvo de ese modo un material de recubrimiento. Se aplicó el material de recubrimiento sobre un lado de una lámina de cobre (40 μm de grosor y 15 cm \times 33 cm de ancho) (un apoyo) con una recubridora de barra. Se secó el material de recubrimiento de la capa de catalizador así obtenido sobre la lámina de cobre a 130°C durante un minuto y luego se calentó en una atmósfera de nitrógeno a 250°C durante 90 minutos. Así, se curó el aglutinante contenido en el material de recubrimiento. Se aplicó el material de recubrimiento de la capa de catalizador sobre el otro lado de la lámina de cobre como en la anterior, y se secó y se calentó como en la anterior. Como resultado, se obtuvo un catalizador de deshidrogenación de tipo película con una capa de catalizador de 15 μm de grosor fijada a cada lado de la lámina de cobre. La capa de catalizador tenía una masa por área unitaria de 23,7 g/m², incluyendo el aglutinante y el catalizador a base de cobre en la capa de catalizador tenía una masa por área unitaria de 17,8 g/m².

Ejemplo de producción 4 (producción de catalizador de tipo película de cobre-hierro-aluminio-zinc)

Se mezclaron juntas 75 partes en masa de un catalizador a base de cobre "N2A3" (fabricado por JGC Catalysts y Chemicals Ltd., la razón de composición: CuO : Fe₂O₃ : Al₂O₃ : ZnO = 30,3 : 30,3 : 35,9 : 1,5. Catalizador de cobre-hierro-aluminio-zinc, el diámetro de partícula promedio: 10 μm , Fe/Cu (razón atómica) = 1,00/1, Al/Cu (razón atómica) = 1,85/1, Zn/Cu (razón atómica) = 0,05/1), 25 partes en masa de polititanocarbosilano "Tyranco Coat VN-100" (fabricado por Ube Industries, Ltd.) como aglutinante, y 60 partes en masa de metil etil cetona en un molino de bolas y se obtuvo de ese modo un material de recubrimiento. Se aplicó el material de recubrimiento sobre un lado de una lámina de cobre (40 μm de grosor y 15 cm \times 33 cm de ancho) (un apoyo) con una recubridora de barra. Se secó el material de recubrimiento de la capa de catalizador así obtenido sobre la lámina de cobre a 130°C durante un minuto y luego se calentó en una atmósfera de nitrógeno a 250°C durante 90 minutos. Así, se curó el aglutinante contenido en el material de recubrimiento. Se aplicó el material de recubrimiento de la capa de catalizador sobre el otro lado de la lámina de cobre como en la anterior, y se secó y se calentó como en la anterior. Como resultado, se obtuvo un catalizador de deshidrogenación de tipo película con una capa de catalizador de 15 μm de grosor fijada a cada lado de la lámina de cobre. La capa de catalizador tenía una masa por área unitaria de 20,3 g/m², incluyendo el aglutinante y el catalizador a base de cobre en la capa de catalizador tenía una masa por área unitaria de 15,2 g/m².

Ejemplo de producción 5 (producción de catalizador de tipo película de cobre-zinc)

Se mezclaron juntas 75 partes en masa de un catalizador de cobre/zinc "X213" (la razón de composición: Cu/Zn (razón atómica) = 1/0,9), 25 partes en masa de polititanocarbosilano "Tyranco Coat VN-100" (fabricado por Ube Industries, Ltd.) como aglutinante, y 60 partes en masa de metil etil cetona en un molino de bolas y se obtuvo de ese modo un material de recubrimiento. Se aplicó el material de recubrimiento sobre un lado de una lámina de cobre (40 μm de grosor y 15 cm \times 33 cm de ancho) (un apoyo) con una recubridora de barra. Se secó el material de recubrimiento de la capa de catalizador así obtenido sobre la lámina de cobre a 130°C durante un minuto y luego se calentó en una atmósfera de nitrógeno a 250°C durante 90 minutos. Así, se curó el aglutinante contenido en el

material de recubrimiento. Se aplicó el material de recubrimiento de la capa de catalizador sobre el otro lado de la lámina de cobre como en la anterior, y se secó y se calentó como en la anterior. Como resultado, se obtuvo un catalizador de deshidrogenación de tipo película con una capa de catalizador de 15 μm de grosor fijada a cada lado de la lámina de cobre. La capa de catalizador tenía una masa por área unitaria de 27,6 g/m^2 , incluyendo el aglutinante y el catalizador a base de cobre en la capa de catalizador tenía una masa por área unitaria de 20,7 g/m^2 .

Ejemplo 1

<Producción de aldehído octílico - catalizador de tipo gránulo - con agua>

En el ejemplo 1, se usó el aparato 10 de reacción mostrado en la figura 1. En el aparato 10 de reacción, se usó una bomba de émbolo "LC-10AT" (fabricada por Shimadzu Corporation) para cada una de la bomba 12 de alimentación de materia prima y la bomba 25 de alimentación de agua y se usó un controlador de flujo másico "MC-10A" (número de modelo, fabricado por KOFLOC) para el regulador 22 de velocidad de flujo de gas. Además, se usó una tubería fabricada con SUS316 (con un diámetro interno de 2,2 mm y una longitud de 800 mm) para la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima, la unidad 26 de calentamiento previo de agua y la unidad 23 de calentamiento previo de gas, se usó una tubería fabricada con SUS304 con una capacidad de 92 ml (con un diámetro interno de 28 mm y una longitud de tubería de 150 mm) para la unidad 14 de reacción, se usó un enfriador de tubos dobles fabricado con vidrio para la unidad 16 de enfriamiento, y se usó un receptor de fraccionamiento de Wittmer para la unidad 17 de separación gas-líquido. Se usó un calentador de cinta para la unidad 15 de calentamiento para calentar la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima, la unidad 26 de calentamiento previo de agua y la unidad 23 de calentamiento previo de gas mientras que se usó un manto calefactor para la unidad 15 de calentamiento para calentar la unidad 14 de reacción. Se configuró el enfriador de tubos dobles fabricado con vidrio usado para la unidad 16 de enfriamiento de tal manera que un fluido de reacción se hace fluir a través de la tubería interna mientras que el agua del grifo se hace fluir a través de la tubería externa. Se conectaron la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima, la unidad 23 de calentamiento previo de gas y la unidad 26 de calentamiento previo de agua a la entrada de la unidad 14 de reacción en paralelo. Se calentaron la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima, la unidad 23 de calentamiento previo de gas y la unidad 26 de calentamiento previo de agua mediante la unidad 15 de calentamiento. Se conectaron la unidad 16 de enfriamiento y la unidad 17 de separación gas-líquido directamente a la salida de la unidad 14 de reacción. La unidad 17 de separación gas-líquido lleva a cabo la separación en un producto 18 líquido y gas 19 de escape. Se cargó la unidad 14 de reacción con 20,0 g del catalizador de tipo gránulo obtenido en el ejemplo de producción 1, como catalizador de deshidrogenación.

Se calentaron la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima, la unidad 23 de calentamiento previo de gas y la unidad 26 de calentamiento previo de agua a 250°C durante diez minutos usando la unidad 15 de calentamiento. Se alimentaron cada uno de alcohol octílico "KALCOL 0898" (fabricado por Kao Corporation), nitrógeno y agua a la unidad 14 de reacción. Se alimentó alcohol octílico "KALCOL 0898" a 0,41 g/min desde el alimentador 11 de alcohol de materia prima a través de la unidad 13 de calentamiento previo de materia prima mediante la bomba 12 de alimentación de materia prima. Se alimentó nitrógeno a 646 ml/min desde el alimentador 21 de gas a través de la unidad 23 de calentamiento previo de gas mediante el regulador 22 de velocidad de flujo de gas. Se alimentó agua a 0,006 g/min desde el alimentador 24 de agua a través de la unidad 26 de calentamiento previo de agua mediante la bomba 25 de alimentación de agua. En este caso, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 250°C, se ajustó la presión del mismo a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 10 kPa en presión parcial del alcohol octílico y 1 kPa (0,23 mol/m^3) en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo para que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fuera de 1,0 s en cuanto a la composición de entrada.

El punto de tiempo en el que la temperatura de reacción, la presión de reacción y las velocidades de flujo de alimentación respectivas alcanzaron los valores establecidos se define como el tiempo de inicio de la reacción. Después de eso, se aumentó la temperatura interna de la unidad 14 de reacción hasta 250°C mediante la unidad 15 de calentamiento. En este caso, la presión de reacción era presión normal (101,3 kPa en presión absoluta). Se condensó el producto producido dentro de la unidad 14 de reacción en la unidad 16 de enfriamiento que se había enfriado hasta 25°C y se separó en un producto 18 líquido y gas 19 de escape en la unidad 17 de separación gas-líquido. El producto líquido contenía aldehído octílico producido en el presente documento, alcohol sin reaccionar y otros subproductos. El gas de escape contenía hidrógeno y nitrógeno. El producto líquido que se había recogido tenía una tasa de conversión del 60%. Además, la selectividad era del 94,5%. Además, el catalizador tenía una durabilidad del -0,07%/h.

Ejemplo comparativo 1 (producción de aldehído octílico - catalizador de tipo gránulo - sin agua)

El ejemplo comparativo 1 se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que no se alimentó agua a la unidad 14 de reacción y se obtuvo de ese modo aldehído octílico. El producto líquido así obtenido tenía una tasa de conversión del 59%. Además, el catalizador tenía una durabilidad del -0,30%/h. Las condiciones y resultados de las pruebas del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 se muestran juntas en la tabla 1.

		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	
Condiciones de las pruebas	Materia prima	Alcohol octílico		
	Tipo de catalizador	Catalizador de tipo gránulo		
	Catalizador	Cu/Fe/Al		
	Temperatura de reacción	°C	250	
	Presión de reacción	kPa	Presión normal	
	Tiempo de retención en la unidad de reacción	s	1	
	Presión parcial del alcohol en el gas de materia prima	kPa	10	10
	Concentración de agua en el gas de materia prima	mol/m ³	0,23	0,02
	Presión parcial de agua en el gas de materia prima	kPa	1,0	0,1
	Velocidad de flujo del alcohol	g/min	0,41	0,41
	Velocidad de flujo del agua	g/min	0,006	0
	Velocidad de flujo del nitrógeno	ml/min	646	646
Resultado	Tasa de conversión	%	60	59
	Durabilidad	%/h	-0,07	-0,30

Ejemplo 2 (aldehído octílico - catalizador en película - con agua)

5 Usando el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 1, se cargó la unidad 14 de reacción con 3,3 g (en cuanto a al catalizador a base de cobre) del catalizador de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 3, como catalizador de deshidrogenación.

10 Desde el alimentador de materia prima, el alimentador de agua y el alimentador 21 de gas, se alimentaron 0,34 g/min de alcohol octílico "KALCOL 0898" (fabricado por Kao Corporation), 0,24 g/min de agua y 234 ml/min de nitrógeno, respectivamente. Luego, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 245°C, se ajustó la presión a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 10 kPa en presión parcial del alcohol octílico y 50 kPa en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo de manera que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fuera de 5,0 s en cuanto a la composición de entrada. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. El producto líquido recogido en el presente documento tenía una tasa de conversión del 64%, una selectividad del 93,3% y una durabilidad del catalizador del -0,02%/h. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 2 (aldehído octílico - catalizador en película - sin agua)

20 Usando la muestra y el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 2, se alimentaron 0,34 g/min de alcohol octílico y 535 ml/min de nitrógeno desde el alimentador de materia prima y el alimentador de gas, y se recogió un producto de la tubería 34 de recogida de producto líquido. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 3 (aldehído dodecílico - catalizador en película - con agua)

30 Usando el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 2, se alimentaron 0,48 g/min de alcohol laurílico "KALCOL 2098" (fabricado por Kao Corporation), 0,03 g/min de agua y 480 ml/min de nitrógeno desde el alimentador de materia prima, el alimentador de agua y el alimentador 21 de gas, respectivamente. Luego, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 250°C, se ajustó la presión a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 10 kPa en presión parcial del alcohol laurílico y 7 kPa en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo de manera que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fue de 5,0 s en cuanto a la composición de entrada. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. El producto líquido recogido en el presente documento tenía una tasa de conversión del 67%, una selectividad del 96,8%, y una durabilidad del catalizador del -0,08%/h. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 4 (aldehído dodecílico - catalizador en película - con agua)

45 Usando el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 2, se alimentaron 0,48 g/min de alcohol laurílico "KALCOL 2098" (fabricado por Kao Corporation), 0,24 g/min de agua y 226 ml/min de

5 nitrógeno desde el alimentador de materia prima, el alimentador de agua y el alimentador 21 de gas, respectivamente. Luego, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 250°C, se ajustó la presión a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 10 kPa en presión parcial del alcohol laurílico y 51 kPa en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo de manera que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fue de 5,0 s en cuanto a la composición de entrada. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. El producto líquido recogido en el presente documento tenía una tasa de conversión del 62%, una selectividad del 95,0% y una durabilidad del catalizador del -0,03%/h. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

10 Ejemplo 5 (aldehído dodecílico - catalizador en película - con agua)

15 Usando el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 3, se alimentaron 0,48 g/min de alcohol laurílico "KALCOL 2098" (fabricado por Kao Corporation), 0,33 g/min de agua y 108 ml/min de nitrógeno desde el alimentador de materia prima, el alimentador de agua y el alimentador 21 de gas, respectivamente. Luego, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 250°C, se ajustó la presión a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 10 kPa en presión parcial del alcohol laurílico y 71 kPa en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo de manera que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fue de 5,0 s en cuanto a la composición de entrada. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. El producto líquido recogido en el presente documento tenía una tasa de conversión del 62%, una selectividad del 93,1% y una durabilidad del catalizador del -0,03%/h. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

25 Ejemplo 6 (aldehído dodecílico - catalizador en película - con agua)

30 Usando el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 2, se cargó la unidad 14 de reacción con 3,3 g (en cuanto al catalizador a base de cobre) del catalizador de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 4, como catalizador de deshidrogenación.

35 Desde el alimentador de materia prima, el alimentador de agua y el alimentador 21 de gas, se alimentaron 0,47 g/min de alcohol laurílico "KALCOL 2098" (fabricado por Kao Corporation), 0,33 g/min de agua y 108 ml/min de nitrógeno, respectivamente. Luego, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 250°C, se ajustó la presión a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 10 kPa en presión parcial del alcohol laurílico y 50 kPa en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo de manera que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fue de 5,0 s en cuanto a la composición de entrada. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. El producto líquido recogido en el presente documento tenía una tasa de conversión del 65%, una selectividad del 92,0% y una durabilidad del catalizador del -0,04%/h. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

40 Ejemplo 7 (aldehído octílico - catalizador en película - con agua)

45 Usando el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 1, se cargó la unidad 14 de reacción con 3,3 g (en cuanto al catalizador a base de cobre) del catalizador de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 3, como catalizador de deshidrogenación.

50 Desde el alimentador de materia prima, el alimentador de agua y el alimentador 21 de gas, se alimentaron 0,34 g/min de alcohol octílico "KALCOL 0898" (fabricado por Kao Corporation), 0,01 g/min de agua y 526 ml/min de nitrógeno, respectivamente. Luego, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 220°C, se ajustó la presión a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 10 kPa en presión parcial del alcohol octílico y 2,2 kPa en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo de manera que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fue de 5,0 s en cuanto a la composición de entrada. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. El producto líquido recogido en el presente documento tenía una tasa de conversión del 47%, una selectividad del 97,0% y una durabilidad del catalizador del -0,01%/h. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

60 Ejemplo comparativo 3 (aldehído dodecílico - catalizador en película - sin agua)

65 Usando la muestra y el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 6, se alimentaron 0,47 g/min de alcohol laurílico y 521 ml/min de nitrógeno desde el alimentador de materia prima y el alimentador de gas, y se recogió un producto líquido desde la tubería 35 de recogida de producto líquido. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 4 (aldehído octílico - catalizador en película de cobre/zinc - con agua)

5 Usando el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo 2, se cargó la unidad 14 de reacción con 2,7 g (en cuanto al catalizador a base de cobre) del catalizador de tipo película obtenido en el ejemplo de producción 5, como catalizador de deshidrogenación.

10 Desde el alimentador de materia prima, el alimentador de agua y el alimentador 21 de gas, se alimentaron 0,34 g/min de alcohol octílico "KALCOL 0898" (fabricado por Kao Corporation), se alimentaron 0,005 g/min de agua, y 535 ml/min de nitrógeno, respectivamente. Luego, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 240°C, se ajustó la presión a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 10 kPa en presión parcial del alcohol octílico y 1 kPa en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo de manera que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fue de 5,0 s en cuanto a la composición de entrada.

15 Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 5 (aldehído octílico - catalizador en película de cobre/zinc - con agua)

20 Usando el aparato 10 de reacción que tiene la misma configuración que el usado en el ejemplo comparativo 4, se alimentaron 0,34 g/min de alcohol octílico "KALCOL 0898" (fabricado por Kao Corporation), 0,034 g/min de agua y 535 ml/min de nitrógeno desde el alimentador de materia prima, el alimentador de agua y el alimentador 21 de gas, respectivamente. Luego, en la entrada de la unidad 14 de reacción, se ajustó la temperatura del fluido de reacción a 240°C, se ajustó la presión a presión normal (101,3 kPa en presión absoluta, 9 kPa en presión parcial del alcohol octílico y 7 kPa en presión parcial del agua), y se ajustó la velocidad de flujo de manera que el tiempo de retención en la unidad 14 de reacción fue de 5,0 s en cuanto a la composición de entrada. Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por los cambios descritos anteriormente. Los resultados de la evaluación del producto obtenido en el presente documento y los resultados de la durabilidad del catalizador se muestran en la tabla 2.

30 Las condiciones y resultados de las pruebas de los ejemplos 2 a 6 y los ejemplos comparativos 2 a 5 se muestran juntas en la tabla 2.

35 [Tabla 2]

		Ej. 2	Ej. comp. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5
Materia prima		Alcohol octílico	Alcohol octílico	Alcohol laurílico	Alcohol laurílico	Alcohol laurílico	Alcohol laurílico	Alcohol octílico	Alcohol laurílico	Alcohol octílico	Alcohol octílico
Tipo de catalizador		Catalizador de tipo película Cu/Fe/Al	Catalizador de tipo película Cu/Fe/Al/Zn	Catalizador de tipo película Cu/Fe/Al	Catalizador de tipo película Cu/Fe/Al/Zn	Catalizador de tipo película Cu/Zn	Catalizador de tipo película Cu/Zn				
Catalizador		Cu/Fe/Al	Cu/Fe/Al	Cu/Fe/Al	Cu/Fe/Al	Cu/Fe/Al	Cu/Fe/Al/Zn	Cu/Fe/Al	Cu/Fe/Al/Zn	Cu/Zn	Cu/Zn
Temperatura de reacción	°C	245	245	250	250	250	250	220	250	240	240
Tiempo de retención en la unidad de reacción	s	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Presión parcial del alcohol en el gas de materia prima	kPa	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9
Concentración de agua en el gas de materia prima	mol/m ³	11,6	0,02	1,6	11,7	16,3	16,3	0,53	0,02	0,23	1,6
Presión parcial del agua en el gas de materia prima	kPa	50	0,1	7	51	71	71	2,2	0,1	1	7
Velocidad de flujo del alcohol	g/min	0,34	0,34	0,48	0,48	0,48	0,47	0,34	0,47	0,34	0,34
Velocidad de flujo del agua	g/min	0,24	0	0,03	0,24	0,33	0,33	0,01	0	0,005	0,034
Velocidad de flujo del nitrógeno	ml/min	234	535	480	226	108	108	526	521	535	535
Tasa de conversión	%	64	60	67	62	62	65	47	66	57,2	54,1
Durabilidad	%/h	-0,02	-0,41	-0,08	-0,03	-0,03	-0,04	-0,01	-0,92	-0,11	-0,69
Condiciones de las pruebas											
Resultado											

Con referencia a las tablas 1 y 2, se confirmó que los métodos de producción de los ejemplos permitieron que se obtuviera el aldehído objetivo en altas tasas de conversión a lo largo de un periodo prolongado de tiempo en comparación con los métodos de producción de los ejemplos comparativos.

5 **Aplicabilidad industrial**

Dado que los métodos de producción de la presente invención proporcionan el aldehído objetivo en altas tasas de conversión a lo largo de un periodo prolongado de tiempo, puede producirse de manera eficaz particularmente un aldehído primario. Tales métodos de producción pueden usarse de manera adecuada como métodos para producir un aldehído que es útil como material de perfume.

Descripción de los números de referencia

- 15 10 Aparato de reacción
- 11 Alimentador de alcohol de materia prima
- 12 Bomba de alimentación de materia prima
- 20 13 Unidad de calentamiento previo de materia prima
- 14 Unidad de reacción
- 25 15 Unidad de calentamiento
- 16 Unidad de enfriamiento
- 17 Unidad de separación gas-líquido
- 30 18 Producto líquido
- 19 Gas de escape
- 35 21 Alimentador de gas
- 22 Regulador de velocidad de flujo de gas
- 23 Unidad de calentamiento previo de gas
- 40 24 Alimentador de agua
- 25 Bomba de alimentación de agua
- 45 26 Unidad de calentamiento previo de agua
- 31 Tubería de alimentación de alcohol de materia prima
- 32 Tubería de alimentación de gas
- 50 33 Tubería de alimentación de agua
- 34 Tubería de recogida de producto
- 55 35 Tubería de recogida de producto líquido
- 36 Tubería de descarga de gases de escape

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir un aldehído que comprende poner en contacto un gas de materia prima que contiene un alcohol primario que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y agua con un catalizador de deshidrogenación que contiene cobre y hierro para deshidrogenar el alcohol contenido en el gas de materia prima, obteniéndose así un aldehído, en el que el gas de materia prima tiene una presión parcial de agua de 0,2 kPa a 99 kPa.
- 10 2. Método para producir el aldehído según la reivindicación 1, en el que el gas de materia prima tiene una presión parcial de agua de 1 kPa a 90 kPa.
3. Método para producir el aldehído según la reivindicación 1 ó 2, en el que el gas de materia prima tiene una presión parcial de agua de 40 kPa a 80 kPa.
- 15 4. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el alcohol primario tiene de 6 a 15 átomos de carbono.
- 20 5. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el alcohol primario tiene de 8 a 12 átomos de carbono.
- 25 6. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador de deshidrogenación comprende además un elemento metálico además de cobre y hierro.
- 30 7. Método para producir el aldehído según la reivindicación 6, en el que el elemento metálico además de cobre y hierro es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en zinc, cromo, cobalto, níquel, manganeso, aluminio, silicio y titanio.
- 35 8. Método para preparar el aldehído según la reivindicación 6 ó 7, en el que el elemento metálico además de cobre y hierro es zinc y aluminio.
9. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la temperatura de reacción es de 200°C a 300°C.
10. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la presión de reacción no es de más de 102 kPa en presión absoluta.
- 40 11. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el alcohol primario del gas de materia prima tiene una presión parcial de 1 kPa a 50 kPa.
- 45 12. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador de deshidrogenación es un catalizador en gránulos.
13. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador de deshidrogenación es un catalizador en película.
- 50 14. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la etapa para poner en contacto el gas con el catalizador de deshidrogenación se lleva a cabo haciendo pasar de manera continua el gas a través de un reactor cargado con el catalizador de deshidrogenación.
15. Método para producir el aldehído según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el reactor que se usa para la etapa de deshidrogenación es un reactor de flujo tubular.

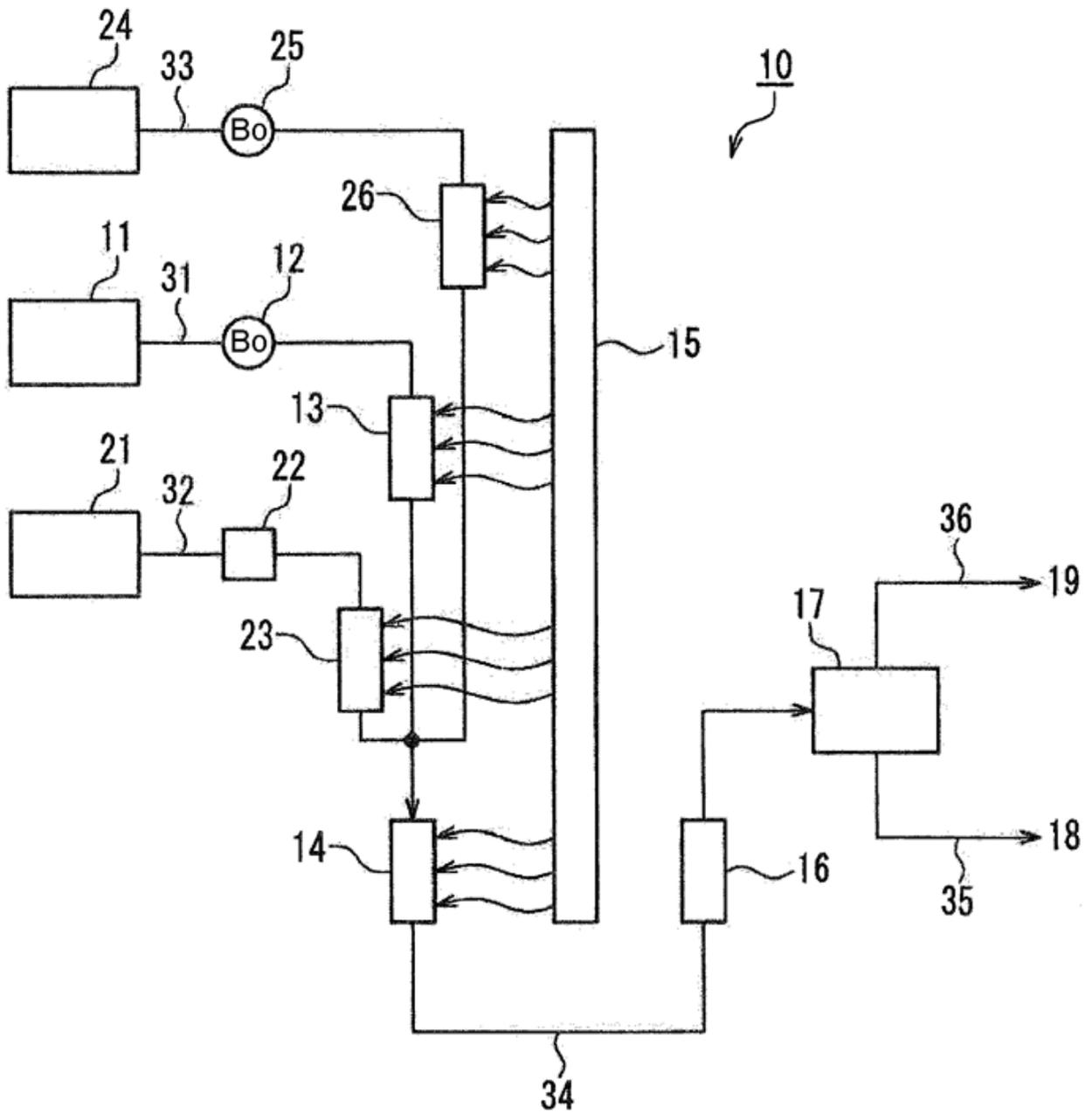


FIG. 1