

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 981**

51 Int. Cl.:

**C07C 31/125** (2006.01)

**C07C 29/141** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2022** **E 22158737 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024** **EP 4234527**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación de aldehídos C9 en al menos dos pasos de hidrogenación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.09.2024**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Straße 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FRANKE, ROBERT;**  
**ROOS, MEIKE;**  
**ZANTHOFF, HORST-WERNER;**  
**BAUER, JULIA;**  
**WEBER, CHRISTOPH;**  
**HEINROTH, ANDREA y**  
**METTERNICH, JAN BENEDIKT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 978 981 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

Procedimiento para la hidrogenación de aldehídos C9 en al menos dos pasos de hidrogenación

- 5 El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de alcoholes mediante hidrogenación de aldehídos C9. El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en dos pasos sucesivos de hidrogenación, en donde en el primer paso de hidrogenación se emplea un catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel y en el segundo paso, un catalizador soportado que contiene un componente catalíticamente activo del grupo compuesto por níquel, cobre, cromo y mezclas de los mismos.
- 10 El objetivo fundamental de la petroquímica es proporcionar materiales de partida para la industria química. A esto pertenece la preparación de aldehídos, que se obtienen, por ejemplo, mediante hidroformilación de olefinas. Los aldehídos así obtenidos se pueden seguir procesando entonces mediante hidrogenación para dar alcoholes. Industrialmente, la hidrogenación de aldehídos se lleva a cabo habitualmente con catalizadores heterogéneos dispuestos en un lecho estacionario en fase gaseosa o líquida. A este respecto, tanto el catalizador como el modo de funcionamiento en los aparatos de reacción que se hacen funcionar con el mismo tienen una importancia decisiva para el proceso. Por ejemplo, los catalizadores determinan la velocidad de reacción intrínseca y la selectividad de la hidrogenación. Además, la selección de un catalizador adecuado también es importante dado que los aldehídos que se van a hidrogenar se emplean la mayoría de las veces como una mezcla de aldehídos con isomería estructural y subproductos que potencialmente pueden interferir, que, por un lado, pueden causar reacciones secundarias indeseadas durante la hidrogenación y, por otro lado, dañar el catalizador de hidrogenación. El modo de funcionamiento de los aparatos de reacción empleados posibilita, por ejemplo, influir en las concentraciones, los procesos de transporte de sustancias y calor en el sistema de reacción y aprovechar así de forma óptima las propiedades intrínsecas de los catalizadores.
- 15 El experto en la materia ya conoce una pluralidad de distintos catalizadores para la hidrogenación de aldehídos, por ejemplo catalizadores metálicos mixtos como en el documento EP 3 037 400 A1 o WO 2011/045102 A1 o catalizadores metálicos activados como en el documento WO 2007/028411 A1.
- 20 El documento WO 2011/115695 A1 desvela la hidrogenación de aldehídos C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> usando un catalizador de NiMo.
- 25 Habitualmente, por catalizadores metálicos activados se entiende aleaciones de metales que se han aplicado a soportes metálicos, oxídicos o que contienen carbono y que se activan por lixiviación, en donde el soporte puede eliminarse completamente.
- 30 En función de la influencia deseada sobre la reacción y los procesos de transporte de sustancias y calor que tienen lugar en paralelo, es posible emplear, como aparatos de reacción, una pluralidad de tipos de reactor y combinaciones de tipos de reactor, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE102004059292A1.
- 35 Existe una necesidad continua de mejoras en cuanto al procedimiento en la hidrogenación de aldehídos. El procedimiento de hidrogenación debe caracterizarse por una buena actividad y selectividad de alcohol y porque se formen tan pocos productos secundarios indeseados como sea posible y/o se degraden tantos productos secundarios indeseados como sea posible durante el procedimiento.
- 40 Este objetivo se resuelve mediante el procedimiento de acuerdo con la invención según la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes están indicadas formas de realización preferentes. El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento para la preparación de alcoholes mediante hidrogenación continua de aldehídos C9 en al menos dos pasos de hidrogenación, en donde
- 45 una corriente que contiene los aldehídos C9 que se van a hidrogenar se hidrogena en fase líquida en el primer paso de hidrogenación, que comprende al menos un reactor de circuito, con un gas que contiene hidrógeno en un catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel, en donde del al menos un reactor de circuito se extrae una corriente de producto bruto que contiene al menos alcoholes y aldehídos que no han reaccionado, de la cual una primera parte se recicla y una segunda parte se conduce al segundo paso de hidrogenación,
- 50 la segunda parte de la corriente de producto bruto se hidrogena en fase líquida en el segundo paso de hidrogenación, que comprende al menos un reactor que se hace funcionar en paso recto, con un gas que contiene hidrógeno en un catalizador soportado que comprende un componente catalíticamente activo y un material de soporte, en donde el componente catalíticamente activo se selecciona del grupo compuesto por níquel, cobre, cromo y mezclas de los mismos, y en donde el material de soporte está compuesto en más del 90 % en peso por un material oxídico que se selecciona del grupo compuesto por óxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de circonio y mezclas de dos o más de los mismos.
- 55 Para el procedimiento se emplea una corriente que contiene los aldehídos C9 que van a hidrogenarse y que se conduce al primer paso de hidrogenación. Tales corrientes pueden proceder, por ejemplo, de una hidroformilación de olefinas C8 continua o discontinua aguas arriba. Después de la hidroformilación puede realizarse al menos una separación del catalizador homogéneo empleado a este respecto habitualmente. Sin embargo, cuando se emplean sistemas de
- 60
- 65

catalizadores heterogeneizados, tal como se desvelan, por ejemplo, en el documento EP 3 632 885 A1, no es necesaria una separación del sistema de catalizador. Los procedimientos para la preparación de los aldehídos empleados de acuerdo con la invención mediante hidroformilación son conocidos por el experto en la materia y no se describen con mayor detalle en el presente documento. En una forma de realización preferente de la presente invención, la corriente que contiene los aldehídos C9 que se van a hidrogenar es una corriente de isononanal. Una corriente de isononanal en el sentido de la presente invención es una mezcla de distintos aldehídos C9 isoméricos. Tales mezclas se obtienen a escala industrial mediante hidroformilación a partir de fracciones de olefinas C8, en donde las olefinas C8 se pueden conseguir, por ejemplo, a través de una oligomerización de olefinas C4, es decir, butenos. Estos procedimientos son conocidos por el experto en la materia.

La corriente empleada que contiene aldehído se hidrogena en el primer paso de hidrogenación usando un catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel. Tales catalizadores se conocen, por ejemplo, por el documento EP 2 764 916 A1, en el que se denominan cuerpos de espuma metálica con modificación superficial. La preparación de estos catalizadores puede realizarse, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito a continuación:

- a) Una espuma de metal de níquel disponible en el mercado se trata con un promotor de adhesión (por ejemplo, polivinilpirrolidona o una polietilenimina) y a continuación se recubre con polvo de aluminio, en donde la aplicación del polvo de aluminio se realiza preferentemente por pulverización, espolvoreo o vertido y en donde el polvo de aluminio está compuesto en del 90 al 99,8 % en peso de partículas de aluminio y presenta un contenido de oxígeno del 0,01 al 0,85 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del polvo de aluminio. De forma particularmente preferente, las partículas de aluminio contenidas en el polvo de aluminio presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 5 µm a 200 µm con un valor  $d_{90}$  en el intervalo de 50 a 75 µm
- b) En un tratamiento térmico posterior en ausencia de oxígeno, el aluminio se disuelve en la espuma de metal de níquel con configuración de fases intermetálicas y al mismo tiempo se elimina el promotor de la adhesión. La estructura y la estructura de poros de la espuma de metal de níquel se conservan a este respecto por completo. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 500 a 1000 °C y se realiza preferentemente en varios pasos a temperaturas diferentes, en donde en un primer paso se elimina el promotor de la adhesión ("eliminación de aglutinante") y en un paso posterior a una temperatura más alta se realiza la disolución del aluminio en la espuma de níquel con configuración de fases intermetálicas. De forma particularmente preferente, durante todo el tratamiento térmico no se supera una temperatura máxima de 800 °C
- c) A continuación puede realizarse una trituración y/o individualización del material, siempre que esto no se haya efectuado ya en una etapa de conformación antes del tratamiento térmico. Para la trituración del material se pueden usar procedimientos de corte térmicos o mecánicos. Preferentemente, la trituración se realiza mediante corte por láser o corte por rayo láser o con ayuda de cuchillas de corte adecuadas.
- d) El catalizador en sí se produce en la última etapa eliminando por disolución al menos una parte del aluminio contenido en la aleación. Para ello se emplean soluciones básicas acuosas, preferentemente soluciones de hidróxido de metal alcalino, preparadas, por ejemplo, mediante disolución en agua de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio. La concentración de las soluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino empleadas en esta etapa del proceso se encuentra generalmente en un intervalo entre el 0,1 y el 60 % en peso. Preferentemente, la eliminación por disolución del aluminio se realiza con una solución acuosa de hidróxido de sodio del 5 al 50 % en peso, de forma particularmente preferente del 5 al 25 % en peso, a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C, preferentemente en un intervalo de 40 a 85 °C, de forma particularmente preferente en un intervalo de 50 a 70 °C. Los tiempos de reacción de la solución de hidróxido de sodio con la espuma de metal de níquel aleado con aluminio pueden situarse entre 5 y 300 minutos. Preferentemente, el tiempo de reacción de la solución de hidróxido de sodio con la espuma de níquel aleada con aluminio se encuentra en el intervalo de 30 a 180 minutos.

En una forma de realización preferente de la presente invención, el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel empleado en el primer paso de hidrogenación está exento de constituyentes orgánicos, es decir, la suma de las partes en peso de carbono y compuestos que contienen carbono asciende a menos del 0,2 % en peso del peso total del catalizador. Esta propiedad se refiere al catalizador directamente después de su preparación y, por tanto, antes del empleo en la hidrogenación. Durante la hidrogenación, el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel puede cubrirse de constituyentes orgánicos, es decir, presentar mayores proporciones de compuestos que contienen carbono.

El catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel de acuerdo con la presente invención contiene preferentemente del 80 al 95 % en peso de níquel, del 5 al 15 % en peso de aluminio y opcionalmente del 0 al 5 % en peso de promotores, tales como por ejemplo cobre o molibdeno, en cada caso con respecto al peso total del catalizador. En una forma de realización preferente, el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel contiene adicionalmente del 0,01 al 3 % en peso de molibdeno, de forma particularmente preferente del 0,2 al 1,5 % en peso de molibdeno y de forma muy particularmente preferente del 0,3 al 0,7 % en peso de molibdeno, en cada caso con respecto al peso total del catalizador.

- 5 Estructuralmente, el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel empleado en el primer paso de hidrogenación no está sujeto básicamente a limitación alguna, siempre que se garantice un contacto suficiente con los aldehídos que van a reaccionar. Sin embargo, se prefiere que el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel presente una superficie BET de 1 a 200 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 5 a 100 m<sup>2</sup>/g, de forma particularmente preferente de 15 a 80 m<sup>2</sup>/g. Como es sabido, la superficie BET puede determinarse mediante adsorción de gas. Para el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel, puede ser necesario almacenar el mismo bajo el agua debido a sus propiedades.
- 10 En el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la invención se emplean catalizadores diferentes en los dos pasos de hidrogenación. A este respecto, es ventajoso que la parte en volumen del catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel en el volumen total de catalizador de todos los pasos de hidrogenación sea del 30 al 80 %, preferentemente del 35 al 60 %. De este modo es posible conseguir un control de la reacción particularmente eficaz.
- 15 La hidrogenación en el primer paso de hidrogenación se lleva a cabo en al menos un reactor de circuito, en el que se recicla una parte de la corriente de producto bruto. En una forma de realización preferente de la presente invención, el primer paso de hidrogenación está compuesto por un reactor de circuito. El catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel se emplea en el al menos un reactor de circuito como un sólido a granel o como un relleno estructurado.
- 20 La hidrogenación en el primer paso de hidrogenación puede llevarse a cabo generalmente a una presión de 5 a 150 bar, preferentemente de 15 a 50 bar, de forma particularmente preferente de 20 a 45 bar. Se prefiere muy particularmente una presión de 20 a 30 bar. La temperatura durante la hidrogenación en el primer paso de hidrogenación del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 50 a 250 °C, preferentemente de 80 a 200 °C, de forma particularmente preferente de 100 a 190 °C.
- 25 Además, la hidrogenación en el primer paso de hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte en las condiciones de hidrogenación. Los disolventes inertes son conocidos por el experto en la materia, pero se seleccionan preferentemente del grupo compuesto por hidrocarburos y alcoholes, preferentemente de los alcoholes obtenidos a partir de los aldehídos empleados. Cuando se emplea al menos un reactor de circuito, el alcohol obtenido de la hidrogenación puede actuar también como disolvente. Además, la hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia de una fase acuosa, por ejemplo agua de proceso de la preparación anterior de los aldehídos o de la propia hidrogenación. Sin embargo, de acuerdo con la invención se prefiere que no se añada ninguna fase acuosa adicional a la hidrogenación en el primer paso.
- 30 El gas que contiene hidrógeno empleado para la hidrogenación en el primer paso de hidrogenación puede ser tanto hidrógeno como una mezcla de gases que contenga uno o varios gases inertes en las condiciones de hidrogenación, además de hidrógeno. Debería quedar claro que la cantidad de hidrógeno es lo suficientemente alta como para poder llevar a cabo la hidrogenación en una medida suficiente. También se prefiere que el hidrógeno se emplee en un cierto exceso estequiométrico con respecto a los aldehídos que se van a hidrogenar. El exceso estequiométrico de hidrógeno en comparación con los aldehídos que se van a hidrogenar se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 al 90 %, de forma particularmente preferente entre el 20 y el 70 %.
- 35 En las condiciones indicadas del procedimiento pueden conseguirse conversiones de reacción elevadas en el primer paso de hidrogenación. Preferentemente, la conversión en la hidrogenación en el primer paso de hidrogenación asciende al menos al 85 %, preferentemente al menos al 90 %, de forma particularmente preferente al menos al 95 %.
- 40 Del primer paso de hidrogenación se extrae una corriente de producto bruto que contiene al menos alcoholes y aldehídos que no han reaccionado. Al menos una parte de esta corriente se conduce al segundo paso de hidrogenación y allí se somete a una segunda hidrogenación. Dado que en el primer paso de hidrogenación existe un reactor de circuito, una primera parte de la corriente de producto bruto se recicla y una segunda parte de la corriente de producto bruto se conduce al segundo paso de hidrogenación.
- 45 En el segundo paso de hidrogenación del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea al menos un reactor que se hace funcionar en paso recto para convertir al menos una parte de los aldehídos que aún no se han hidrogenado. Además, en el segundo paso los productos secundarios de la hidroformilación o del primer paso de hidrogenación pueden convertirse y, por tanto, degradarse. Para la presente invención esto es, por ejemplo, la escisión de acetal, con la que se eliminan los acetales presentes como productos secundarios. Para ello se emplea un catalizador de hidrogenación adecuado que es diferente del catalizador en el primer paso de hidrogenación y que comprende un componente catalíticamente activo y un material de soporte.
- 50 El componente catalíticamente activo se selecciona, de acuerdo con la invención, del grupo compuesto por níquel, cobre, cromo y mezclas de los mismos. En una forma de realización preferente de la presente invención, el catalizador está exento de cromo, es decir, contiene menos de 50 ppm en peso de cromo con respecto a la composición total de al menos el componente catalíticamente activo y el material de soporte. El componente catalíticamente activo es de forma particularmente preferente una mezcla de cobre y níquel. Mezclas correspondientes de catalizadores que contienen níquel
- 55
- 60
- 65

y cobre se desvelan, por ejemplo, en el documento EP 3 037 400 A1, donde también se describe la preparación de un catalizador de este tipo.

El material de soporte del catalizador soportado empleado en el segundo paso de hidrogenación está compuesto en más del 90 % en peso por un material oxídico que se selecciona del grupo compuesto por óxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de circonio y mezclas de dos o más de los mismos. El material de soporte para el catalizador soportado es preferentemente óxido de aluminio, silicato de aluminio o dióxido de silicio. En una forma de realización particularmente preferente se emplea óxido de aluminio como material de soporte. El material de soporte empleado para el catalizador puede presentar a este respecto una superficie BET de 70 a 350 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 150 a 280 m<sup>2</sup>/g. Como es sabido, la determinación de la superficie BET puede medirse mediante adsorción de gas.

El catalizador soportado empleado en el segundo paso de hidrogenación puede contener otras sustancias. Por ejemplo, los catalizadores soportados de acuerdo con la invención pueden contener compuestos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, en particular óxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos. Estos pueden añadirse durante la preparación de los catalizadores o también pueden aparecer en trazas en el material de soporte usado. Asimismo pueden añadirse otros adyuvantes durante la preparación del catalizador soportado. Un ejemplo de ello es el grafito, que puede emplearse como coadyuvante de procesamiento.

Las condiciones del procedimiento para efectuar una hidrogenación en el segundo paso generalmente son conocidas por el experto en la materia. La hidrogenación en el segundo paso de hidrogenación puede llevarse a cabo generalmente a una presión de 5 a 250 bar, preferentemente de 10 a 150 bar, de forma particularmente preferente de 15 a 30 bar. La presión en el segundo paso de hidrogenación podría ajustarse, en principio, independientemente de la del primer paso de hidrogenación. Sin embargo, si la presión en el segundo paso de hidrogenación ha de ser más alta, esto requiere una cierta complejidad en cuanto a aparatos. Por lo tanto, es ventajoso que la presión en el segundo paso de hidrogenación sea inferior a la del primer paso de hidrogenación. La temperatura durante la hidrogenación en el segundo paso de hidrogenación del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 a 220 °C, preferentemente de 120 a 210 °C, de forma particularmente preferente de 140 a 200 °C.

Además, la hidrogenación en el segundo paso de hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte o al menos mayoritariamente inerte en las condiciones de hidrogenación. Los disolventes inertes son conocidos por el experto en la materia, pero se seleccionan preferentemente del grupo compuesto por hidrocarburos y alcoholes, preferentemente de los alcoholes obtenidos a partir de los aldehídos empleados. Los alcoholes ciertamente pueden convertirse en éteres en los materiales de soporte en una medida muy pequeña. Sin embargo, esto debe entenderse como inerte en el contexto de la presente invención. Además, la hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia de una fase acuosa, por ejemplo agua de proceso de la preparación de los aldehídos, que se arrastra del primer paso de hidrogenación, o de la propia hidrogenación. Para el segundo paso de hidrogenación puede ser además preferente que se añada adicionalmente una fase acuosa a la hidrogenación. Por lo tanto, en el contexto de la presente invención es particularmente preferente que no se añada fase acuosa alguna en el primer paso de hidrogenación, mientras que en el segundo paso de hidrogenación se añade una fase acuosa, por ejemplo agua de proceso de la preparación anterior de los aldehídos o de la propia hidrogenación.

El gas que contiene hidrógeno empleado para la hidrogenación en el segundo paso de hidrogenación puede ser tanto hidrógeno como una mezcla de gases que contenga uno o varios gases inertes en las condiciones de hidrogenación, además de hidrógeno. Debería quedar claro que la cantidad de hidrógeno es lo suficientemente alta como para poder llevar a cabo la hidrogenación en una medida suficiente. También se prefiere que el hidrógeno se emplee en un cierto exceso estequiométrico con respecto a los aldehídos que se van a hidrogenar. El exceso estequiométrico de hidrógeno en comparación con los aldehídos que se van a hidrogenar se encuentra, también en el segundo paso de hidrogenación, preferentemente en el intervalo del 5 al 90 %, de forma particularmente preferente entre el 20 y el 70 %. Por tanto, la hidrogenación se lleva a cabo preferentemente en ambos pasos de hidrogenación con un exceso estequiométrico de hidrógeno con respecto a los aldehídos que se van a hidrogenar.

El producto de reacción obtenido en el segundo paso de hidrogenación, que contiene al menos los alcoholes formados y los aldehídos que no han reaccionado, puede tratarse de manera conocida, por ejemplo con una separación del exceso de hidrógeno o del hidrógeno que no ha reaccionado y/o separación del producto mediante destilación, separación por membrana u otros procedimientos adecuados.

La presente invención se explica a continuación con ayuda de ejemplos. Se entiende que los ejemplos muestran formas de realización concretas que, sin embargo, no pretenden limitar el objeto de la presente invención.

#### **Ejemplo 1 (según la invención)**

La hidrogenación se realizó en dos pasos de hidrogenación, en donde en el primer paso de hidrogenación se empleó un catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel (catalizador 1) y en el segundo paso de hidrogenación, un catalizador soportado con níquel y cobre como componente catalíticamente activo y óxido de aluminio como material de soporte (catalizador 2). El catalizador soportado está disponible en Evonik Operations GmbH con el nombre de Specialyst® 103. La hidrogenación se llevó a cabo con isononanal como aldehído.

**Preparación del catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel (catalizador 1)**

Una espuma de níquel disponible en el mercado en rollos con un espesor de 1,9 mm, una anchura de 300 mm y un tamaño medio de poro de 580  $\mu\text{m}$  se pulverizó con una solución de promotor de la adhesión de polietilenimina disponible en el mercado y se recubrió con un polvo de aluminio (contenido de oxígeno: 0,5 % en peso) que contenía un 96,5 % en peso de partículas de aluminio con un tamaño de partícula  $< 150 \mu\text{m}$  ( $d_{90} \approx 68 \mu\text{m}$ ) y se sometió a un tratamiento térmico de varios pasos en ausencia de oxígeno a como máximo 725 °C. Las proporciones de masa de la espuma de níquel empleada y el polvo de aluminio se seleccionaron a este respecto de forma que la proporción de aluminio con respecto a la masa total de la aleación soportada fuera del  $28 \pm 2$  %. Después del enfriamiento se realizó una trituración del material con un láser en partículas cuboides con una longitud de canto de  $4 \times 4 \times 1,9$  mm. El material a granel resultante se activó mediante tratamiento en una solución de hidróxido de sodio al 10 % en peso a 60 °C durante 60 minutos. A continuación, el catalizador se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un valor de  $\text{pH} < 10$ .

**15 Dopado de molibdeno**

250 g del catalizador recién preparado se trataron a temperatura ambiente durante varias horas con una solución de heptamolibdato de amonio al 55,4 % en peso hasta que el molibdeno contenido en la solución se hubo depositado por completo sobre el catalizador de espuma de níquel activado. El control de la deposición de molibdeno se realizó mediante la detección de molibdeno en la solución sobrenadante con tiras reactivas Merckoquant o Quantofix. El tratamiento se finalizó cuando ya no se detectaba molibdeno en la solución sobrenadante. A continuación, el catalizador se lavó dos veces con agua desionizada. El catalizador final contenía más del 87 % en peso de níquel, aproximadamente el 12 % en peso de aluminio y menos del 1 % en peso de molibdeno.

**25 Realización de la reacción**

La hidrogenación de isononanal se realizó en un reactor tubular en funcionamiento cíclico con un segundo reactor tubular conectado en paso recto. El reactor tubular de circuito tiene un diámetro interior de 20,5 mm y una longitud de 730 mm. El segundo reactor tiene un diámetro interior de 20,5 mm y una longitud de 1000 mm. Por los reactores tubulares fluyeron en el mismo sentido en régimen de lecho percolador la fase líquida (isononanal y producto de hidrogenación reciclado) y la fase gaseosa (hidrógeno). En el reactor de circuito se emplearon 100 mL de catalizador 1 como catalizador de hidrogenación. En el segundo reactor se usaron 100 mL de catalizador 2. La velocidad de suministro de isononanal empleada en la hidrogenación fue de 600 g/h. El caudal de circulación fue de 25 L/h. La regulación del hidrógeno (1,6 L/min - 4 mL/min) se realizó a través de un régimen de gas de escape constante con un caudal de gas de escape de 1 L/min. Las pruebas se llevaron a cabo en cada caso a una presión de instalación de 26 bar en el reactor tubular de circuito y de 22,5 bar en el segundo reactor tubular. La temperatura de reacción en el reactor tubular de circuito se varió entre 130 y 170 °C. En el segundo reactor tubular se aplicó una temperatura de 180 °C. La descarga de la unidad de hidrogenación se analizó para determinar la conversión del isononanal mediante cromatografía de gases. La conversión del isononanal después del segundo reactor fue  $>99$  %. Las condiciones de ensayo se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2: Resumen de las condiciones de hidrogenación

Temperatura del reactor de circuito / °C	130-170
Presión del reactor de circuito / bar	26
Velocidad de suministro de isononanal / g h <sup>-1</sup>	600
Velocidad de circulación de fase líquida / L h <sup>-1</sup>	25
Volumen del catalizador en el reactor de circuito / mL (catalizador 1)	100
Longitud del lecho de catalizador / mm	320
Gas de escape / NI min <sup>-1</sup>	1
WHSV / g isononal*(mL catalizador * h) <sup>-1</sup>	6

**Ejemplo 2 (no según la invención)**

El ejemplo 2 se llevó a cabo en gran parte como en el ejemplo 1. El ejemplo 2 se diferencia del ejemplo 1 en que en el primer paso de hidrogenación y en el segundo paso de hidrogenación se empleó en cada caso un catalizador soportado con níquel y cobre como componente catalíticamente activo y óxido de aluminio como material de soporte (catalizador 2). Además, hubo que emplear 200 mL de catalizador 2 en el reactor de circuito y reducir la velocidad de suministro del isononanal a 230 g/h. Además, en el reactor de circuito se mantuvo una temperatura más elevada de 180 °C constantes. La conversión del isononanal después del segundo reactor fue también aquí  $>99$  %. En la siguiente tabla 3 se ofrece un resumen de las condiciones de hidrogenación:

Tabla 3: Resumen de las condiciones de hidrogenación

Temperatura del reactor de circuito / °C	180
Presión del reactor de circuito / bar	26
Velocidad de suministro de isononanal / g h <sup>-1</sup>	230
Velocidad de circulación de fase líquida / L h <sup>-1</sup>	25
Volumen del catalizador en el reactor de circuito / mL (catalizador 1)	200
Longitud del lecho de catalizador / mm	640
Gas de escape / NI min <sup>-1</sup>	1
WHSV / g isononanal (mL catalizador * h) <sup>-1</sup>	1,15

5 Se muestra muy claramente que al emplear un catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel en el primer paso de hidrogenación se pueden ajustar velocidades de suministro significativamente más altas y volúmenes de catalizador más pequeños con conversiones invariables de > 99%. Además, en el caso del catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel también puede trabajarse con temperaturas más bajas en el reactor de circuito.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de alcoholes mediante hidrogenación continua de aldehídos C9 en al menos dos pasos de hidrogenación, en donde  
5 una corriente que contiene los aldehídos C9 que se van a hidrogenar se hidrogena en fase líquida en el primer paso de hidrogenación, que comprende al menos un reactor de circuito, con un gas que contiene hidrógeno en un catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel, en donde del al menos un reactor de circuito se extrae una corriente de producto bruto que contiene al menos alcoholes y aldehídos que no han reaccionado, de la cual una primera parte se recicla y una segunda parte se conduce al segundo paso de hidrogenación,  
10 la segunda parte de la corriente de producto bruto se hidrogena en fase líquida en el segundo paso de hidrogenación, que comprende al menos un reactor que se hace funcionar en paso recto, con un gas que contiene hidrógeno en un catalizador soportado que comprende un componente catalíticamente activo y un material de soporte, en donde el componente catalíticamente activo se selecciona del grupo compuesto por níquel, cobre, cromo y mezclas de los mismos, y en donde el material de soporte está compuesto en más del 90 % en peso por un material oxidico que se selecciona del grupo  
15 compuesto por óxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de circonio y mezclas de dos o más de los mismos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la corriente empleada en el procedimiento es una corriente de isononal.  
20
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel está exento de constituyentes orgánicos, es decir, la suma de las partes en peso de carbono y compuestos que contienen carbono asciende a menos del 0,2 % en peso del peso total del catalizador.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel contiene del 80 al 95 % en peso de níquel y del 5 al 15 % en peso de aluminio, en cada caso con respecto al peso total del catalizador.  
25
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel contiene adicionalmente del 0,01 al 3 % en peso de molibdeno, de forma particularmente preferente del 0,2 al 1,5 % en peso de molibdeno y de forma muy particularmente preferente del 0,3 al 0,7 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del catalizador.  
30
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la hidrogenación en el primer paso de hidrogenación se lleva a cabo a una presión de 5 a 150 bar, preferentemente de 15 a 50 bar, de forma particularmente preferente de 20 a 45 bar.  
35
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la hidrogenación en el primer paso de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 250 °C, preferentemente de 80 a 200 °C, de forma particularmente preferente de 100 a 190 °C.  
40
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la conversión de la hidrogenación en el primer paso de hidrogenación asciende al menos al 85 %, preferentemente al menos al 90 %, de forma particularmente preferente al menos al 95 %.  
45
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la parte en volumen del catalizador metálico activado basado en una espuma de metal de níquel en el volumen total de catalizador de todos los pasos de hidrogenación es del 30 al 80 %, preferentemente del 35 al 60 %.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material de soporte del catalizador soportado es óxido de aluminio, silicato de aluminio o dióxido de silicio.  
50
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el material de soporte presenta una superficie BET de 70 a 350 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 150 a 280 m<sup>2</sup>/g.  
55
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la hidrogenación en el segundo paso de hidrogenación se lleva a cabo a una presión de 5 a 250 bar, preferentemente de 10 a 150 bar, de forma particularmente preferente de 15 a 30 bar.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la hidrogenación en el segundo paso de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 220 °C, preferentemente de 120 a 210 °C, de forma particularmente preferente de 140 a 200 °C.  
60
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la hidrogenación se realiza en ambos pasos de hidrogenación con un exceso estequiométrico de hidrógeno con respecto a los aldehídos que se van a hidrogenar.  
65

15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en el primer paso de hidrogenación no se añade fase acuosa alguna, mientras que en el segundo paso de hidrogenación se añade una fase acuosa.