



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

03-95517

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO

CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACION DEL CICLOHEXANOL Y
METODO PARA PREPARACION DEL MISMO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

B01J 23/89

71. SOLICITANTE

SUE-CHEMIE CATALYSTS JAPA, INC.

DOMICILIO

Tokyo, Japón.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

Código No. 1092

22. BOGOTÁ, D. C.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



03 095517 00

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA I LEGAL
Radicación : 03057317 00390000 Folios: 153 in
Fecha (M/D): 2003-10-27 17:04:28
Trámite : 011 PCT-PATENT 373 FASE PCT 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NIEVOS CREATIVOS

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

2**SOLICITANTE**
(71)**Nombre: SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.**

sociedad constituida y existente bajo las leyes del Japón.

Dirección: 1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku
Tokyo 151-0053,
Japón.

Domicilio: Tokyo, Japón.

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número:

3**REPRESENTANTE**
O APODERADO**Nombre: EMILIO FERRERO**

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax.: 217 92 11

E-mail: clientes@camyp.com.

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número: 438.019 T.P. 31.929**4****INVENTOR (ES)**
(72)

- 1- TADAKUNI KITAMURA
2- MORIYASU SUGETA
3- KAZUHARU OKUHARA

c/o TECHNICAL LABORATORY OF SUED-CHEMIE
CATALYSTS JAPAN, INC.
635, Sasakura, Fuchu-machi, Nei-gun,
Toyama 939-2753
Japón.

5**PCT (88)**Solicitud Internacional No. PCT/JP02/03223Publicación Internacional No. WO 02/078841 A1Fecha: 29 de marzo de 2002Fecha: 10 de octubre de 2002**6**

Título (54) CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACION DEL CICLOHEXANOL Y
MÉTODO PARA PREPARACIÓN DEL MISMO

7**Clasificación Internacional (51)** B01J 23/89**8****Prioridad**

SI



NO



(33) País de Origen

JP.

(32) Fecha

29 de marzo de 2001

(31) Número de Solicitud

2001-97307

9

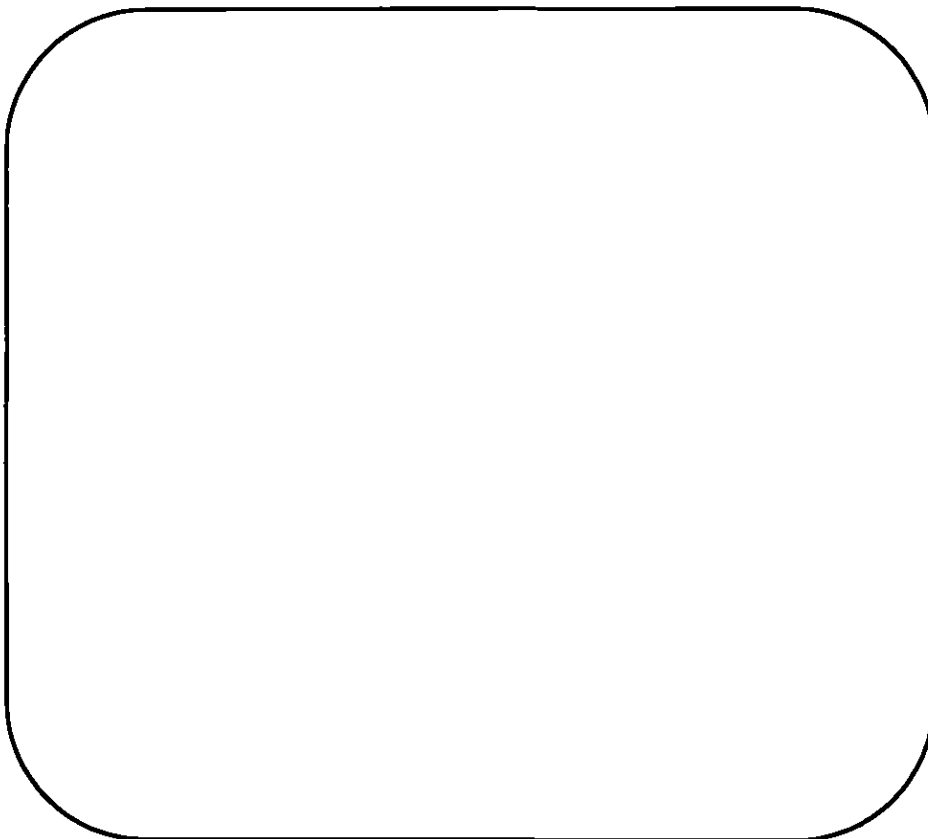
Comprobante de pago No.: 03-75.147 Fecha: 15 de octubre de 2003

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 400.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

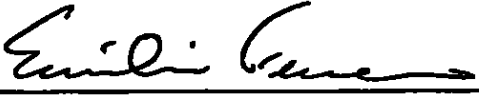
FIGURA CARACTERISTICA:

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA :



C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

0087

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

204

Power-of -Attorney with notarial authentication and
Apostille for patents, utility models, industrial designs,
trademarks, commercial names, trade emblem, domain
names, slogans, licenses.

20K

4

POWER-OF-ATTORNEY13458
00137

I (we), the undersigned **SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.**
of **Tokyo, Japan**

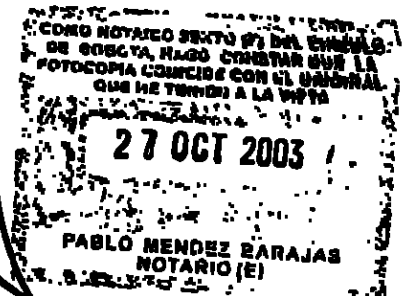
do hereby grant to EMILIO FERRERO, T.P.A. N° 31.929; GONZALO PERDOMO, T.P.A. N° 831;
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, T.P.A. N° 23.555 and GERMAN CAVELIER, T.P.A. N° 832,
domiciled at Carrera 4a. No. 72-35, Bogotá, Colombia, Power of Attorney to obtain
and to obtain the protection of my (our) industrial property and against unfair competition, for which
purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with
or without jurisdiction, especially administrative, administrative contentious and judicial authorities, in all
that pertains to the following matters: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the
registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade
emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change
of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b)
Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or
Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the
protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights;
actions and suits instituted by me (us) or against me (us). That in all the above matters they may
substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, compromise,
desist, cancel, receive, resign, and ratify the acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this on August 13, 2003

in Tokyo, Japan

by Tadashi TAKEISHI


Signature



COMO NOTARIO SECTO EN DEL CIRCULO
DE SUCOS, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCIBE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

21 OCT 2003

PAULO MENDEZ BARRAJAS
NOTARIO (C)

5

.....

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of Tadashi TAKEISHI
is authentic, that the signatory currently acts in the position of President
of the company SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN INC.
a company currently existing and organized under the laws of Japan
that the address is 1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokyo 151-0053, Japan

and that the signatory has the power to grant this document.

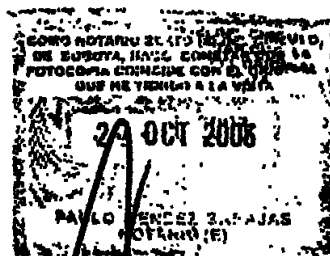
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the
corresponding documents.

Given and signed in Tokyo, Japan
on _____

.....
.....
.....

APOSTILLE (Convention de La Haye du 5 octobre 1961)	
1. Country:	
This public document	
2. has been signed by	
3. acting in the capacity of	
4. bears the seal/stamp of	
Certified	
5. at	6. the
7. by	
8. No.	
9. Seal/stamp	10. Signature
.....	

COMO NOTARIO SEÑTO (E) DEL CIRCULO
DE BUENOS AIRES, HABO CONSTATAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE ME TENGO A LA VISTA
27 OCT 2003
CARLO BELLOTTI - AJOA
NOTARIO



CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, S - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s) Tadakuni KITAMURA
de 1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokio 151-0053,
Japon; Moriyasu SUGETA de 635 Sasakura, Fuchu-
Machi, Nei-gun Toyama 939-2753, Japon; Kazuharu
OKUHARA de 635 Sasakura, Fuchu-machi, Nei-gun
Toyama 939-2753, Japon

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y
verdadero(s) inventor(es) de la invención:

CATALIZADOR PARA LA DESIDROGENACION DE CICLO
HEXANOL Y METODO PARA SU PREPARACION

declaro(amos) así mismo que cedo(amos) y
transfiero(emos), sin limitación, a favor de la
sociedad SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN,
INC.

constituida y existente de conformidad con las leyes
del Estado de JAPON

domiciliada en 1-1, Yoyogi 2-chome,
Shibuya-ku, Tokio 151-0053, Japon

todos los derechos inherentes a dicha invención y que
la dicha Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia.

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned Tadakuni KITAMURA of 1-1,
Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokyo 151-0053, JAPAN;
Moriyasu SUGETA of 635, Sasakura, Fuchu-machi, Nei-gun,
Toyama 939-2753, JAPAN; Kazuharu OKUHARA of 635,
Sasakura, Fuchu-machi, Nei-gun, Toyama 939-2753,
JAPAN

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention: CATALYST FOR DEHYDROGENATION OF
CYCLOHEXANOL AND METHOD FOR PREPARATION
THEREOF

state as well, that assign, without reservations or
limitations in favour of SUED-CHEMIE CATALYSTS
JAPAN, INC.

a corporation constituted and existing in conformity
with the laws of the State of Japan

domiciled in 1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokyo
151-0053, Japan

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its
name, for the corresponding patent in the Republic of
Colombia.

Dado y firmado hoy / Given and signed this on August 13, 2003

en/in Tokyo, Japan

Tadakuni KITAMURA

Firma Tadakuni Kitamura Signature

Dado y firmado hoy / Given and signed this on August 13, 2003

en/in Toyama, Japan

Moriyasu SUGETA

Firma Moriyasu Sugeta Signature

Dado y firmado hoy / Given and signed this on August 13, 2003

en/in Toyama, Japan

Kazuharu OKUHARA

Firma Kazuharu Okuhara Signature

CAVELIER ABOGADOS
VPRODEMI-131 (MUNUTA)

COMO NOTARIO DEXTO (O) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

27 OCT 2003

PAOLO MENDEZ
NOTARIO

COMO RESULTO DEL CIRCULO
DE BOTA, CASO CONSTA QUE LA
FOTOCOMIA CONCIDE CON EL ORIGINAL
CUMPLIENDO A LA VISTA

27 OCT 2003

FABIO MENDEZ BARRAJAS
NOTARIO (F)

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200____ ante mí,
Notario Público o Funcionario Autorizado de _____

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this _____ day of _____
200____ before me, a Notary Public or Attesting Official of _____

personally appeared _____

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal
capacity to execute it.

Notario Público o Funcionario Autorizado —Notary Public or Attesting Official

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document
2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

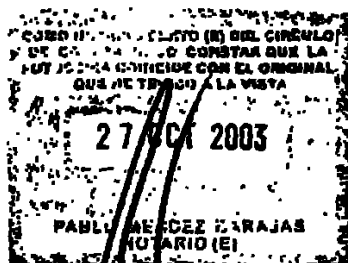
5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature

.....

COMO NOTARIO JEFTE (J) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

27 OCT 2003

RADCO ALONSO L. A. A. S.
NOTARIO (P)

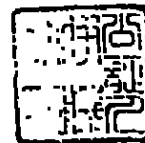


Registered No.. 1045

NOTARIAL CERTIFICATE

This is to certify that TAKASHI SUZUKI, an agent of TADASHI TAKEISHI, President of SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN. INC., who has been authorized to grant Power of Attorney on behalf of said company organized and existing according to the laws of Japan, located at 1-1, Yoyogi 2-Chome, Shibuya-ku, Tokyo, Japan, has stated in my very presence that said TADASHI TAKEISHI acknowledged himself to have signed the attached document .

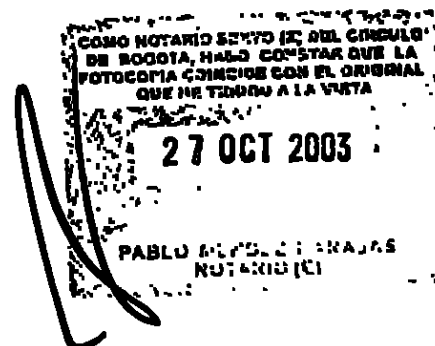
Dated this 18th day of August, 2003.

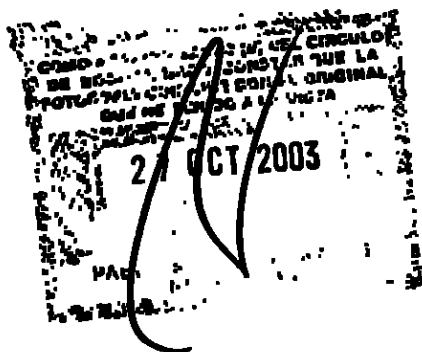
A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Ko Ito".

KO ITO

Notary

1-1-1 Shimbashi, Minato-ku, Tokyo, Japan
Tokyo Legal Affairs Bureau.





認 証

9

添付 面の作成者である ズードケミー触媒株式会社 代表取締役 竹石 肇 の代理人 鈴木 尚 は、本職に対し、前記 竹石 肇 がその署名を自認している旨、陳述した。

よって、これを認証する。

平成15年 8 月 18 日、本公証人役場において

東京都港区新橋1丁目1番1号

東京法務局所属

公 証 人

Notary

伊藤 剛
K O I T O



証 明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、真実のものであることを証明する。

平成15年 8 月 18 日

東京法務局長

寶 金 敏 明

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN

This public document

2. has been signed by K O I T O

3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau

4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at Tokyo

6. 8/18/2003

7. by the Ministry of Foreign Affairs

8. 03- N0018826

9. Seal/stamp:

10. Signature



COMO NOTARIO SE LE HA DEPT. CIRCULO
DE BOGITA. HALL. COPIAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

27 OCT 2003

Shinichi HAGIWARA

For the Minister for Foreign Affairs

10

TRADUCCIÓN OFICIAL 138/2003 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS,
REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO
POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 Y DEBIDAMENTE
INSCRITO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA.
Nosotros SUEDE-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC, domiciliados en 1-1,
Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokio 151-0053, Japón, por la
presente nombramos a EMILIO FERRERO tpa 31929, GONZALO PERDOMO
tpa 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ tpa 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa
832, domiciliados en la Carrera 4ª No 72-35, Bogotá, Colombia, (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener
la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la
competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a dichos
apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera
entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente
ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y
judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo
concerniente a los siguientes asuntos: a) obtención de patentes
de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el
registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de
servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas,
variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación,
traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y
el registro de licencias de uso de esos derechos; b) las acciones
de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u
observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad,
medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la
protección de secretos industriales y en general los juicios
civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos

2
11

mencionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o que se promuevan en contra nuestra. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 13 de agosto de 2003, en Tokio, Japón. Por
(firma ilegible) NOMBRE: TADASHI TAKEISHI

El notario abajo firmante certifica que la firma precedente de TADASHI TAKEISHI es auténtica, que el signatario actualmente desempeña el cargo de presidente de la compañía SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC, una empresa actualmente existente y organizada de acuerdo con las leyes de Japón con dirección en 1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokio 151-0053, Japón y que el signatario tiene el poder de otorgar este documento.

El notario público está enterado y certifica los hechos anteriores después de haber examinado los documentos correspondientes. Expedido y firmado en Tokio, Japón.

A continuación sigue un traspaso en inglés y español mediante el cual Tadakuni KITAMURA de 1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokio 151-0053, JAPÓN; Moriyasu SUGETA de 635, Sasakura, Fuchu-machi, Nei-gun, Toyama 939-2753, JAPÓN, Kazuharu HOKUHARA de 635, Sasakura, Fuchu-machi, Nei-gun, Toyama 939-2753, JAPÓN declaran bajo juramento ser los inventores únicos y verdaderos de la invención CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL Y UN MÉTODO PARA SU PREPARACIÓN e igualmente que traspasan sin reservas ni limitaciones en favor de SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC, una empresa constituida y existente de conformidad con las

COMO NOTARIO SEPTORIAL DEL CIRCUITO
DE BOGOTÁ, FUELO CONTESTO QUE LA
FOTOCOPIA CONFECE CON LA ORIGINAL
7 OCT 2003
HOKUHARA
NOTARIO

12

leyes de Japón, todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado el 13 de agosto de 2003 en Tokio, Japón. Firmado: TADAKUNI KITAMURA.

Dado y firmado el 13 de agosto de 2003 en Toyama, Japón. Firmado: MORIYASU SUGETA

Dado y firmado hoy 13 de agosto de 2003 en Toyoma, Japón. Firmado: KAZUHARU OKUHARA.

NÚMERO DE REGISTRO 1045

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

Por la presente certifico que TAKASHI SUZUKI, agente de TADASHI TAKEISHI, presidente de SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN. INC. quien ha sido autorizado para otorgar poder a nombre de dicha compañía organizada y existente de acuerdo con las leyes del Japón. Dicha empresa tiene domicilio en 1-1, Yoyogi 2-Chome, Shibuya-ku, Tokio, Japón ha declarado en mi presencia que dicho TADASHI TAKEISHI reconoció haber firmado el documento adjunto.

Fechado hoy 18 de agosto de 2003

Firmado: KO ITO, notario

1-1-1 Shimbashi, Minato-ku, Tokio, Japón, Oficina de Asuntos Jurídicos.

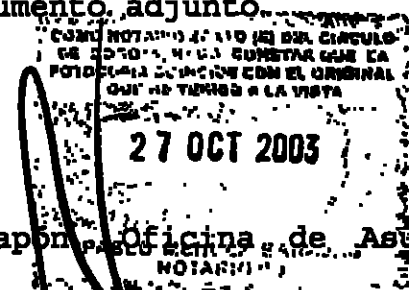
Sello: OFICINA DE ASUNTOS JURÍDICOS DE TOKIO, NOTARIO, 1-1-1 SHIMBASHI MINATO-KU, TOKIO, JAPÓN.

APOSTILLA:

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: JAPÓN

Este documento público



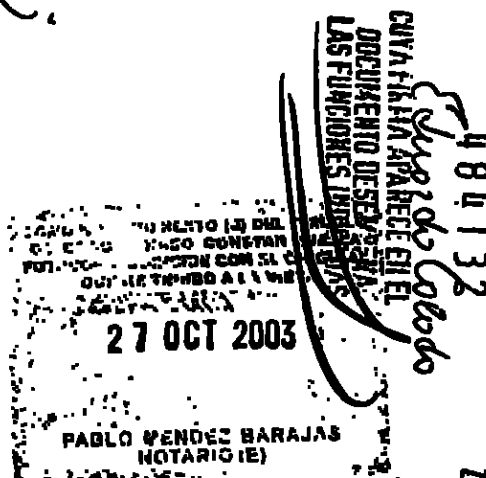
2. ha sido firmado por KO ITO
3. quien actúa en su calidad de NOTARIO DE LA OFICINA DE
ASUNTOS JURÍDICOS DE TOKIO
4. lleva el sello de (DATO EN BLANCO)
- CERTIFICADO
5. en TOKIO
6. el 18 de agosto de 2003
7. por el Ministerio de Asuntos Exteriores
8. Número 03-018826
9. Sello:
MINISTERIO DE ASUNTOS EXTERIORES, JAPÓN
10. Firma: SHINICHI HAGIWARA, a nombre del Ministro de Asuntos
Exteriores.

COLO-13958-841-001-5

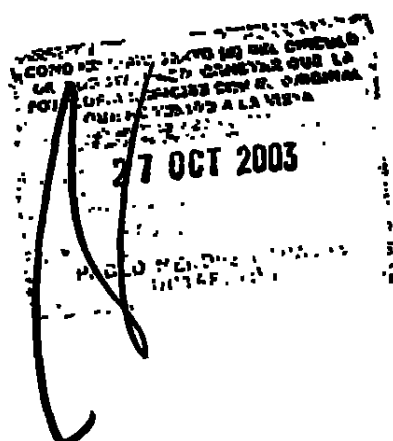
WPCL002G ID 4872

Bogotá, 25 de septiembre de 2003.

Edmundo Calado N.
Edmundo Calado Noguera
"TRADUCTOR OFICIAL"
BOGOTÁ - COLOMBIA
Res. 542 Febrero de 1994



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE?
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S)
Pablo Mendez Barajas
Poguer
COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA 26 SET. 2003



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/078841 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/89, C07C 45/29, 49/403
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03223
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-97307 / 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ズードケミー触媒株式会社 (SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.) [JP/JP]; 〒151-0053 東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 浜田 治雄 (HAMADA, Haruo); 〒107-0062 東京都港区南青山 3 丁目 4 番 1 2 号 知恵の館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, CO, KR, MX, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北村 忠邦 (KI-TAMURA, Tadaakazu) [JP/JP]; 〒151-0053 東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号 ズードケミー触媒株式会社
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR DEHYDROGENATION OF CYCLOHEXANOL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: シクロヘキサノール脱水素触媒及びその製造方法

(57) Abstract: A copper oxide based catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol, which is a copper oxide-zinc oxide based catalyst or a copper oxide-silicon oxide based catalyst further comprising one of palladium, platinum and ruthenium in an very small amount; and a method for preparing the copper oxide based catalyst which comprises combining the co-precipitation method or the kneading method and the spray method. The copper oxide based catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol exhibits high activity and high selectivity, and thus may be used for producing cyclohexanone at a reduced reaction temperature and/or with an enhanced yield, as compared to a conventional catalyst.

(57) 要約:

WO 02/078841 A1

酸化銅・酸化亜鉛系触媒若しくは酸化銅・酸化珪素系触媒にパラジウム、白金、ルテニウムの中の 1 種類の貴金属を微量添加することによる触媒で、共沈法あるいは混練法とスプレー法の組み合わせによって製造される活性、選択性に優れた酸化銅系シクロヘキサノール脱水素反応用触媒を提供する。本発明に係るシクロヘキサノール脱水素触媒は、高活性、高選択性触媒であり、従来触媒に比較して低温での使用、シクロヘキサノンの高収率生産が期待される。

15

明細書

シクロヘキサノール脱水素触媒及びその製造方法

技術分野

本発明は220～260℃の低温度に於いてシクロヘキサノールを脱水素してシクロヘキサノン製造する触媒とその触媒の製造方法に関するものである。

背景技術

シクロヘキサノンは通常シクロヘキサノールを脱水素する方法によって工業的に製造され、220～260℃の低温度で脱水素する方法、及び350～450℃の高温度で脱水素する方法が有る。低温度に於いてシクロヘキサノールを脱水素する場合は通常酸化銅系触媒が使用され、酸化銅を主体としてZn、Cr、Fe、Ni等の金属類、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、Al、Si、Ti等の耐熱性金属酸化物類などを添加した触媒が公知である。

また、酸化銅系触媒に貴金属類を添加した触媒も特許の中にみることができるがその件数は少なく、Pdを添加した触媒が米国特許US5227530号公報、及び旧ソ連特許SU891145号公報に、Ruを添加した触媒が旧ソ連特許SU978909号公報に示されているのみである。

米国特許US5227530号公報に示されている触媒は必須成分としてCu、Al、Cr、Bを含有し、これら4成分からなる触媒前駆体を600～1500℃の高温度で熱処理することによりX線的に特有の回折線を示す構造体を調製し、次いで必要に応じて0.05～50%のPdまたはK等を後添加することにより調

製された触媒である。また旧ソ連特許SU891145号公報に示されている触媒はCu、Co、Pdの塩化物混合水溶液にアルカリ性次亜リン酸ソーダ水溶液を加熱下に加え、リン酸塩類沈殿を生成させて調製され、最終触媒中のCu、Coはリン酸塩として存在する触媒である。

更に旧ソ連特許SU978909号公報で示されている触媒は、Cu、Znを主体としており、促進剤としてRu、BaOを添加する触媒で、これらの混合物としての添加量が0.3～10w%、BaOとRuの混合割合がBaO/Ru=2/1（重量比）であることから、貴金属としてのRuを0.1～3.3%の範囲で含有する触媒である。

工業的にシクロヘキサノールを脱水素してシクロヘキサノンを製造する場合、シクロヘキサノール転化率を実用的なレベルに維持しつつ反応を行うことが一般的である。従って、触媒活性が低下すると転化率レベルを維持するために反応温度を上昇させることが必要となる。その結果、耐熱性の低い酸化銅系触媒を好ましくない温度条件で使用せざるを得ず、そのことが触媒寿命に影響を及ぼし、長期間安定的に使用することが困難であった。

上記の反応温度を上昇させる操作は、触媒活性が経時的に変化する限り避け難いことである。しかしながら、実用的な転化率レベルを大幅に上回る転化率を示す高活性触媒が開発されれば、操業開始温度を低く設定することで、より温和な温度条件で触媒を使用することができ、熱負荷の影響による性能低下を避けることも可能となる。更に高活性触媒は、使用によって必然的に起こる活性経時劣化に対しても許容される転化率低下幅が大きいので、反応温度を上昇させる必要が生ずるまでの期間が長くなる。その結果、高活性触媒は、長期間安定的な操業を可能とする上、その触媒寿命も延びることとなる。以上より、高活性触媒の開発が望まれていた。

発明の開示

本発明者等は触媒活性を向上させるため鋭意検討を重ね、酸化銅を主体とし微量の貴金属添加を試みたところ触媒性能は著しく向上し、特にパラジウム、白金及びルテニウムにその優れた添加効果があることを認め、更に詳細な検討を加えた結果本発明を完成するに至った。

ところで、工業触媒として具備すべき実用的な触媒特性は単に高活性であるだけでは不十分である。目的とする生成物の収率を上げるために高選択性であること、あるいは触媒の取り扱いにおいて粉化等がないと共に長期間の使用に耐える機械的強度を有していることなどが必要となる。これら特性は、酸化銅と貴金属のみを組合わせた触媒では実現不可能であるため、工業触媒として使用することはできなかった。そこで、実用的な触媒特性を付与すると共に一層の性能向上を図って添加物成分類の添加につき種々検討を加えた。

その結果、酸化銅及び貴金属を必須成分とする酸化銅系触媒で、貴金属成分としてPd、Pt、Ruのうちの少なくともいずれか一種類の元素を20～400ppm含有し、実用的な触媒特性を向上させる添加物成分としてAl、Zn、Siの中の少なくともいずれか一種類の金属の酸化物を含有し、必要に応じて添加物成分類に含わせて加えることにより実用上の効果を更に向上させる任意添加物成分としてNa、Caのうちの少なくともいずれか一種類の成分を更に含有すシクロヘキサノール脱水素触媒を発明するに至った。なお、添加物成分は単独で添加しても良いのに対し、任意添加物成分は添加物成分と組み合わせて添加される。

上記記載の製造方法は、触媒原料として銅成分と、添加成分としてAl、Zn、Siのうちの少なくともいずれか一種類の金属の水溶性化合物若しくは酸化物ゾルを含む沈殿母液を使用し、アルカリとの中和反応による沈殿生成、水洗後、更に任意添加成分としてNa、Caのうちの少なくともいずれか一種類の成分の水酸化物、若しくは水溶性化合物等の化合物を添加し、ろ過、熱処理、成型を行い中間成型物を るか、あるいは、銅成分と添加物成分の沈殿母液をアルカリ中和

反応で沈殿生成し、水洗、ろ過、熱処理、成型後に得られた成型物に任意添加成分としてNa、Caのうちの少なくともいずれか一種類の成分の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、または炭酸塩等の水溶性化合物の水溶液をスプレー担持することにより中間成型物を得、次いで得られた中間成型物に貴金属成分の塩類を含有する水溶液をスプレー担持することを特徴とする。

上記触媒の更なる製造方法は、触媒原料として、酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅の少なくともいずれか一種類を銅成分として使用し、添加物成分としてAl、Zn、Siのうちの少なくともいずれか一種類の金属の化合物を使用し、更に任意添加成分としてNa、Caのうちの少なくとも一種類の成分の化合物を必要に応じて使用し、これらを混練、熱処理、成型、または混練、成型、熱処理を行い中間成型物を得、次いで貴金属成分の塩類を含有する水溶液を得られた中間成型物上にスプレー担持することを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒成分の含有量は各成分を酸化物に換算し、％で表示した場合、必須成分としての酸化銅は20～97％、貴金属に関しては20～400ppm(0.002～0.04％)であり、触媒への実用的特性付与で加えられる添加物成分は3～80％、添加物成分に合わせて任意に加えられる任意添加物成分は0.1～5％である。

なお、酸化銅含有量が20％より低い場合は触媒活性が充分でなく、97％より高い場合は機械的強度あるいは耐熱性が低下するため実用上問題がある。貴金属の含有量が20ppmより低い場合は活性向上効果が不十分で、400ppmより高い場合は添加効果に飽和現象が見られ、添加量増加に対する活性向上効果が小さくなるうえに更に負の効果として選択率が低下するという甚大なる悪影響が生じてしまう。添加物成分及び任意添加物成分の含有量がそれぞれ3～80％及び0.1～5％の範囲から外れると、工業触媒としての特性のうち、特に機械

的強度、耐熱性及び選択性のうちのいずれかに関し使用上問題を有する触媒となってしまう。

更に本発明触媒は、銅成分及び添加物成分の水溶性化合物共存下、若しくは銅成分及び添加物成分の酸化物ソルとの共存下に、アルカリと反応させる共沈法で沈殿物を得、更に任意添加成分の水酸化物または水溶性化合物を添加調製後、貴金属成分をスプレーで添加する、共沈法とスプレー法の組み合わせによる方法、あるいは、貴金属を除くすべての化合物を混練、熱処理、成型、若しくは混練、成型、熱処理することによって中間成型物となし、次いで貴金属成分をスプレー添加する、混練法とスプレー法の組み合わせによる方法によって調製され、夫々の調製法に適合した原料が使用される。

銅成分原料に関しては、触媒が共沈操作を経由して調製される場合は水溶性であればどのような銅化合物でも使用することができるが、経済的には硫酸塩、硝酸塩、塩化物等が好ましく、混練操作を経由して調製される場合は触媒毒となるような成分を含まない銅化合物であることが必要で、各種化合物のうちで実用性の点から塩基性炭酸銅、水酸化銅、酸化銅等が好ましい。

貴金属成分はスプレー法によって添加されるので、水溶性であることが必要で、パラジウムに関しては塩化パラジウム、塩化パラジウム酸ナトリウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、テトラクロロパラジウム酸塩類、ジクロロジアンミンパラジウム、ジニトロボリアンミンパラジウム類が好ましい。なお、白金に関しては塩化白金酸、硝酸白金、ジニトロジアンミン白金等が好ましい。更に、ルテニウムに関しては塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム等が好ましい。

触媒が共沈操作を経由して調製される場合、添加物成分原料としては水溶性化合物、若しくは酸化物ソルが使用され、この水溶性化合物は実用性から好ましくはAl、Zn、Siのうちの少なくともいずれか一種類の金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物等が良い。また任意添加成分原料としては水酸化物、若しくは水溶性化合物が使用され、これらの化合物等は実用性から好ましくはNa、Caのうちの少

なくともいずれか一種類の成分の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩または塩化物等が良く、銅成分及び添加成分の沈殿生成、水洗終了後の沈殿物スラリーへの添加による担持、または貴金属成分のスプレー前、若しくは貴金属成分と共にスプレー法によって担持することができる。

触媒が混練操作を経由して調製される場合、添加物成分及び任意添加物成分の原料としてはいずれも触媒毒となる成分を含まない化合物であることが好ましく、実用的には添加物成分はAl、Zn、Siのうちの少なくともいずれか一種類の金属の炭酸塩類、水酸化物類または酸化物類等が好ましい。また任意添加物成分は、Na、Caのうちの少なくともいずれか一種類の成分の炭酸塩類、水酸化物類または酸化物類等が好ましい。

触媒が共沈操作を経由して調製される場合、銅成分及び添加物成分の水溶性化合物を溶解した沈殿母液、若しくは添加成分として酸化物ゾル使用の場合はその酸化物ゾルを懸濁させた沈殿母液を調製し、次いでアルカリとの中和反応によって沈殿物を生成させ、水洗後に任意添加成分を添加し、乾燥、焼成を行った後、押出し若しくは打錠することによって中間成型物を得るか、あるいは沈殿物を水洗、乾燥、焼成、成型後に任意添加成分の化合物を含有する水溶液をスプレー担持後焼成して中間成型物を得、その後貴金属成分の水溶液を得られた中間成型物上にスプレーすることによって担持させた後、焼成し、最終触媒を得る。

触媒が混練操作を経由して調製される場合、上記貴金属成分以外の原料化合物類に水を加えて混練し、次いで乾燥、焼成を行った後成型する。押出し成型の場合は混練後成型し、次いで乾燥、焼成してもよい。得られた中間成型物上に予め準備しておいた貴金属化合物の水溶液をスプレーし、更に焼成を加えることによって最終触媒を得る。

触媒調製過程での熱処理は成型触媒に機械的安定性を付与するために行われる。上記熱処理の焼成温度範囲は300～500℃が好ましく、焼成温度が300℃より低い場合は反応使用中の機械的強度が充分でなく、また500℃より高い場

22
21
—

合では酸化銅の結晶成長が見られるため高性能触媒を得ることができない。従って、本発明の触媒は、米国特許US 5 2 2 7 5 3 0号公報に開示されている600～1500℃で焼成される貴金属含有触媒とは明らかに異なっており、このような高温で焼成すると本発明触媒の優れた活性が失われてしまう。

本発明触媒の貴金属成分の添加量が20～400ppm(0.002～0.04%)であることは本発明触媒にとって重要なポイントで、貴金属含有触媒として公知の米国特許US 5 2 2 7 5 3 0号公報及び旧ソ連特許SU 9 7 8 9 0 9号公報に示されている貴金属含有量、0.05～50%及び0.1～3.3%を本発明触媒に適用すると、触媒選択性が低下して実用触媒とはなり得ない。従って本発明触媒はこれら公知触媒とは本質的に異なる触媒で、これらの知見から 易に類推できる触媒ではない。

更に別の貴金属触媒が旧ソ連特許SU 8 9 1 1 4 5号公報に示されているが、この触媒はアルカリ性次亜リン酸塩類と苛性カリの混合溶液を沈殿剤として使用しているので、触媒成分はリン酸塩類として沈殿し、触媒中にはその塩類のまま存在することから、最終的には触媒成分が酸化物として存在する本発明触媒とは相違しており、またこの公知触媒の貴金属含有量は0.1～3.3%と高いことから本発明触媒とは異なっていることは明らかである。

実施例

次に本発明の内容を実施例によって詳細に説明する。なお、本発明触媒の性能は、触媒を水素還元した後、シクロヘキサノール脱水素反応を行なうことにより確認した。触媒還元及び試験条件、並びに触媒性能を示す活性及び選択性の算出方法は次の通りである。

1. 触媒還元及び試験条件

触媒量 5 ml

		8
還元条件	ガス流量	1.6 L/min
	温度	200 °C
	時間	17 hr.
	ガス組成	水素2%、窒素98%
	触媒量	5 ml
試験条件	LHSV	5 hr. ⁻¹
	圧力	常圧
	反応温度	220°C, 240°C, 260°C
	反応時間	30 hr.
	原料組成	
	シクロヘキサノール	98%
	水	2%

2. 活性及び選択性の算出方法

触媒性能として活性及び選択性を次のように算出した。

活性： 各反応温度における反応物及び生成物中のシクロヘキサノール含有量をガスクロマトグラフにより定量し、下式により転化率を求め、その平均値をもって触媒活性とした。

$$\text{転化率 (\%)} = (A - B) / (A) \times 100$$

選択性： 反応物、生成物中のシクロヘキサノールの含有量、及び生成物中のシクロヘキサノンの含有量をガスクロマトグラフにより定量し、下式により選択率を求めて転化率との関係を図示し、シクロヘキサノール転化率50%における選

22
23
—

択率を内挿して求め、選択性とした。

$$\text{選択率 (\%)} = (C) / (A - B) \times 100$$

ここで、A：反応物中のシクロヘキサノール濃度 (%)

B：生成物中のシクロヘキサノール濃度 (%)

C：生成物中のシクロヘキサノン濃度 (%)

実施例－1

硫酸銅 0.95 kg、硫酸亜鉛 2.31 kg を秤取し、純水 10 L を加えて攪拌、溶解して A 液とした。これとは別に炭酸ナトリウム 1.27 kg を秤取し、純水 10 L を加えて溶解し B 液を調製した。激しく攪拌した A 液中に B 液を 100 分間かけて徐々に滴下し、沈澱物を生成させた。沈澱物スラリーを濾過し、空气中 350℃ で 2 時間焼成した後、焼成物を水洗し、110℃ で 20 時間乾燥した。次いで乾燥物を顆粒化し、タブレットに打錠成型した。

得られたタブレット 100 g をピーカーに移し、回転式スプレー装置に設置してピーカーを回転させ、0.1% 硝酸パラジウム水溶液 (10 ml) をタブレット上にスプレーした。スプレー後 350℃ で 2 時間空気中にて焼成し、実施例－1 の触媒を得た。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2 に示す通りであった。

実施例－2

実施例－1 において硫酸銅、硫酸亜鉛使用量をそれぞれ 1.58 kg、1.60 kg とした以外は、実施例－1 と同一の処理方法によって実施例－2 触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2 に示す通りであった。

~~23~~
24

りであった。

実施例－3

実施例－1において硫酸銅、硫酸亜鉛使用量をそれぞれ2.53kg、0.53kgとした以外は、実施例－1と同一の処理方法によって実施例－3触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2に示す通りであった。

比較例－1

実施例－1において、0.1%硝酸パラジウム水溶液(10ml)のタブレット上へのスプレーと、その後の350℃熱処理を行わない以外は、実施例－1と同一の処理方法によって比較例－1の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2に示す通りであった。

実施例－4

硫酸銅0.95kg、硫酸亜鉛2.31kg、硫酸アルミニウム0.31kgを秤取し、純水10Lを加えて攪拌、溶解してA液とした。これとは別に炭酸ナトリウム1.58kgを秤取し、純水10Lを加えて溶解しB液を調製した。激しく攪拌したA液にB液を100分間かけて徐々に滴下し、沈殿物を生成させた。沈殿物スラリーを濾過し、空气中350℃で2時間焼成した後、焼成物を水洗し、110℃で20時間乾燥した。次いで乾燥物を顆粒化し、タブレットに打錠成型した。

34
25

得られたタブレット100gをピーカーに移し、回転式スプレー装置に設置してピーカーを回転させ、4.8%炭酸ナトリウム水溶液(6ml)をタブレット上にスプレーし、次いで150℃、20時間空気中で焼成した。更にこのタブレット100gを再びピーカーに移し、同様に回転式スプレー装置に設置してピーカーを回転させ、0.1%硝酸パラジウム水溶液(10ml)をタブレット上にスプレーした。スプレー後350℃で2時間空気中にて焼成し、実施例-4の触媒を得た。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表-1、表-2に示す通りであった。

実施例-5

実施例-4において、0.1%硝酸パラジウム水溶液(10ml)に代えて0.2%硝酸パラジウム水溶液(10ml)をスプレーした以外は、実施例-4と同一の処理方法によって実施例-5の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表-1、表-2に示す通りであった。

実施例-6

実施例-4において、0.1%硝酸パラジウム水溶液(10ml)に代えて0.4%硝酸パラジウム水溶液(10ml)をスプレーした以外は、実施例-4と同一の処理方法によって実施例-6の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表-1、表-2に示す通りであった。

比較例-2

実施例-4において、0.1%硝酸パラジウム水溶液(10ml)のタブレット上へのスプレーと、その後の350℃焼成を行わない以外は、実施例-4と同

一の処理方法によって、比較例－2の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2に示す通りであった。

比較例－3

実施例－4において、0.1%硝酸パラジウム水溶液(10ml)に代えて0.5%硝酸パラジウム水溶液(20ml)をスプレーした以外は、実施例－4と同一の処理方法によって、比較例－3の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2に示す通りであった。

実施例－7

塩基性炭酸銅0.98kg、シリカゾル0.28kg、炭酸カルシウム0.035kgを秤取し、純水200mlを加え、よく混合した後、600℃で3時間焼成し、タブレットに打錠成型した。更にこのタブレット100gをピーカーに移し、回転式スプレー装置に設置してピーカーを回転させ、0.1%硝酸パラジウム水溶液(10ml)をタブレット上にスプレーした。スプレー後350℃で4時間空気中で焼成し、実施例－7の触媒を得た。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2に示す通りであった。

比較例－4

実施例－7において、0.1%硝酸パラジウム水溶液(10ml)のタブレット上へのスプレー、及びその後の350℃焼成を行わない以外は、実施例－7と同一の処理方法によって、比較例－3の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2に示す通りであった。

26
27

実施例－8

硫酸銅 2.20 kg、硫酸亜鉛 0.65 kg、硫酸アルミニウム 0.26 kg、20%シリカコロイド溶液 0.1 kg を秤取し、純水 10 L を加えて攪拌、溶解し、塩類水溶液中にシリカコロイドが分散した A 液を得た。これとは別に炭酸ナトリウム 1.58 kg を秤取し、純水 10 L を加えて溶解し B 液とした。激しく攪拌した A 液に B 液を 100 分間かけて徐々に滴下し、沈殿物を生成させた。沈殿スラリーを濾過し、空气中 350℃ で 2 時間焼成した後、焼成物を水洗し、110℃ で 20 時間乾燥した。次いで乾燥物を顆粒化し、タブレットに打錠成型した。

得られたタブレット 100 g をピーカーに移し、回転式スプレー装置に設置してピーカーを回転させ、0.1%硝酸パラジウム水溶液 (10 ml) をタブレット上にスプレーした。スプレー後 350℃ で 2 時間空気中にて焼成し、実施例－8 の触媒を得た。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2 に示す通りであった。

実施例－9

実施例－8 において、0.1%硝酸パラジウム水溶液 (10 ml) に代えて 0.1%硝酸白金水溶液 (10 ml) を使用した以外は実施例－8 と同一の処理方法によって、実施例－9 の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－1、表－2 に示す通りであった。

比較例－5

実施例－8 において、0.1%硝酸パラジウム水溶液 (10 ml) のタブレット上へのスプレー、及びその後の 350℃ 焼成を行わない以外は、実施例－8 と

同一の処理方法によって比較例－４の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－１、表－２に示す通りであった。

実施例－１０

硫酸銅 １．０１ｋｇ を秤取し、純水 ３．７Ｌ を加えて攪拌、溶解してＡ液とした。これとは別に炭酸ナトリウム ０．４１０ｋｇ、水ガラス（２９％酸化珪素） ０．２４４ｋｇ を秤取し、１０Ｌの純水を加えて攪拌、溶解してＢ液を調製した。激しく攪拌したＢ液にＡ液を１２０分間かけて徐々に滴下して沈殿を生成させ、更に６０分間攪拌を継続して沈殿物を熟成した。沈殿物を水洗し、次いで水酸化カルシウム ０．０１４ｋｇ を加えて濾過し、空气中 ３５０℃ で２時間焼成した。得られた焼成物を顆粒化し、タブレットに打錠成型した。

得られたタブレット １００ｇ をピーカーに移し、回転式スプレー装置に設置してピーカーを回転させ、０．１％硝酸パラジウム水溶液（１０ｍｌ）をタブレット上にスプレーした。スプレー後 ３５０℃ で２時間空气中にて焼成し、実施例－１０の触媒を得た。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－１、表－２に示す通りであった。

実施例－１１

実施例－１０において、０．１％硝酸パラジウム水溶液（１０ｍｌ）に代えて ０．１％硝酸ルテニウム水溶液（１０ｍｌ）を使用した以外は、実施例－１０と同一の処理方法によって実施例－１１の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－１、表－２に示す通りであった。

実施例－１２

実施例－１０において、０．１％硝酸パラジウム水溶液（１０ｍｌ）に代えて０．０５％硝酸ルテニウム水溶液（１０ｍｌ）を使用した以外は、実施例－１０と同一の処理方法によって実施例－１２の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－１、表－２に示す通りであった。

比較例－５

実施例－１０において、０．１％硝酸パラジウム水溶液（１０ｍｌ）のタブレット上へのスプレー、及びその後の３５０℃焼成を行わない以外は、実施例－１０と同一の処理方法によって比較例－５の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－１、表－２に示す通りであった。

実施例－１３

硫酸銅２．２０ｋｇを秤取し、純水７．４Ｌを加えて攪拌、溶解してＡ液とした。これとは別に炭酸ナトリウム０．４６６ｋｇ、水ガラス（２９％酸化珪素）０．１２７ｋｇを秤取し、１０Ｌの純水に加えて攪拌、溶解してＢ液を調製した。激しく攪拌したＢ液にＡ液を１２０分間かけて徐々に滴下して沈殿を生成させ、更に６０分間攪拌を継続して沈殿物を熟成した。沈殿物を水洗し、次いで沈殿物スラリーを濾過し、空气中３５０℃で２時間焼成した。得られた焼成物を顆粒化し、タブレットに打錠成型した。

得られたタブレット１００ｇをピーカーに移し、回転式スプレー装置に設置してピーカーを回転させ、０．１％硝酸ルテニウム水溶液（５ｍｌ）をタブレット上にスプレーした。スプレー後３５０℃で２時間空气中にて焼成し、実施例－１３の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－１、表－２

に示す通りであった。

実施例－１４

実施例－１３において、水ガラス（２９％酸化珪素）を０．１２７ｋｇに代えて０．０７６ｋｇ加えて沈殿物を生成し、水洗し、次いで水酸化カルシウム０．０２５ｋｇを加えて沈殿物スラリーを濾過し、焼成、成型したものに、０．１％硝酸ルテニウム水溶液５ｍｌに代えて０．１％硝酸ルテニウム水溶液を３ｍｌ使用した以外は、実施例－１３と同一の処理方法によって実施例－１４の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－１、表－２に示す通りであった。

比較例－７

実施例－１３において、０．１％硝酸ルテニウム水溶液（１０ｍｌ）のタブレット上へのスプレー、及びその後の３５０℃焼成を行わない以外は、実施例－１３と同一の処理方法によって比較例－７の触媒を調製した。この触媒の成分、組成及び性能試験結果は夫々表－１、表－２に示す通りであった。

表-1 融媒成分及び組成

	CuO (%)	貴金属 (ppm)			添加物 (%)			任意添加物 (%)	
		Pd	Pt	Ru	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
実施例-1	32	100			88				
比較例-1	32	0			88				
実施例-2	53	100			47				
実施例-3	84	100			16				
実施例-4	80	100			85	4.7		0.3	
実施例-5	80	200			85	4.7		0.3	
実施例-6	80	400			85	4.7		0.3	
比較例-2	80	0			85	4.7		0.3	
比較例-3	80	1000			85	4.7		0.3	
実施例-7	71	100					29		
比較例-4	71	0					29		
実施例-8	75	100	0		19	4.0	2.0		
実施例-9	75	0	100		19	4.0	2.0		
比較例-5	75	0	0		19	4.0	2.0		
実施例-10	80	100		0			18		2.0
実施例-11	80	0		100			18		2.0
実施例-12	80	0		50			18		2.0
比較例-6	80	0		0			18		2.0
実施例-13	95			50			5.0		0
実施例-14	95			30			5.0		2.0
比較例-7	95			0			5.0		0

表-2 触媒のシクロヘキサノール脱水素性能

	性能試験結果	
	転化率 (%)	選択率 (%)
実施例-1	55.2	99.5
比較例-1	49.5	98.2
実施例-2	57.6	99.4
実施例-3	59.7	99.6
実施例-4	54.3	99.5
実施例-5	56.0	99.6
実施例-6	57.8	99.3
比較例-2	48.4	98.8
比較例-3	57.1	96.8
実施例-7	56.9	99.8
比較例-4	50.0	98.8
実施例-8	59.5	99.1
実施例-9	58.2	99.4
比較例-5	51.7	98.7
実施例-10	59.8	99.8
実施例-11	58.3	99.8
実施例-12	55.0	99.7
比較例-6	52.4	98.6
実施例-13	58.8	99.7
実施例-14	57.1	99.8
比較例-7	53.9	98.2

注) 転化率: 各反応温度 (220℃, 240℃, 260℃) での
転化率の平均値

選択率: 転化率 50% における選択率

産業上の利用可能性

以上より、本発明触媒が非常に高活性であると共に高選択性であるためシクロヘキサノンを高収率で生成することができ、従来触媒よりも性能的に著しく優れていることを確認した。

本発明の触媒は非常に高性能であるため、実際の使用に当たっては従来触媒よりも低い反応温度で実用的なシクロヘキサノール転化率を確保することが可能となった。しかも従来よりも低熱負荷条件下にて触媒を使用することが可能となり、

pr

33

WO 02/078841

PCT/JP02/03223

19

更に触媒の実用的特性改良もなされたため、安定した性能を長期間維持することも可能となった。

請求の範囲

1. 酸化銅及び貴金属を必須成分とする酸化銅系触媒で、貴金属成分としてP d、P t、R uのうちの少なくともいずれか一種類の元素を20～400ppm含有し、添加物成分としてA l、Z n、S iのうちの少なくともいずれか一種類の金属の酸化物を含有するシクロヘキサノール脱水素触媒。
2. 任意添加成分としてN a、C aのうちの少なくともいずれか一種類の成分を更に含有する請求項1記載のシクロヘキサノール脱水素触媒。
3. 触媒成分を酸化物に換算した場合、銅含有量が20～97%、添加物成分含有量が3～80%、任意添加物成分含有量が0.1～5%である請求項1乃至2記載のシクロヘキサノール脱水素触媒。
4. 請求項1乃至3記載のシクロヘキサノール脱水素触媒の製造法であって、触媒原料として、銅成分と添加物成分としてA l、Z n、S iのうちの少なくともいずれか一種類の金属の水溶性化合物若しくは酸化物ゾルを含む沈殿母液を調製し、アルカリとの中和反応による沈殿生成、水洗、熱処理、成型を行い中間生成物を得、次いで貴金属成分の塩類を含有する水溶液を得られた中間成型物上にスプレー担持することを特徴とするシクロヘキサノール脱水素触媒の製造方法。
5. 任意添加成分としてN a、C aのうちの少なくとも一種類の成分の化合物を、銅成分及び添加成分の沈殿生成、水洗終了後のスラリーに更に添加することを特徴とする請求項4記載のシクロヘキサノール脱水素触媒の製造方法。
6. 任意添加成分としてN a、C aのうちの少なくとも一種類の成分の水溶性化合物を含有する水溶液を中間成型物上に更にスプレー担持することを特徴とする請求項4記載のシクロヘキサノール脱水素触媒の製造方法。
7. 請求項1乃至3記載のシクロヘキサノール脱水素触媒の製造方法であって、触媒原料として、酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅の少なくともいずれか一種類を銅成分として使用し、添加物成分としてA l、Z n、S iのうちの少なくとも

いずれか一種類の金属の化合物を使用し、これらを混練、熱処理、成型を行うか、または混練、成型、熱処理を行い中間成型物を得、次いで貴金属成分の塩類を含有する水溶液を得られた中間成型物上にスプレー担持することを特徴とするシクロヘキサノール脱水素触媒の製造方法。

8. 任意添加成分としてNa、Caのうちの少なくとも一種類の成分の化合物を、混練時に更に添加することを特徴とする請求項7記載のシクロヘキサノール脱水素触媒の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/03223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ B01J23/89, C07C45/29, 49/403		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ B01J21/00-37/36, C07C45/29, 49/403		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L, JOIS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1235870 A (Univ. Nankai), 14 November, 1999 (14.11.99), (Family: none)	1-8
A	RU 978909 A (AS Boko Phys. Organ. Chem.), 07 December, 1982 (07.12.82), (Family: none)	1-8
A	US 5227530 A (Amoco Corp.), 13 July, 1993 (13.07.93), (Family: none)	1-8
A	WO 97008119 A (Korea Research Institute of Chemical Technology), 06 March, 1997 (06.03.97), & EP 857169 A1 & US 6075170 A & KR 169189 B & JP 11-509859 A	1-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 June, 2002 (24.06.02)		Date of mailing of the international search report 09 July, 2002 (09.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03223

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 204046 A2 (Industrial Technology Research Institute), 10 December, 1986 (10.12.86), & US 4670605 A & BR 8602499 A & JP 61-282334 A	1-8

37
38

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/03223	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ¹ B01J23/89, C07C45/29, 49/403			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ¹ B01J21/00-37/36, C07C45/29, 49/403			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1986-2002年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L JOIS			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	CN 1235870 A (UNIV NANKAI) 1999.11.14 (ファミリーなし)	1-8	
A	RU 978909 A (AS BEKO PHYS ORGAN CHEM) 1982.12.07 (ファミリーなし)	1-8	
A	US 5227530 A (Amoco Corporation) 1993.07.13 (ファミリーなし)	1-8	
A	WO 97008119 A (コリア リサーチ インスティテュート オブ ケミカル テクノロジー) 1997.03.06 & EP 857169 A1 & US 6075170 A & KR 169189 B & JP 11-509859 A	1-8	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 24.08.02		国際調査報告の発送日 09.07.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4 3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 篠田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3418	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/03223
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 204046 A2(インダストリアル テクノロジー リサーチ イン スチテュート) 1986.12.10 & US 4670605 A & BR 8602499 A & JP 61-282334 A	1-8

39
40

特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 PF-2989	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP02/03223	国際出願日 (日.月.年) 29.03.02	優先日 (日.月.年) 29.03.01
国際特許分類(IPC) Int.Cl.' B01J23/89, C07C45/29, 49/403		
出願人(氏名又は名称) ズードケミー触媒株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。 ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I ☒ 国際予備審査報告の基礎 II ☐ 優先権 III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV ☐ 発明の単一性の欠如 V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文獻及び説明 VI ☐ ある種の引用文獻 VII ☐ 国際出願の不備 VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 07.10.02	国際予備審査報告を作成した日 09.12.02	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4 3号	特許庁審査官(権限のある職員) 第田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9342

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

40
41

国際予備審査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/03223

1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書類と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書類と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書類と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書類と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

国際予備審査報告		国際出願番号 PCT/J P 02/03223	
V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT 35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明			
1. 見解			
新規性 (N)	請求の範囲	1 - 8	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1 - 8	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 - 8	有
	請求の範囲		無
2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)			
請求の範囲1-8は、新規性、進歩性を有する。 国際調査報告に引用されたいずれの文献にも、酸化銅と、Pd、Pt、Ruである貴金属のうちの少なくともいずれかの種類の元素と、Al、Zn、Siのうちの少なくともいずれか種類の金属の酸化物を含有するシクロヘキサノール脱水素触媒、あるいはこの脱水素触媒を製造することに関して、記載も示唆もされていない。			

PATENT COOPERATION TREATY

(P)

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

HAMADA, Haruo
Wisdom House
4-12, Minami-Aoyama 3-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0062
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 07 June 2002 (07.06.02)	
Applicant's or agent's file reference PF-2989	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP02/03223	International filing date (day/month/year) 29 March 2002 (29.03.02)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 29 March 2001 (29.03.01)
Applicant SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
29 Marc 2001 (29.03.01)	2001-97307	JP	24 May 2002 (24.05.02)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer S. Mandall
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

43
44

特許協力条約に基づく国際出願願書

PF-2989

原本（出願用） - 印刷日時 2002年03月29日 (29. 03. 2002) 金曜日 11時57分34秒

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	PCT 14.03.2002
0-3	(受付印)	9.3.02 受領印
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01. 01. 2002)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の登録記号	PF-2989
1	発明の名称	シクロヘキサノール脱水系触媒及びその製造方法
11	出願人	
11-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
11-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
11-3a	名称	ズードケミー触媒株式会社
11-3b	Name	SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.
11-3c	あて名:	151-0053 日本国 東京都 渋谷区 代々木2丁目1番1号
11-3d	Address:	1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokyo 151-0053 Japan
11-4	国籍 (国名)	日本国 JP
11-5	住所 (国名)	日本国 JP
111-1	その他の出願人又は発明者	
111-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
111-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
111-1-3	氏名 (姓名)	北村 忠邦
111-1-4	Name (LAST, First)	KITAMURA, Tadakuni
111-1-5	あて名:	151-0053 日本国 東京都 渋谷区 代々木2丁目1番1号 ズードケミー触媒株式会社内
111-1-6	Address:	c/o SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC. 1-1, Yoyogi 2-chome, Shibuya-ku, Tokyo 151-0053 Japan
111-1-7	国籍 (国名)	日本国 JP
111-1-8	住所 (国名)	日本国 JP

45

III-1 III-2-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-2-4) III-2-4c III-2-5)	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	菅田 守保 SUGETA, Moriyasu 939-2753 日本国 富山県 婦負郡婦中町 笹倉 6 3 5 番地 ズードケミー触媒株式会社 技術研究所内 c/o TECHNICAL LABORATORY of SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC. 635, Sasakura, Fuchu-machi, Nei-gun, Toyama 939-2753 Japan
III-2-5e	Address:	
III-2-6 III-2-7	国籍 (国名) 住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP
III-3 III-3-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-3-4) III-3-4c III-3-5)	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	奥原 和晴 OKUHARA, Kazuharu 939-2753 日本国 富山県 婦負郡婦中町 笹倉 6 3 5 番地 ズードケミー触媒株式会社 技術研究所内 c/o TECHNICAL LABORATORY of SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC. 635, Sasakura, Fuchu-machi, Nei-gun, Toyama 939-2753 Japan
III-3-5e	Address:	
III-3-6 III-3-7	国籍 (国名) 住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP
IV-1 IV-1-1)a IV-1-1es IV-1-2)a	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	代理人 (agent) 浜田 治雄 HAMADA, Haruo 107-0062 日本国 東京都 港区 南青山 3 丁目 4 番 1 2 号 知恵の館 Wisdom House, 4-12, Minami-Aoyama 3-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0062 Japan
IV-1-2es	Address:	
IV-1-3 IV-1-4 IV-1-5	電話 号 ファクシミリ 号 電子メール	03-3404-5768 03-3404-5748 unipat@nn.ii4u.or.jp

205-
46

Y	国の指定		
Y-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	EP; AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国で ある他の国	
Y-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	BR CN CO KR MX US	
Y-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて 、規則4.9(b)の規定に基づき、 特許協力条約のもとで認められ る他の全ての国の指定を行う。 ただし、Y-6欄に示した国の指 定を除く。出願人は、これらの 追加される指定が確認を条件と していること、並びに優先日から 15月が経過する前にその確認 がなされない指定は、この期間 の経過時に、出願人によって取 り下げられたものとみなされる ことを宣言する。		
Y-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権 主張		
VI-1-1	出願日	2001年03月29日 (29. 03. 2001)	
VI-1-2	出願番号	特願2001-97307	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VI-2	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の 番号のものについては、出願書 類の認証原本を作成し国際事務 局へ送付することを、受理官庁 に対して請求している。	VI-1	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	-	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国 際出願日における出願人の資格 に関する申立て	-	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国 際出願日における出願人の資格 に関する申立て	-	
VIII-4	発明者である旨の申立て (米国 を指定国とする場合)	-	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性 喪失の例外に関する申立て	-	
IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書 (申立てを含む)	4	-
IX-2	明細書	19	-
IX-3	請求の範囲	2	-
IX-4	要約	1	EZABST00. TXT
IX-5	図面	0	-
IX-7	合計	26	

46
47

特許協力条約に基づく国際出願願書

PF-2989

原本（出願用） - 印刷日時 2002年03月29日 (29. 03. 2002) 金曜日 11時57分34秒

	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	✓	-
IX-9	個別の委任状の原本	✓	-
IX-17	PCT-EASYディスク	-	フロッピーディスク
IX-18	その他	特許印紙を貼付した書面	-
IX-19	要約書とともに提示する図の番号		
IX-30	国際出願の使用言語名:	日本語	
I-1	提出者の記名押印		
I-1-1	氏名(姓名)	浜田 治雄	



受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面:	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

47
48

PCT手数料計算用紙(願書付属書)

PF-2989

原本(出願用) - 印刷日時 2002年03月29日 (29. 03. 2002) 金曜日 11時57分34秒

[この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない]

0	受理官庁記入欄			
0-1	国際出願番号			
0-2	受理官庁の日付印			
0-4	様式-PCT/R0/101 (付属書) このPCT手数料計算用紙は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01. 01. 2002)		
0-5	出願人又は代理人の書類記号	PF-2989		
1	出願人	スードケミー触媒株式会社		
11	所定の手数料の計算	金額/枚数	小計 (JPY)	
12-1	送付手数料 T	⇒	18, 000	
12-2-1	調査手数料 S	⇒	72, 000	
12-2-2	国際調査機関	JP		
12-3	国際手数料			
	基本手数料 (最初の30枚まで) b1	47, 800		
12-4	30枚を超える用紙の枚数	0		
12-5	用紙1枚の手数料 c1	1, 100		
12-6	合計の手数料 b2	0		
12-7	b1 + b2 = B	47, 800		
12-8	指定手数料			
	国際出願に含まれる指定国 数	7		
12-9	Number of designation fees payable (maximum 5)	5		
12-10	1指定当たりの手数料 c2	10, 300		
12-11	合計の指定手数料 D	51, 500		
12-12	PCT-EASYによる料金の減 額	-14, 700		
12-13	国際手数料の合計 (B+D-R)	⇒	84, 600	
12-14	優先権証明書請求手数料			
	優先権証明書を請求した数	1		
12-15	1優先権証明書当たり の手数料	1, 400		
12-16	優先権証明書請求手数料の 合計	⇒	1, 400	
12-17	納付するべき手数料の合計 (T+S+I+P)	⇒	176, 000	
12-18	支払方法	特許印紙		

EASYによるチェック結果と出願人による言及

48
49

15-1-1	EASYによるチェック結果 指定国	Green? より多くの指定が可能です。(以下の国が指定からはずされています: AP: (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); EA: (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); OA: (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG); AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BY, BZ, CA, CH, LI, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW) 確認してください。
15-2-1	EASYによるチェック結果 氏名(名称)	Green? 出願人 1: 電話番号が記入されていません。
		Green? 出願人 1: ファクシミリ番号が記入されていません。
15-3-1	EASYによるチェック結果 内訳	Green? 国際出願に図面が含まれていませんが、よろしいですか?
15-4-1	EASYによるチェック結果 受理官庁/国際事務局記入欄	Green? この願書を作成したPCT-EASYは英語版ないし西欧言語版以外のWindows上で動作しています。ASCII文字以外の文字について、願書と電子データを注意して比較してください。

~~56~~
56

PF-3232/CO

Specification

Catalyst For Dehydrogenation Of Cyclohexanol 5 And Method For Preparation Thereof

Technical Field:

This invention relates to a catalyst for preparing cyclohexanone through dehydrogenation of cyclohexanol at a low temperature of 220 °C to
10 260 °C and a method for preparing the catalyst.

Background of the Art

Usually, cyclohexanone is industrially produced by a method of dehydrogenating cyclohexanol, including a method of dehydrogenation at a
15 low temperature of 220 °C to 260 °C and a method of dehydrogenation at a high temperature of 350 °C to 450 °C. For dehydrogenation of cyclohexanol at the low temperature, usually a copper oxide based catalyst is used. The previously known catalyst mainly composes copper oxide, to which metals such as Zn, Cr, Fe, Ni, alkali metals, alkaline earth metals,
20 and thermally stable metal oxides such as Al, Si, Ti are added.

Further, the copper oxide based catalysts added with noble metals can be disclosed in less number of patents. For example, Pd-added catalyst is disclosed in US 5227530 and SU 891145. Ru-added catalyst is disclosed in SU 978909.

PF-3232/CO

The catalyst disclosed in US 5227530 contains Cu, Al, Cr and B as the essential components. This catalyst is prepared as follows. A catalyst precursor, comprising the foregoing four components, is subjected to a high temperature heat treatment at 600 °C to 1500 °C, thereby to
5 prepare a structure which shows a unique X-ray diffraction. Subsequently, 0.05 to 50% of Pd or K may optionally be added thereto. The catalyst disclosed in SU 891145 is prepared by adding an alkali sodium hypophosphite solution to a mixed aqueous solution containing chlorides of Cu, Co and Pd to form a precipitate of phosphates, wherein Cu and Co in
10 the final product of catalyst are present in the form of phosphates.

Further, the catalyst disclosed in SU 978909 contains Cu and Zn as main components and is added with Ru and BaO as promoters. An amount of these mixtures is 0.3 to 10 wt-%, and a mixing ratio of BaO to Ru is 2 : 1 (weight ratio), so that the catalyst contains Ru as the noble metal
15 in the range of 0.1 to 3.3%.

In case that cyclohexanone is industrially produced by dehydrogenation of cyclohexanol, the reaction is usually carried out with keeping a conversion rate of cyclohexanol at a practically available level. Accordingly, in response to decrease of the catalyst activity, it is necessary
20 to increase the reaction temperature in order to maintain the level of the conversion rate. As a result, there is no further choice to that a metal oxide based catalyst with a low thermal stability must be employed at an undesired temperature, thereby affecting the life-time of the catalyst and making it difficult to keep the stability in use of the catalyst.

PF-3232/CO

The above-described operations for increasing the reaction temperature are essential and inevitable so far as the catalyst activity varies with time. However, if any highly active catalyst showing a much higher conversion rate than the practically available level could be developed, then
5 a temperature of starting the operations may be set low, allowing for usage of the catalyst under milder temperature conditions and avoiding reduction of the performance due to the effect of heat load. In addition, the use of the highly active catalyst takes a long time period to achieve the necessary temperature increase, because of a large conversion rate decreasing range
10 acceptable to the deterioration of activity with time which necessarily occurs in use. As a result, the highly active catalyst allows the stable use for a long time period and the extended catalyst life-time. Accordingly, a development of a highly active catalyst was desired.

15 **Summary of The Invention**

The inventors have diligently investigated and found that addition of noble metals by a small amount to copper oxide as a main component results in a significant improvement in performance of the catalyst, especially excellency thereof may be obtained by addition of Pd,
20 Pt and Ru. Further studies in details have completed the present invention.

By the way, only high activity is not enough to practicable properties needed for the industrial catalyst. But a high selectivity for increasing the yield of the intended product, or a sufficiently high

PF-3232/CO

mechanical strength for enduring a long time use without pulverization by handling the catalyst are also needed therefor. Those properties are not realizable by combining copper oxide with the noble metals only, and such catalyst is industrially unavailable. Therefore, the inventors have further
5 investigated on further addition of each of a variety of additive components in order to provide the practically available properties and improve the performance of the catalyst.

As a result of the investigation, the invention for a catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol was made. The catalyst is a copper
10 oxide based catalyst including copper oxide and a noble metal as essential components, wherein the catalyst contains 20 to 400 ppm of at least any one element selected from Pd, Pt and Ru as the noble metal component, and also at least any one oxide of a metal selected from Al, Zn and Si as an additive component for substantially improving the practical catalytic
15 properties as well as optionally contains at least any one selected from Na and Ca as an optional additive component for further improving the practicability. It should be noted that the additive component may be added alone, while the optional additive component should be added in combination with the additive component.

20 The method of preparation of the above is characterized in that a precipitating mother liquor is utilized, which contains a water-soluble compound or an oxide-sol of a copper component as a catalytic component at least one metal selected from Al, Zn and Si as an additive component, so as to form a precipitate through a neutralization reaction with an alkali and

PF-3232/CO

then wash it with water, before a hydroxide of at least one component selected from Na and Ca or a water-soluble compound thereof is further added as the optional additive component, followed by sequential processes of filtration, heat treatment and forming, thereby to provide an intermediate
5 formed product. Alternately, the precipitating mother liquor of the copper component and the additive component is subjected to a neutralizing reaction to form a precipitate, followed by sequential processes for washing with water, filtration, heat treatment and forming, thereby to obtain a formed product before the formed product is further supported with a
10 solution sprayed thereon, wherein the solution includes the water-soluble compound selected from nitrates, sulfates, chlorides and carbonates of at least one component of Na and Ca, thereby to obtain an intermediate formed product, and then the resulting intermediate formed product is further supported with an aqueous solution containing salts of the noble
15 metal component, which is sprayed thereon.

A further method of preparation of the foregoing catalyst is characterized in that at least one copper component selected from copper oxide, copper hydroxide and basic copper carbonate is utilized as the catalytic component, while a compound of at least one metal selected from
20 Al, Zn and Si is utilized as the additive component, and optionally, a further compound of at least one component selected from Na and Ca is used as the optional addition component. Those are subjected to either sequential processes of kneading, thermal treatment, and forming or other sequential processes of kneading, forming, and thermal treatment, thereby

to obtain an intermediate formed product and then the resulting intermediate formed product is supported by an aqueous solution of salts of the noble metal component, which is sprayed thereon.

5 Best Modes For Practice Of The Invention

In case of converting each component into its oxide in percentage, the catalyst of the present invention includes 20% - 97% of copper oxide as an essential component, and 20ppm - 400ppm (0.002% to 0.04%) of the noble metal, 3% - 80% of an additive component added to the catalyst for providing the practical properties, and 0.1% - 5% of an optional additive component optionally added to the catalyst in combination with the additive component.

If the content of the copper oxide is lower than 20%, then the catalytic activity is not enough. If the content of the copper oxide is higher than 97%, then a mechanical strength or a thermal resistance or a thermal stability is reduced to cause a practical problem. If the content of the noble metal is less than 20 ppm, then an activity-improving-effect is insufficient. If the content of the noble metal is more than 400 ppm, then the adding effect is saturated, so that a further increase in the amount of the additive causes not only a decrease in the activity-improving-effect but also another decrease in selectivity, which is a significantly negative effect. If the contents of the additive component and the optional additive component are out a range of 3 to 80% and another range of 0.1 to 5% respectively, then the catalyst becomes problematical for use in terms of the

PF-3232/CO

properties as the industrial catalyst, especially any of the mechanical strength, the thermal resistance or stability and the selectivity.

Further, the catalyst of the present invention may be prepared by a combination of a co-precipitation process with a spray process, wherein
5 the copper component and the additive component are reacted with alkali in the co-presence of a water-soluble compound or an oxide-sol, thereby to obtain a precipitate, and further either a hydroxide or a water-soluble compound of an optional additive component is added thereto, before a noble metal component is sprayed thereon. Alternatively, the catalyst may
10 also be prepared by another combination of a kneading process with a spray process, wherein all of the compounds except for the noble metal are subjected to the kneading process, the heat treatment and the forming process or alternatively subjected to the kneading process, the forming process and the heat treatment, thereby to obtain an intermediate product as
15 formed, and subsequently the noble metal component is sprayed thereon. Source materials adjusted with each of the methods are selected.

In case that the catalyst is prepared through the co-precipitation operation, any water-soluble copper components are available. Notwithstanding, sulfate, nitrate and chloride and the like are economically
20 preferred. In other case that the catalyst is prepared through the kneading operation, it is necessary that the copper compound is free of any catalytic poison. Practically, basic copper carbonate, copper hydroxide, and copper oxide and the like are preferred.

Since the noble metal component is added by the spray process,

it is necessary that the component is water-soluble. Palladium chloride, sodium palladium chloride, palladium nitrate, palladium sulfate, tetrachloro palladium salts, dichloroaminepalladium, and dinitro-polyaminepalladium are preferred for the palladium ingredient. Platinum chloride, platinum
5 nitrate, and dinitrodiamineplatinum and the like are preferred for the platinum ingredient. Ruthenium chloride and ruthenium nitrate are preferred for the ruthenium ingredient.

In case that the catalyst is prepared through the co-precipitation operation, the water-soluble compound or the oxide-sol is used as a source
10 material for the additive component. It is practically preferable that this water-soluble compound is selected from nitrate, sulfate and chloride of at least one metal selected from Al, Zn and Si. The hydroxide or the water-soluble compound may be used as a source material for the optional additive component. It is practically preferable that these compounds is
15 hydroxide, carbonate, nitrate, sulfate or chloride of at least one component selected from Na and Ca. A precipitate of the copper component and the additive component is formed, followed by washing and addition onto a slurry of the precipitate, or by spraying the same before the spray of the noble metal component or by spraying the same together with the noble
20 metal component.

In case that the catalyst is prepared by the kneading operation, it is preferable that source materials of the additive component and the optional additive component are compounds free of any catalytic poisons. It is practically preferable that the additive component is carbonate,

~~57~~
58
-

PF-3232/CO

hydroxide or oxide of at least one metal selected from Al, Zn and Si. It is also preferable that the optional additive component is carbonate, hydroxide or oxide of at least one element selected from Na and Ca.

In case that the catalyst is prepared through the co-precipitation
5 operation, a precipitating mother liquor containing a dissolved water-soluble compound of the copper component and the additive component is prepared. If the oxide-sol is used as the additive component, another precipitating mother liquor containing a suspended oxide-sol is prepared. A precipitate is then formed by a neutralization reaction with alkali,
10 followed by washing, addition of an optional additive component, drying and calcination processes, then extrude or tablet to obtain an intermediate product as formed. Alternatively, the precipitate is washed with water, dried, calcined and formed before an aqueous solution containing the optional additive component is sprayed thereto prior to the calcination
15 process, thereby to obtain an intermediate product as formed. Further, a solution of the noble metal component is then sprayed on the obtained intermediate product as formed, followed by the calcination process to obtain a final product of the catalyst.

In case that the catalyst is prepared through the kneading
20 operation, a water is added to compounds as source materials other than the noble metal component for kneading the same, followed by drying, and calcination processes prior to the forming process. In case of forming into extrusions, after the kneading process, the forming process may be taken place, followed by the drying and calcination processes. An aqueous

PF-3232/CO

solution of the noble metal compound, which has already been prepared, is sprayed onto the obtained intermediate product as formed prior to the calcination process to obtain a final product of the catalyst.

5 A heat treatment in the process for preparing the catalyst is carried out in order to provide a mechanical stability to the formed catalyst. A calcination temperature of the heat treatment is preferably in the range of 300 °C to 500 °C. If the calcination temperature is less than 300 °C, then the mechanical strength in use for the reaction is not sufficient. If the calcination temperature is higher than 500 °C, then a crystal growth of the
10 copper oxide is caused, thereby making it difficult to obtain a catalyst exhibiting high performance. Accordingly, the catalyst of the present invention is significantly different from the noble-metal-containing-catalyst calcined at 600 °C to 1500 °C, which is disclosed in US Patent 5,227,530. Calcination at such high temperature causes the catalyst of the present
15 invention to lose its superior activity.

It is important for the catalysts of the present invention that the content of the noble metal component to be added to the catalyst is 20 to 400 ppm (0.002 to 0.04 %). If the content of the noble metal is 0.05 to 50% or 0.1 to 3.3% as disclosed in US Patent 5227530 and SU Patent
20 978909, then the catalytic selectivity is reduced so as not available practically. Accordingly, the catalyst of the present invention is substantially different from the known catalysts, and thus is not readily presumable from the foregoing knowledge.

Still another noble metal based catalyst is disclosed in SU Patent

JP
60
—

PF-3232/CO

891145. Since a mixed solution of alkali hypophosphite with potassium hydroxide is used as a precipitating agent, the catalytic component is precipitated and present in the form of phosphates in the catalyst. This known catalyst is different from the catalyst of the present invention,
5 wherein the catalytic component is present in the form of oxide. Further, the content of the noble metal in this known catalyst is high, for example, 0.1 to 3.3%, in the light of which the known catalyst is significantly different from the catalyst of the present invention.

10 **Examples**

The present invention will be described in detail with reference to examples. Performance of the catalyst of the present invention was confirmed by reduction of the catalyst with hydrogen and subsequent dehydrogenation reaction of cyclohexanol. Conditions for catalyst
15 reduction and examination, and methods for calculations of activity and selectivity as the catalyst performance are as follows:

1. Conditions for the catalyst reduction and tests

Amount of the catalyst		5 ml
20	Conditions for reduction	
	Gas flow rate	1.6 L/min
	Temperature	200 °C
	Time	17 hr.
	Gas composition	hydrogen 2 % and nitrogen 98 %

~~60~~

61

PF-3232/CO

Amount of the catalyst 5 ml

Conditions for the test

LHSV 5 hr.⁻¹

Pressure normal pressure

5 Reaction temperatures 220 °C, 240 °C and 260 °C

Reaction time 30 hr.

Composition of source materials

Cyclohexanol 98 %

Water 2 %

10

2. Method of calculation of the activity and the selectivity

The activity and the selectivity as the catalyst performance were calculated as follows:

15 **Activity:** Respective contents of cyclohexanol in the reactants and in the products at each of the reaction temperatures were determined by a gas chromatography. Conversion rates were obtained based on the following equation, and the obtained conversion rates were then averaged to determine the catalyst performance:

20
$$\text{Conversion Rate (\%)} = (A - B) / (A) \times 100$$

Selectivity: Respective contents of cyclohexanol in the reactant and the product as well as a content of cyclohexanone in the product were determined by the gas chromatography. The selectivity was determined

PF-3232/CO

according to the following equation to show a relationship between the selectivity and the conversion rate in the drawing. A selectivity rate at the cyclohexanol conversion rate of 50% was found by interpolation, thereby to define the selectivity.

$$5 \quad \text{Selectivity (\%)} = (C) / (A - B) \times 100$$

wherein A: concentration of cyclohexanol in the reactant (%)

B: concentration of cyclohexanol in the product (%)

C: concentration of cyclohexanone in the product (%)

10 Example-1

0.95 kg of copper sulfate and 2.31 kg of zinc sulfate were weighed and 10 L of a pure water was added with agitation/dissolution to form a solution A. Separately, 1.27 kg of sodium carbonate was weighed and 10 L of the pure water was added and dissolved to prepare a solution B.

15 The solution B was slowly dropped for 100 minutes into the solution A, which had already been intensively agitated, thereby to form a precipitate. A slurry of the precipitate was filtered and calcined in the air at 350 °C for 2 hours. The calcined product was then washed with water and dried at 110 °C for 20 hours. Subsequently, the dried product was granulated and
20 formed into tablets.

100g of the obtained tablets were transferred into a beaker. The beaker was placed on a rotary spraying device in order to rotate the beaker, so that 10 ml of an aqueous solution containing 0.1 % of palladium nitrate was sprayed onto the tablets. After the spraying, a calcination process

62
63

PF-3232/CO

was taken place in the air at 350 °C for 2 hours, thereby to obtain a catalyst of Example-1. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

5 Example-2

A catalyst of Example-2 was prepared in the same processes as Example-1, except that the amounts of copper sulfate and zinc sulfate were 1.58 kg and 1.60 kg respectively. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-
10 2, respectively.

Example-3

A catalyst of Example-3 was prepared in the same processes as Example-1, except that the amounts of copper sulfate and zinc sulfate were
15 2.53 kg and 0.53 kg respectively. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Comparative Example-1

20 A catalyst of Comparative Example-1 was prepared in the same process as Example-1, except that the process for spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate onto the tablets and the subsequent thermal treatment at 350 °C were not carried out. Components and compositions of this catalyst and the performance test

~~63~~
64
—

PF-3232/CO

results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Example-4

0.95 kg of copper sulfate, 2.31 kg of zinc sulfate and 0.31 kg of
5 aluminum sulfate were weighed and added with 10 L of a pure water for
agitation thereof, thereby to obtain a dissolved solution A. Separately
from this solution, 1.58 kg of sodium carbonate was weighed and added
with 10 L of another pure water for agitation thereof, thereby to obtain
another dissolved solution B. The solution B was gradually dropped into
10 the solution A as intensively agitated, thereby to form a precipitate. A
precipitated slurry was filtered and calcined in the air at 350 °C for 2 hours,
followed by washing the calcined product with water and subsequently
drying the same at 110 °C for 20 hours. The dried product was then
granulated and made into tablets.

15 100g of the obtained tablets was transferred into a beaker, which
is then placed on a rotary spraying device, so as to rotate the beaker and to
spray 6 ml of an aqueous solution containing 4.8% of sodium carbonate
onto the tablets, followed by calcining the same in the air at 150 °C for 20
hours. Further, 100 g of these tablets was transferred again to a beaker,
20 which is then placed on the rotary spraying device in order to rotate the
beaker. 10 ml of an aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate
was sprayed onto the tablets. After spraying, the product was calcined in
the air at 350 °C for 2 hours, thereby to obtain a catalyst of Example-4.
Components and compositions of this catalyst and the performance test

PF-3232/CO

results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Example-5

The same processes were taken place as in Example-4 to prepare
5 a catalyst of Example-5, except that 10 ml of an aqueous solution
containing 0.2% of palladium nitrate was sprayed, instead of spraying 10
ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate in
Example-4. Components and compositions of this catalyst and the
performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

10

Example-6

The same processes were taken place as in Example-4 to prepare
a catalyst of Example-6, except that 10 ml of an aqueous solution
containing 0.4% of palladium nitrate was sprayed, instead of spraying 10
15 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate in
Example-4. Components and compositions of this catalyst and the
performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Comparative Example-2

20 The same processes were taken place as in Example-4 to prepare
a catalyst of Comparative Example-2, except that the processes for
spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium
nitrate onto tablets and subsequent calcination at 350 °C in Example-4 were
not carried out. Components and compositions of this catalyst and the

performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Comparative Example-3

The same processes were taken place as in Example-4 to prepare
5 a catalyst of Comparative Example-3, except that 10 ml of an aqueous
solution containing 0.5% of palladium nitrate was sprayed, instead of
spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium
nitrate in Example-4. Components and compositions of this catalyst and
the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2,
10 respectively.

Example-7

0.98 kg of basic copper carbonate, 0.28 kg of silica-sol and 0.035
kg of calcium carbonate were weighed and added with 200 ml of a pure
15 water and further agitated well, followed by calcining the same at 600 °C
for 3 hours and making the same into tablets. Further, 100 g of these
tablets were put into a beaker, which is placed on the rotary spraying device
to rotate the beaker, and the tablets were sprayed with 10 ml of an aqueous
solution containing 0.1% of palladium nitrate. After spraying, the tablets
20 were calcined in the air at 350 °C for 4 hours, thereby to prepare a catalyst
of Example-7. Components and compositions of this catalyst and the
performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Comparative Example-4

66
67

PF-3232/CO

The same processes were taken place as in Example-7 to prepare a catalyst of Comparative Example-4, except that the processes for spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate onto the tablets and subsequent calcination at 350 °C in Example-7 were not carried out. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Example-8

2.20 kg of copper sulfate, 0.65 kg of zinc sulfate, 0.26 kg of aluminum sulfate and 0.1 kg of a 20%-silica-colloid solution were weighed, and added with 10 L of a pure water, and further agitated for dissolution thereof so as to obtain a solution A, wherein silica-colloids are dispersed in the aqueous solution of salts. Separately from this solution, 1.58 kg of sodium carbonate was weighed and added with 10 L of another pure water for dissolution thereof, thereby to obtain a solution B. The solution B was gradually dropped with taking 100 minutes into the solution A as intensively agitated, thereby to obtain a precipitate. The precipitate slurry was filtered and calcined in the air at 350 °C for 2 hours, followed by washing the calcined product with water and drying the same at 110 °C for 20 hours. The dried product was then granulated and formed into tablets.

100 g of the obtained tablets were transferred into a beaker which is then placed onto a rotary spraying device so as to rotate the beaker. 10 ml of an aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate was

~~67~~
68

PF-3232/CO

sprayed onto the tablets. After spraying, the tablets were calcined in the air at 350 °C for 2 hours, to obtain a catalyst of Example-8. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

5

Example-9

The same processes were taken place as in Example-8 to prepare a catalyst of Example-9, except that 10 ml of an aqueous solution containing 0.1% of platinum nitrate was sprayed, instead of spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate in Example-8. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Comparative Example-5

15 The same processes were taken place as in Example-8 to prepare a catalyst of Comparative Example-5, except that the processes for spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate onto the tablets and subsequent calcination at 350 °C in Example-8 were not carried out. Components and compositions of this catalyst and 20 the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Example-10

1.01 kg of copper sulfate was weighed and added with 3.7 L of a

68

69

PF-3232/CO

pure water and dissolved to prepare a solution A. Separately from this solution, 0.410 kg of sodium carbonate and 0.244 kg of a water-glass containing 29% of silicon oxide were weighed and added with 10 L of a pure water, followed by agitation and dissolution thereof, thereby to
5 prepare a solution B. The solution A was gradually dropped with taking 120 minutes into the solution B as intensively agitated, thereby to obtain a precipitate followed by a continuous additional agitation thereof for 60 minutes, thereby to age the precipitate. The precipitate was washed with water and then added with 0.014 kg of calcium hydroxide, and further
10 filtered and calcined in the air at 350 °C for 2 hours. The resulting calcined product was granulated and formed into tablets.

100 g of the obtained tablets were transferred into a beaker which is then placed on a rotary spraying device, in order to rotate the beaker. 10 ml of an aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate was
15 sprayed onto the tablets. After spraying, the product was calcined in the air at 350 °C for 2 hours, thereby to obtain a catalyst of Example-10. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

20 Example-11

The same processes were taken place as in Example-10 to prepare a catalyst of Example-11, except that 10 ml of an aqueous solution containing 0.1% of ruthenium nitrate was sprayed, instead of spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate in

59
70

PF-3232/CO

Example-10. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Example-12

5 The same processes were taken place as in Example-10 to prepare a catalyst of Example-12, except that 10 ml of an aqueous solution containing 0.05% of ruthenium nitrate was sprayed, instead of spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate in Example-10. Components and compositions of this catalyst and the
10 performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Comparative Example-6

 The same processes were taken place as in Example-10 to prepare a catalyst of Comparative Example-6, except that the processes for
15 spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of palladium nitrate onto the tablets and subsequent calcination at 350 °C in Example-10 were not carried out. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

20

Example-13

 2.20 kg of copper sulfate was weighed and added with 7.4 L of a pure water, followed by agitation and dissolution thereof, thereby to form a solution A. Separately from this solution, 0.466 kg of sodium carbonate

70
21

PF-3232/CO

and 0.127 kg of a water-glass containing 29% of silicon oxide were weighed and added with 10 L of another pure water for agitation and dissolution thereof, thereby to prepare a solution B. The solution A was gradually dropped with taking 120 minutes into the solution B as
5 intensively agitated, thereby to produce a precipitate. Further, an additional continuous agitation thereof was taken place for 60 minutes, thereby to age the precipitate. The precipitate was washed with water, followed by filtering the precipitate slurry and calcining the same in the air at 350 °C for 2 hours. The resulting calcined product was granulated and
10 formed into tablets.

100g of the obtained tablets were transferred into a beaker which is then placed on a rotary spraying device for rotating the beaker, and 5 ml of an aqueous solution containing 0.1% of ruthenium nitrate was sprayed onto the tablets. After spraying, the product was calcined in the air at
15 350 °C for 2 hours, thereby to obtain a catalyst of Example-13. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Example-14

20 The same processes were taken place as in Example-13 to prepare a catalyst of Comparative Example-14, except that 0.076 kg of the water-glass containing 29% of silicon oxide was added, instead of 0.127 kg thereof in Example-13, thereby to prepare a precipitate followed by washing the same with water, and then 0.025 kg of calcium hydroxide was

24
72

PF-3232/CO

further added thereto, and a precipitate slurry was filtered, calcined and formed and further added with 3 ml of an aqueous solution containing 0.1% of ruthenium nitrate, instead of 5 ml of the aqueous solution containing 0.1% of ruthenium nitrate. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Comparative Example-7

The same processes were taken place as in Example-13 to prepare a catalyst of Comparative Example-7, except that the processes for spraying 10 ml of the aqueous solution containing 0.1% of ruthenium nitrate onto the tablets and subsequent calcination at 350 °C in Example-13 were not carried out. Components and compositions of this catalyst and the performance test results are as shown in Table-1 and Table-2, respectively.

Table-1

Components and Compositions of Catalysts

	CuO (%)	noble metal (ppm)			Additive component (%)			optional addition component (%)	
		Pd	Pt	Ru	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
Ex.-1	32	100			68				
comp.-1	32	0			68				
Ex.-2	53	100			47				
Ex.-3	84	100			16				
Ex.-4	30	100			65	4.7		0.3	

72
73

PF-3232/CO

Ex.-5	30	200			65	4.7		0.3	
Ex.-6	30	400			65	4.7		0.3	
comp.-2	30	0			65	4.7		0.3	
comp.-3	30	1000			65	4.7		0.3	
Ex.-7	71	100					29		
comp.-4	71	0					29		
Ex.-8	75	100	0		19	4.0	2.0		
Ex.-9	75	0	100		19	4.0	2.0		
comp.-5	75	0	0		19	4.0	2.0		
Ex.-10	80	100		0			18		2.0
Ex.-11	80	0		100			18		2.0
Ex.-12	80	0		50			18		2.0
comp.-6	80	0		0			18		2.0
Ex.-13	95			50			5.0		0
Ex.-14	95			30			3.0		2.0
comp.-7	95			0			5.0		0

Table-2

Catalyst Performance for Dehydrogenation of Cyclohexanol

	Test Results of Performance	
	Conversion Rate (%)	Selectivity (%)
Ex.-1	55.2	99.5
comp.-1	49.5	98.2
Ex.-2	57.6	99.4
Ex.-3	59.7	99.6
Ex.-4	54.3	99.5
Ex.-5	56.0	99.6
Ex.-6	57.8	99.3
comp.-2	48.4	98.3
comp.-3	57.1	96.8
Ex.-7	56.9	99.8
comp.-4	50.0	98.8
Ex.-8	59.5	99.1
Ex.-9	58.2	99.4
comp.-5	51.7	98.7
Ex.-10	59.8	99.6
Ex.-11	58.3	99.8
Ex.-12	55.0	99.7

23
74

PF-3232/CO

comp.-6	52.4	98.6
Ex.-13	58.8	99.7
Ex.-14	57.1	99.8
comp.-7	53.9	99.2

Note) Conversion Rate: Averaged value of respective conversion rates at respective reaction temperatures (220 °C, 240 °C and 260 °C)

Selectivity: Selectivity at 50% conversion rate

5 Industrial Applicability

As described above, it was confirmed that the catalyst of the present invention has an extremely high activity and an extremely high selectivity for allowing a production of cyclohexanone at a high yield, and the performance of this catalyst is remarkably excellent as compared to the conventional catalysts.

The catalyst of the present invention has very high performance, and ensures, in the practical use, the more practical conversion rate of cyclohexanol at a lower reaction temperature than that of the conventional catalysts. Besides, the catalyst of the present invention allows for use under the lower thermal-load condition than that of the conventional catalysts, and for improvement in the practical properties of the catalyst, thereby to obtain the stability of the performance for a long time period.

24
75

PF-3232/CO

Claims:

1. A catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol, said catalyst being a copper oxide based catalyst which includes essential components of copper oxide and a noble metal, wherein said catalyst contains 20 to 400 ppm of at least any one element selected from Pd, Pt and Ru as a component of said noble metal, and an oxide of at least one metal selected from Al, Zn and Si as an additive component.
2. The catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol as claimed in claim 1, further containing at least one of Na and Ca as an optional additive component.
3. The catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol as claimed in claim 1 or 2, wherein, based on conversion of catalyst component into oxide, a content of Cu is 20 to 97%, a content of said additive component is 3 to 80%, and a content of the optional additive component is 0.1 to 5%.
4. A method of preparing a catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein said method comprises the steps of : preparing a precipitating mother liquor which contains a copper component and either a water-soluble compound or an oxide-sol of at least one metal selected from Al, Zn and Si as an additive component; producing a precipitate through a neutralization reaction with

alkali ; subjecting the precipitate with washing, heat treatment, and forming, thereby to obtain an intermediate product; and subsequently spraying a solution, which contains salts of said noble metal component, onto said intermediate product as obtained, so that said solution as sprayed is supported on said intermediate product.

5. The method of preparing the catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol as claimed in claim 4, wherein a compound of at least one component selected from Na and Ca is further added as said optional additive component to a slurry which has been prepared by having produced said precipitation from said copper component and said additive component and having completed said washing process.

6. The method of preparing the catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol as claimed in claim 4, wherein a solution containing a water-soluble compound of at least one component selected from Na and Ca as an optional additive component is further sprayed and supported on said intermediate product.

7. A method of preparing the catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein at least one component selected from copper oxide, copper hydroxide and basic copper carbonate is used as a copper component, and a compound of at least one metal selected from Al, Zn and Si is used as an additive component, and

116
72

PF-3232/CO

they are subjected to either sequential processes of kneading, heat treatment and forming or other sequential processes of kneading, forming and heat treatment, thereby to obtain an intermediate product as formed and subsequently an aqueous solution containing salts of a noble metal
5 component is sprayed and supported onto said intermediate product as formed.

8. The method of preparing the catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol as claimed in claim 7, wherein a compound of at least one
10 component selected from Na and Ca is further added as an optional additive component during said kneading process.

PF-3232/CO

Abstract

A copper oxide based catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol, which is a copper oxide-zinc oxide based catalyst or a
5 copper oxide-silicon oxide based catalyst further comprising one of palladium, platinum and ruthenium in a very small amount; and a method for preparing the copper oxide based catalyst which comprises combining the co-precipitation method or the kneading method and the spray method. The copper oxide based catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol
10 exhibits high activity and high selectivity, and thus may be used for producing cyclohexanone at a reduced reaction temperature and/or with an enhanced yield, as compared to a conventional catalyst.

ESPECIFICACIÓN

CATALIZADOR PARA LA DESHIDROGENACION DEL CICLOHEXANOL Y MÉTODO PARA PREPARACION DEL MISMO.

Campo técnico

Esta invención se relaciona con un catalizador para preparar la ciclohexanona por medio de la deshidrogenación del ciclohexanol a una baja temperatura de 220°C a 260°C y un método para preparar el catalizador.

Antecedentes de la invención

Usualmente, el ciclohexano es producido industrialmente por un método de deshidrogenación del ciclohexanol, incluyendo un método de deshidrogenación a una baja temperatura de 220°C a 260°C y un método de deshidrogenación a una temperatura alta entre 359°C a 450°C. Para la deshidrogenación del ciclohexanol a una temperatura baja, usualmente se usa un catalizador con base en óxido de cobre. El catalizador conocido previamente se compone principalmente de óxido de cobre,

a los cuales metales tales como Zn, Cr, Fe, Ni, metales alcali, metales de tierras alcalinas, y óxidos de metal térmicamente estable tales como Al, Si, Ti son agregados.

Adicionalmente, los catalizadores con base en óxido de cobre agregados con metales nobles pueden ser descritos en un menos número de patentes. Por ejemplo, el catalizador al que se le ha agregado Pd se describe en la patente estadounidense US 5227530 y la SU 891145. El catalizador agregado con Ru que se describe en la SU 978909.

El catalizador descrito en la US 5227530 contiene Cu, Al, Cr, y B como componentes esenciales. Este catalizador está preparado como sigue. Un precursor de catalizador, que comprende los anteriores cuatro componentes, se somete a un tratamiento térmico a alta temperatura entre 600°C a 1500°C, preparando así una estructura que muestra una difracción de rayos X única. Subsecuentemente, se puede agregar a ella 0,05 a 50% de Pd o K. El catalizador descrito en la Su 891145 se ha preparado agregando una solución de hipofosfito de sodio alcali a una solución acuosa mezclada que contiene cloruros de Cu, Co y Pd para formar un precipitado de

fosfatos, en donde el Cu y el Co en el producto final del catalizador están presentes en la forma de fosfatos.

Adicionalmente, el catalizador descrito en la SU 978909 contiene Cu y Zn como componentes principales y se le agrega con Ru y BaO como promotores. Una cantidad de estas mezclas es 0,3 a 10% en peso, y una proporción de mezclado de BaO a Ru es de 2:1 (proporción en peso), de modo que el catalizador contiene Ru como el metal noble en un rango entre 0,1 a 3,3%.

En el caso en que la ciclohexanona se ha producido industrialmente por la deshidrogenación del ciclohexanol, la reacción es usualmente llevada a cabo con el mantenimiento de una velocidad de conversión del ciclohexanol a un nivel disponible prácticamente. De acuerdo con lo anterior, en respuesta a la disminución de la actividad catalizadora, es necesario incrementar la temperatura de la reacción para poder mantener el nivel de velocidad de conversión. Como resultado, no hay una escogencia adicional de un catalizador con base en óxido de metal con una estabilidad térmica baja debe ser empleado a una temperatura no deseada, afectando por lo

tanto el tiempo de vida del catalizador y haciendo difícil mantener la estabilidad en uso del catalizador.

Las operaciones anteriormente descritas para incrementar la temperatura de reacción son esenciales e inevitable de modo que la actividad del catalizador varía con el tiempo. Sin embargo, si cualquier catalizador altamente activo muestra una velocidad de conversión mucho más alta que el nivel disponible prácticamente podría ser desarrollada, entonces una temperatura de partida de las operaciones debe establecerse baja, permitiendo el uso del catalizador bajo condiciones de temperatura más suaves y evitando la reducción del comportamiento debido a los efectos de la carga de calor. Adicionalmente, el uso del catalizador altamente activo lleva un periodo de tiempo largo para lograr el incremento en temperatura necesario, debido a un rango de disminución de la temperatura de conversión grande aceptable a la deterioración de la actividad con el tiempo lo que necesariamente ocurre durante el uso. Como resultado, el catalizador altamente activo permite el uso estable durante un periodo de tiempo largo y un tiempo de vida del catalizador extendido. De acuerdo a lo anterior,

un desarrollo de un catalizador altamente activo es muy deseado.

Resumen de la Invención

El inventor ha investigado diligentemente y ha encontrado que la adición de metales nobles en una cantidad pequeña al óxido de cobre es como un componente principal resulta en una mejora significativa en el comportamiento del catalizador, especialmente la excelencia del mismo puede ser obtenida agregando Pd, Pt y Ru. Estudios adicionales en detalles han sido completados en la presente invención.

Como vía, solamente la alta actividad no es suficiente para las propiedades practicables necesarias para el catalizador industrial. Pero una alta selectividad para incrementar la producción del producto propuesto, o una resistencia mecánica suficientemente alta para endurecer un largo tiempo el uso sin la pulverización por medio del manejo del catalizador también se requieren. Aquellas propiedades no solo no son realizables combinando Oxido de cobre con los metales nobles solamente, y tal catalizador no está disponible

industrialmente. Por lo tanto, los inventores han investigado adicionalmente sobre la adición adicional de cada una de una variedad de componentes de adición para poder suministrar las propiedades disponibles prácticamente y mejorar el comportamiento del catalizador.

Como un resultado de la investigación, la invención para un catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol fue hecha. El catalizador es un catalizador con base en óxido de cobre que incluye óxido de cobre y un metal noble como componentes esenciales, en donde el catalizador contiene entre 20 a 400 ppm de por lo menos cualquiera de un elemento seleccionado de Pd, Pt y Ru, como componente de metal noble, y también por lo menos cualquiera de un óxido de un metal seleccionado a partir de Al, Zn y Si como un componente de adición para mejorar sustancialmente las propiedades catalíticas prácticas lo mismo que le contiene opcionalmente por lo menos cualquiera uno seleccionado de Na y Ca como componente de adición opcional para un mejoramiento adicional de la practicabilidad. Debe notarse que el componente aditivo puede ser agregado solo, mientras que el componente de

adición opcional debe ser agregado en combinación con el componente de adición.

El método de preparación de lo anterior se caracteriza en que un licor madre de precipitación es utilizado, el cual contiene un compuesto soluble en agua o un óxido-sol de un componente de cobre como un componente catalítico en por lo menos un metal seleccionado entre Al, Zn y Si como un componente de adición, de modo que se forme un precipitado por medio de una reacción de neutralización con un álcali y entonces lavarlo con agua antes que un hidróxido de por lo menos un componente seleccionado de Na y Ca un compuesto soluble en agua del mismo se agregue adicionalmente como un componente de adición opcional, seguido por procesos secuenciales de filtración, tratamiento térmico y formación, suministrando así un producto intermedio formado. Alternativamente, el licor madre precipitación del componente de cobre y el componente de adición es sometido a una reacción de neutralización para formar un precipitado, seguido por procesos secuenciales de lavado con agua, filtración, tratamiento térmico y formación, obteniéndose así un producto formado antes de que el producto formado sea soportado adicionalmente con una

solución rociada en el, en donde la solución incluye un componente soluble en agua seleccionado de nitratos, sulfatos, cloruros y carbonatos de por lo menos un componente de Na y Ca, obteniendo así un producto intermedio formado, y luego el producto formado intermedio resultante es soportado adicionalmente con una solución acuosa que contiene sales del componente de metal noble, el cual es rociado sobre ella.

Un método adicional de preparación del catalizador anterior está caracterizado en que por lo menos un componente de cobre seleccionado a partir de óxido de cobre, hidróxido de cobre y carbonato de cobre básico es utilizado como el componente catalítico, mientras que un compuesto de por lo menos un metal seleccionado de Al, Zn y Si es utilizado como componente de adición, y opcionalmente, un compuesto adicional de por lo menos un componente seleccionado de Na y Ca es usado como un componente de adición opcional. Aquellos son sometidos sea a procesos secuenciales de amasadura, tratamiento térmico y formado u otros procesos secuenciales como amasadura, formado, y tratamiento térmico, obteniéndose así un producto formado intermedio y luego el producto formado intermedio resultante es soportado por una

solución acuosa de sales del componente de metal noble, el cual es rociado sobre ella.

Mejores Modos para Practicar la Invención

En caso de convertir cada componente en su óxido en porcentaje el catalizador de la presente invención incluye 20% a 97% de óxido de cobre como componente esencial, y 20 ppm a 400 ppm (0,002% a 0,04%) del metal noble, 3% a 80% de un componente de adición agregado al catalizador para suministrar propiedades prácticas, y 0,15 a 5% de un componente aditivo opcionalmente agregado al catalizador en combinación con el componente de adición.

Si el contenido de óxido de cobre es inferior a 20%, entonces la actividad catalítica no es suficiente. Si el contenido de óxido de cobre es mayor a 97%, entonces una resistencia mecánica o una resistencia térmica o una estabilidad térmica se reduce para causar un problema práctico. Si el contenido del metal noble es menor a 20% ppm, entonces una actividad de mejora por efecto es insuficiente. Si el contenido del metal noble es más de 400 ppm, entonces el efecto de adición es saturado, de un

incremento adicional en la cantidad de aditivo causa no solamente una disminución en la actividad de mejora por efecto sino también una disminución en la selectividad, que es un efecto significativamente negativo. Si los contenidos del componente de adición y el componente de adición opcional están por fuera de los rangos de 3 a 8°% y al otro rango de 0,1 a 5% respectivamente, entonces el catalizador se vuelve problemático para usarse en términos de las propiedades como catalizador industrial, especialmente cualquiera de la resistencia mecánica, la resistencia térmica o la estabilidad la selectividad.

Adicionalmente, el catalizador de la presente invención puede ser preparado por medio de una combinación de un proceso de co-precipitación con un proceso de rociado, en donde el componente de cobre y el componente de adición se hacen reaccionar con álcali en la co-presencia de un compuesto soluble en agua o un óxido-sol, por lo tanto se obtiene un precipitado, y adicionalmente sea un hidróxido o un compuesto soluble en agua de un componente de adición opcional es agregado a la misma, antes de que un componente de metal noble sea rociado sobre ella. Alternativamente, el catalizador puede también ser preparado por otra combinación de un

proceso de amasadura con un proceso de rociado, en donde todos los componentes excepto el metal noble son sometidos a un proceso de amasadura, tratamiento térmico y el proceso de formado o alternativamente sometidos al proceso de amasadura, el proceso de formado y el tratamiento térmico, obteniéndose así un producto intermedio como formado, y subsecuentemente el componente de metal noble es rociado sobre este. Los materiales fuente ajustados con cada uno de estos métodos son seleccionados.

En caso de que el catalizador sea preparado por medio de la operación de co-precipitación, cualesquier componentes de cobre soluble en agua están disponibles. Sin embargo, el sulfato, nitrato, y cloruro y similares son preferidos por economía. En otro caso en que el catalizador es preparado por medio de la operación de amasadura, es necesario que el compuesto de cobre este libre de cualquier veneno catalítico. Prácticamente, el carbonato de cobre básico, el hidróxido de cobre y el óxido de cobre y similares son los preferidos.

Ya que el componente de metal noble es agregado por el proceso de rociado, es necesario que el componente sea

soluble en agua. El cloruro de paladio, el cloruro de sodio paladio, el nitrato de paladio, el sulfato de paladio, las sales de tetracloro paladio, dicloroaminopaladio, y dinitro-poliaminapaladio son preferidos para el ingrediente de paladio. El cloruro de platino, el nitrato de platino, y dinitrodiaminoplatinum y similares son los preferidos para el ingrediente de platino. El cloruro de rutenio y el nitrato de ruten son los preferidos para el ingrediente de rutenio.

En el caso en que el catalizador es preparado por medio de la operación de co-precipitación, el compuesto soluble en agua o el óxido-sol es usado como un material fuente para el componente de adición. Es prácticamente preferible que este compuesto soluble en agua sea seleccionado de nitrato, sulfato, y cloruro de por lo menos un metal seleccionado entre Al, Zn y Si. El hidróxido o el compuesto soluble en agua pueden ser usados como un material fuente para el compuesto de adición opcional. Es prácticamente preferible que estos compuestos sean hidróxido, carbonato, nitrato, sulfato o cloruro de por lo menos un componente seleccionado de Na Ca. Un precipitado del componente de cobre y el componente de adición es formado, luego por lavado

adición enana suspensión del precipitado, o por rociado del mismo antes de rociar el componente de metal noble o por rociado del mismo junto con el componente de metal noble.

En caso de que el catalizador sea preparado por la operación de amasadura, es preferible que los materiales fuente del componente de adición y el componente de adición opcional sean compuestos libres de cualesquier venenos catalíticos. Es prácticamente preferible que el componente de adición sea carbonato, hidróxido u óxido de por lo menos un metal seleccionado de Al, Zn y Si. Es también preferible que el componente de adición opcional sea carbonato, hidróxido u óxido de por lo menos un elemento seleccionado de Na y Ca.

En caso de que el catalizador sea preparado por medio de la operación de co-precipitación, un licor madre de precipitación que contiene un compuesto soluble en agua disuelto del componente de cobre y el componente de adición sea preparado. Si el óxido-sol es usado como el componente de adición, otro licor madre de precipitación que contiene un óxido-sol suspendido se prepara. Un precipitado es entonces formado por una reacción de

neutralización con álcali, seguido por lavado, la adición de un componente de adición opcional, secado y procesos de calcinación, y luego es extruido o formado en tableta para obtener un producto intermedio tal como se ha formado. Alternativamente, el precipitado es lavado con agua, secado, calcinado y formado antes de que una solución acuosa que contiene el componente de adición opcional sea rociada sobre este antes del proceso de calcinación, obteniéndose así un producto intermedio como formado. Adicionalmente, una solución del componente de metal noble es entonces rociada sobre el producto intermedio obtenido como formado, seguido por el proceso de calcinación para obtener un producto final del catalizador.

En caso de que el catalizador sea preparado por medio de la operación de amasadura, un agua es agregada a los compuestos como materiales fuente diferente que el componente de metal noble para la amasadura del mismo, seguido por secado, y procesos de calcinación antes del proceso de formado. En caso de formar en extrusiones, después del proceso de amasadura, el proceso de formado puede tener lugar, seguido por los procesos de secado y calcinación. Una solución acuosa del compuesto de metal

noble, que ya ha sido preparado, es rociado sobre el producto intermedio obtenido como formado antes del proceso de calcinación para obtener un producto final del catalizador.

Un tratamiento térmico en el proceso para preparar el catalizador es llevado a cabo para poder suministrar una estabilidad mecánica al catalizador formado. Una temperatura de calcinación del tratamiento térmico está preferiblemente en el rango entre 300°C a 500°C. Si la temperatura de calcinación es menor a 300°C, entonces la resistencia mecánica en uso para la reacción no es suficiente. Si la temperatura de calcinación es mayor a 500°C entonces el crecimiento de cristales del óxido de cobre es causado, haciendo así difícil obtener un catalizador que exhiba alto comportamiento. De acuerdo con la anterior, el catalizador de la presente invención es significativamente diferente del catalizador que contiene metal noble calcinado entre 600°C a 1500°C, el cual se ha descrito en la patente US 5,227,530. La calcinación a tal temperatura tan alta causa que el catalizador de la presente invención pierda su actividad superior.

Es importante para los catalizadores de la presente invención que el contenido de metal del componente de metal noble que se agrega al catalizador sea de entre 20 a 400 ppm (0,002 a 0,04%). Si el contenido del metal noble es 0,05 a 50% o 0,1 a 3,3% como se describió en la patente estadounidense 5227530 y la patente SU 978909, entonces la selectividad catalítica es reducida de modo que prácticamente no está disponible. De acuerdo con lo anterior, el catalizador de la presente invención es sustancialmente diferente de aquellos catalizadores conocidos, y por lo tanto no es fácilmente presumible del conocimiento anterior o del conocimiento del estado de la técnica.

Todavía otro catalizador con base en metal noble se ha descrito en la patente SU 891145. Ya que una solución mezclada de hipofosfito de álcali con hidróxido de potasio es usado como agente de precipitación, el componente catalítico es precipitado y presente en la forma de fosfatos en el catalizador. Este catalizador conocido es diferente del catalizador de la presente invención, en donde el componente catalítico está presente en la forma de óxido. Adicionalmente, el contenido del metal noble en este catalizador conocido es

94
95

alto, por ejemplo, entre 0,1 a 3,3%, a la luz de lo cual el catalizador conocido es significativamente diferente del catalizador de la presente invención.

Ejemplos

La presente invención será ahora descrita en detalle con referencia a los ejemplos. El comportamiento del catalizador de la presente invención fue confirmado por la reducción del catalizador con hidrógeno y subsecuentemente la reacción de deshidrogenación del ciclohexanol. Las condiciones para la reducción de catalizador y examen, y métodos para calcular la actividad y selectividad a medida que accionaba el catalizador son los siguientes:

1. Condiciones para la reducción y pruebas del catalizador

Cantidad de catalizador	5 ml
Condiciones para la reducción	
Velocidad de flujo de gas	1,6L/min
Temperatura	200°C
Tiempo	17h.

96
97

promediadas para determinar el comportamiento del catalizador.

$$\text{Velocidad de conversión (\%)} = (A-B) / (A) \times 100$$

Selectividad: Los contenidos respectivos de ciclohexanol en el reactivo y en el producto lo mismo que un contenido de ciclohexanona en el producto fueron determinados por la cromatografía de gas. La selectividad fue determinada de acuerdo con la siguiente ecuación para mostrar una relación entre la selectividad y la velocidad de conversión en el dibujo. La velocidad de selectividad en la velocidad de conversión de ciclohexanol de 50% se encontró por interpolación, por lo tanto se define la selectividad.

$$\text{Selectividad (\%)} = (C) / (A) \times 100$$

En donde A: concentración de ciclohexano en el reactivo (%)

B: concentración de ciclohexanol en el producto (%)

C: concentración de ciclohexanona en el producto (%).

Ejemplo 1

0,95 kg de sulfato de cobre y 2,31 kg de sulfato de zinc fueron pesados y 10 l de un agua pura fue agregada con agitación/disolución para formar una solución A. Separadamente, 1,27 kg de carbonato d sodio fue pesad y 10 L de agua pura fue agregada y disuelta para preparar una solución B. La solución B fue vertida gota a gota lentamente durante 100 minutos dentro de la solución A, que ya había sido agitada intensamente, por lo tanto para formar un precipitado. Una suspensión del precipitado fue filtrada y calcinada en el aire a 350°C durante 2 horas. El producto calcinado fue entonces lavado con agua y secado a 110°C durante 20 horas. Subsecuentemente, el producto secado fue granulado y formado en tabletas.

100 g de las tabletas obtenidas fueron transferidas dentro de un beaker. El beaker fue colocado sobre un dispositivo de rociado giratorio para poder hacer girar el beaker de modo que 100 ml de una solución acuosa que contenía 0,1 de nitrato de paladio fue rociada sobre las tabletas. Después del rociado, un proceso de calcinación tubo lugar al aire a 350°C durante 2 horas, obteniéndose así un catalizador del ejemplo 1. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de

ensayo del comportamiento se muestran en la tabla 1 y la tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 2

Un catalizador del ejemplo 2 fue preparado con los mismos procesos del ejemplo 1, excepto que las cantidades de sulfato de cobre y sulfato de zinc fueron de 1,58 kg y 1,60 kg respectivamente. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en las tablas 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 3

Un catalizador del ejemplo 3 fue preparado con los mismos procesos del ejemplo 1, excepto que las cantidades de sulfato de cobre y sulfato de zinc fueron de 2,53 kg y 0,53 kg respectivamente. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 la tabla 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 1

Un catalizador de un ejemplo comparativo 1 fue preparado con el mismo proceso del ejemplo 1, excepto que el proceso para rociar de 10 ml de la solución acuosa contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre las tabletas y el tratamiento térmico subsecuente a 350°C no se llevó a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y la tabla 2 respectivamente.

Ejemplo 4

0,95 kg de sulfato de cobre, 2,31 kg de sulfato de zinc y 0,31 kg de sulfato de aluminio fueron pesados y agregados con 10 L de agua pura para agitación de la misma. Obteniéndose así una solución A disuelta. Separadamente de esta solución, 1,58 kg de carbonato de sodio fue pesado y agregado con 10 L de otra agua pura para agitarlos, obteniéndose así otra solución B disuelta. La solución B fue vertida gota a gota lentamente o gradualmente en la solución A que había sido intensamente agitada, formándose así un precipitado. Un lodo precipitado fue filtrado y calcinado al aire a 350°C durante 2 horas, seguido por lavado del producto

calcinado con agua y subsecuentemente secado del mismo a 110°C durante 20 horas. El producto seco fue entonces granulado y se formó en tabletas.

100 g de las tabletas obtenidas fueron transferidas a un beaker, el cual fue entonces colocado sobre un dispositivo de rociado giratorio, de modo que se hace girar el beaker y rociar 6 ml de una solución acuosa que contiene 4,8% de carbonato de sodio sobre las tabletas seguido por la calcinación de las mismas al aire a 150°C durante 20 horas. Adicionalmente, 100 g de estas tabletas fueron transferidas nuevamente al beaker, el cual fue colocado sobre un dispositivo de rociado giratorio para poder hacer girar el beaker. 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio fue rociada sobre las tabletas. Después del rociado, el producto fue calcinado al aire a 350°C durante 2 horas, obteniéndose así un catalizador del ejemplo 4. Los componentes y composiciones e este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2 respectivamente.

Ejemplo 5

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 4 para preparar un catalizador de ejemplo 5, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,2% de nitrato de paladio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 4. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 6

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 4 para preparar un catalizador de ejemplo 6. excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,4% de nitrato de paladio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 4. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamientos se dan en la tabla 1 y en la tabla 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 4 para preparar un catalizador de ejemplo comparativo 2, excepto que los procesos para rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre las tabletas y la calcinación subsecuente a 350°C en el ejemplo 4 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 3

Los mismos procesos que tuvieron lugar en el ejemplo 4 para preparar un catalizador de ejemplo comparativo 3, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,5% de nitrato de paladio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 4. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2 respectivamente.

Ejemplo 7

0,98 kg de carbonato de cobre básico, 0,28 kg de sílice-sol y 0,035 kg de carbonato de calcio fueron pesados y se les agregó con 200 ml de un agua pura y adicionalmente se agitó el pozo, seguido por la calcinación del mismo a 600°C durante 3 horas y convertir la misma en tabletas. Luego, 100 g de estas tabletas fueron colocadas en un beaker, el cual fue colocado en un dispositivo de rociado giratorio para hacer girar el beaker, y las tabletas fueron rociadas con 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio. Después de rociado, las tabletas fueron calcinadas al aire a 350°C durante 4 horas, preparando así un catalizador del ejemplo 7. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 4

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 7 para preparar un catalizador de ejemplo comparativo 4, excepto que los procesos para rociado de 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre las tabletas y la calcinación

subsecuente a 350°C en el ejemplo 7 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 8

2,20 kg de sulfato de cobre, 0,65 kg de sulfato de zinc, 0,26 kg de sulfato de aluminio y 0,1 kg de una solución de sílice-colloide al 20% fue pesada, y se le agregó con 10 L de un agua pura, y adicionalmente se agitó para su disolución y se obtuvo una solución A, en donde los coloides de sílice estaban dispersos en la solución acuosa de sales. Separadamente a esta solución, 1,59 kg de carbonato de sodio fue pesado y se le agregó con 10 l de otra agua pura para su disolución, obteniéndose así una solución B. La solución B fue vertida gota a gota gradualmente durante 100 minutos dentro de la solución A que había sido agitada intensamente, obteniéndose así un precipitado. El lodo de precipitado fue filtrado y calcinado al aire a 350°C durante 2 horas, seguido por un lavado del producto calcinado con agua y un secado del mismo a 110°C durante

~~48~~
106

20 horas. El producto secado fue entonces granulado y formado en tabletas.

100 g de las tabletas obtenidas fueron transferidas a un beaker el cual fue entonces colocado en un dispositivo de rociado giratorio de modo que se hizo girar el beaker. 10 ml de de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio fue rociado sobre las tabletas. Después del rociado, las tabletas fueron calcinadas al aire a 350°C durante 2 horas, para obtener un catalizador del ejemplo 8. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se muestran en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 9

Los mismos procesos que tuvieron lugar en el ejemplo 8 se hicieron para preparar un catalizador de ejemplo 9, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de platino fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 8. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados del

ensayo de comportamiento se muestran en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 5

Los mismos procesos que se hicieron para el ejemplo 8 se usaron para preparar un catalizador de ejemplo comparativo 5, excepto que los procesos para rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre las tabletas y la calcinación subsecuente a 350°C en el ejemplo 8 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se muestran en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 10

1,01 kg de sulfato de cobre fue pesado y se le agregó con 3,7 L de un agua pura y se disolvió para preparar una solución A. Separadamente a esta solución, 0,410 kg de carbonato de sodio y 0,244 kg de un vaso de agua que contenía 29% de óxido de silicio fueron pesados y se le agregó con 10 L de un agua pura, seguido por agitación y disolución de la misma, obteniéndose así la

~~107~~
108

preparación de una solución B. La solución A fue gradualmente y gota a gota vertida durante 120 minutos dentro de la solución B con agitación intensa, por lo tanto obteniéndose un precipitado seguido por una agitación continua adicional del mismo durante 60 minutos, de esa manera se envejeció el precipitado. El precipitado fue lavado con agua y luego agregado con 0,014 kg de hidróxido de calcio, y adicionalmente filtrado y calcinado al aire a 350°C durante 2 horas. El producto calcinado resultante fue granulado y formado en tabletas.

100 g de las tabletas obtenidas fueron transferidas dentro de un beaker que fue entonces colocado en un dispositivo de rociado giratorio, para poder hacer girar el beaker. 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio fue rociada sobre las tabletas. Después del rociado, el producto fue calcinado al aire a 350°C durante 2 horas, obteniéndose así un catalizador del ejemplo 10. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 11

108
109

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 10 para preparar un catalizador del ejemplo 11, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio en el ejemplo 10. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados del ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 12

Los mismos procesos que tuvieron lugar en el ejemplo 10 para preparar un catalizador de ejemplo 12, excepto que 10 ml de una solución acuosa que contenía 0,05% de nitrato de rutenio fue rociada, en lugar de rociar 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1 % de nitrato de paladio en el ejemplo 10. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados del ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo comparativo 6

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 10 se usaron para preparar un catalizador del ejemplo comparativo 6, excepto que los procesos para el rociado de 10 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de paladio sobre las tabletas y la calcinación subsecuente 350°C en el ejemplo 10 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados del ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 13

2,20 KG de sulfato de cobre fue pesado y se le agregó 7,4 L de agua pura, seguido por agitación y disolución del mismo, formando así una solución A. Separadamente a esta solución, 0,466 kg de carbonato de sodio y 0,127 kg de un vaso de agua que contenía 29% de óxido de silicio fueron pesados y se le agregó con 10 L de otra agua pura para agitación y disolución del mismo, preparándose así una solución B. La solución A fue vertida gradualmente gota a gota durante 120 minutos dentro de la solución B bajo agitación intensa, produciéndose un precipitado. Adicionalmente, una agitación continua adicional del mismo tuvo lugar durante 60 minutos, envejeciéndose así

no
111

el precipitado. El precipitado fue lavado con agua, seguido por filtrado el lodo de precipitado y calcinado el mismo al aire a 350°C durante 2 horas. El producto calcinado resultante fue granulado y formado en tabletas.

100 g de las tabletas obtenidas fueron transferidas en un beaker que es luego colocado sobre un dispositivo de rociad giratorio para hacer girar el beaker, y 5 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio fue rociada sobre las tabletas. Después del rociado, el producto fue calcinado en el aire a 350°C durante 2 horas, obteniéndose así un catalizador del ejemplo 13. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Ejemplo 14

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 13 para preparar un catalizador del ejemplo comparativo 14, excepto que 0,076 kg del vaso de agua que contenía 2% de óxido de silicio fue agregado en lugar de 0,127 kg del mismo en el ejemplo 13, preparándose así un precipitado seguido por lavado del mismo con agua, 0,025

kg de hidróxido de calcio fue adicionalmente agregado a este, y un lodo de precipitado fue filtrado, calcinado y formado y luego se le agregó 3 ml de una solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio en lugar de 5 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2 respectivamente.

Ejemplo comparativo 7

Los mismos procesos tuvieron lugar como en el ejemplo 13 para preparar un catalizador del ejemplo comparativo 7, excepto que los procesos para ociar 210 ml de la solución acuosa que contenía 0,1% de nitrato de rutenio sobre las tabletas y subsecuente calcinación a 350°C en el ejemplo 13 no se llevaron a cabo. Los componentes y composiciones de este catalizador y los resultados de ensayo de comportamiento se dan en la tabla 1 y tabla 2, respectivamente.

Tabla 1

Componentes y composiciones de los catalizadores

✓
113

	CuO (%)	Metal noble (ppm)			Componente de adición (%)			Componente de adición opcional (%)	
		Pd	Pt	Ru	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
Ex.1	32	100			68				
Comp.-1	32	0			68				
Ex.-2	53	100			47				
Ex.-3	84	100			16				
Ex.-4	30	100			65	4,7		0,3	
Ex.-5	30	200			65	4,7		0,3	
Ex.-6	30	400			65	4,7		0,3	
Comp.-2	30	0			65	4,7		0,3	
Comp.-3	30	1000			65	4,7		0,3	
Ex.-7	71	100					29		
Comp.-4	71	0					29		
Ex.-8	75	100	0		19	4,0	2,0		
Ex.-9	75	0	100		19	4,0	2,0		
Comp.-5	75	0	0		19	4,0	2,0		
Ex.-10	80	100		0			18		2,0
Ex.-11	80	0		100			18		2,0
Ex.-12	80	0		50			18		2,0
Comp.-6	80	0		0			18		2,0
Ex.-13	95			50			5,0		0
Ex.-14	95			30			3,0		2,0
Comp.-7	95			0			5,0		0

Tabla 2

Comportamiento del catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol

113
114

	Resultados de ensayo de comportamiento	
	Velocidad de conversión (%)	Selectividad (%)
Exp.-1	55,2	99,5
Comp.-1	49,5	98,2
Ex.-2	57,6	99,4
Ex.-3	59,7	99,6
Ex.-4	54,3	99,5
Ex.-5	56,0	99,6
Ex.-6	57,8	99,3
Comp.-2	48,4	98,3
Comp.-3	57,1	96,8
Ex-7	56,9	99,8
Comp.-4	50,0	98,8
Ex.-8	59,5	99,1
Ex.-9	58,2	99,4
Comp.-6	51,7	98,7
Ex.-10	59,8	99,6
Ex.-11	58,3	99,8
Ex.-12	55,0	99,7
Comp.-6	52,4	98,6
Ex.-13	58,8	99,7
Ex.-14	57,1	99,8
Comp.-7	53,9	99,2

Nota) Velocidad de conversión: valor promediado de las velocidades de conversión respectivas a las temperaturas de reacción respectivas (220°C, 240°C y 260°C).

Selectividad: selectividad al 50% de la velocidad de conversión.

Aplicabilidad Industrial

Como se describió anteriormente se confirmó que el catalizador de la presente invención tiene una actividad

~~115~~
115

extremadamente alta y una selectividad extremadamente alta para permitir una producción de ciclohexanona a alta producción y el comportamiento de este catalizador es notablemente excelente en comparación con los catalizadores convencionales.

El catalizador de la presente invención tiene un comportamiento muy alto, y asegura, en el uso práctico, la velocidad de conversión más práctica del ciclohexanol a una temperatura de reacción más baja que aquella obtenida por los catalizadores convencionales. Por otro lado, el catalizador de la presente invención permite el uso bajo condiciones térmicas y de carga baja y en comparación con los catalizadores convencionales y la mejora en las propiedades prácticas del catalizador, obteniéndose de esa manera la estabilidad del comportamiento durante un periodo de tiempo largo.


116

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol, dicho catalizador es un catalizador con base en óxido de cobre que incluye componentes esenciales de óxido de cobre y n metal noble, en donde dicho catalizador contiene entre 20 a 400 ppm de por lo menos cualquiera de un elemento seleccionado entre Pd, Pt y Ru como un componente de dicho metal noble y un óxido de por lo menos un metal seleccionado entre Al, Zn y Si como un componente de adición.

2. El catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol según se reivindicó en la reivindicación 1, que contiene adicionalmente por lo menos 1 de Na y Ca como un componente de adición opcional.

3. El catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol como se reivindicó en las reivindicaciones 1 o 2, en donde, con base en la conversión del componente catalizador en óxido, un contenido de Cu está entre 20 a 97%, un contenido de dicho componente de adición está entre 3 a 80%, y un contenido del componente de adición opcional está entre 0,1 a 5%.

~~116~~
117

4. Un método para preparar un catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol según se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho método comprende las etapas de: preparar un licor madre de precipitación que contiene un componente de cobre y sea un componente soluble en agua o un óxido-sol de por lo menos un metal seleccionado de Al, Zn y Si como un componente de adición; producir un precipitado por medio de una reacción de neutralización con álcali; someter el precipitado a lavado, tratamiento térmico, y formado obteniéndose así un producto intermedio; y subsecuentemente rociar una solución, que contiene sales de dicho componente de metal noble, sobre dicho producto intermedio como se obtuvo, de modo que dicha solución según se rosea esta soportada sobre dicho producto intermedio.

5. El método para preparar el catalizador para deshidrogenación del ciclohexanol según la reivindicación 4, en donde un componente de por lo menos un componente seleccionado entre Na y Ca es agregado adicionalmente a dicho componente de adición opcional a un lodo que ha sido preparado habiendo producido dicha precipitación de


118

dicho componente de cobre y dicho componente d adición y que ha completado dicho proceso de lavado.

6. El método para preparar el catalizador para la deshidrogenación del ciclohexano según se reivindicó en la reivindicación 4, en donde una solución que contiene un compuesto soluble en agua de por lo menos un componente seleccionado entre Na y Ca como un componente de adición opcional es rociado adicionalmente y soportado sobre dicho producto intermedio.

7. Un método para preparar el catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol según se reivindicó en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde por lo menos un componente seleccionado de óxido de cobre, hidróxido de cobre y carbonato de cobre básico es usado como componente de cobre, y un compuesto de por lo menos un metal seleccionado entre Al, Zn y Si es usado como un componente de adición, y ellos son sometidos sea a procesos secuenciales de amasadura, tratamiento térmico y formación u otros procesos secuenciales de amasadura, formación y tratamiento térmico, obteniéndose así un producto intermedio según se formó y subsecuentemente una solución acuosa que contiene sales


119

de un componente de metal noble es rociada y soportada sobre dicho producto intermedio como se formó.

8. El método para preparar el catalizador para la deshidrogenación del ciclohexanol como se reivindicó en la reivindicación 7, en donde el compuesto de por lo menos un componente seleccionado entre Na Ca se agrega adicionalmente como un componente de adición opcional durante dicho proceso de amasadura.

~~120~~
120

RESUMEN

Un catalizador con base en óxido de cobre para la deshidrogenación del ciclohexanol, el cual es un catalizador con base en óxido de cobre-^{*}óxido de zinc o un catalizador con base en óxido de cobre-óxido de silicio que comprende adicionalmente uno de paladio, platino y rutenio en una cantidad muy pequeña; y un método para preparar el catalizador con base en óxido de cobre que comprende combinar el método de coprecipitación o el método de amasadura y el método de rociado. El catalizador con base en óxido de cobre para la deshidrogenación del ciclohexanol exhibe una alta actividad y una alta selectividad, y por lo tanto puede ser usado para producir ciclohexanona a una temperatura de reacción reducida y/o con una producción promovida, según se compara con un catalizador convencional.

120
14

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA Y CANCELACION
Radiacion : 03093517 00000000

Folios: 120

Fecha (UMB): 2003-10-27 17:04:28

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE HACI 411 PRESENTAC
Departamento: E.E.C. PATENTES Y MARCAS

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 75,147
FECHA : OCTUBRE 15 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	15534393	15/10/2003	20,461,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. REENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005 01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Bo 13958-041-001-5.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ☒	()	(☒)
MODELO DE UTILIDAD	()	(☒)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	(☒)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	(☒)
- Descripción de la invención.	()	(☒)
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	(☒)
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	(☒)
COMPLETA (☒)	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable



Fecha



123

Folio 122

2020
Bogotá DC

Doctor(a)
EMILIO FERRERO
Apoderado(a)
SUED-CHEMIE CATALYSTS JAPAN, INC.

REFERENCIA:	Radicación No.	03-95517
	Solicitud Internacional	PCT/JP2002/03223
	Fecha inicio fase nacional	29/10/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	1408
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC,

09 DIC. 2003


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

202056