



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 42 17 044 B4 2006.04.13

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: P 42 17 044.3  
(22) Anmelddatum: 22.05.1992  
(43) Offenlegungstag: 03.12.1992  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 13.04.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 23/80 (2006.01)**  
**B01J 23/85 (2006.01)**  
**C07C 29/149 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 3-117592 22.05.1991 JP 3-281367 28.10.1991 JP	(72) Erfinder: Mori, Atsuhito, Wakayama, JP; Hattori, Yasuyuki, Wakayama, JP; Tsukada, Kiyoshi, Wakayama, JP; Fukuoka, Noriaki, Wakayama, JP
(73) Patentinhaber: Kao Corp., Tokio/Tokyo, JP	(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE-OS 24 26 496 US 49 18 248 A EP 3 83 701 A1
(74) Vertreter: HOFFMANN & EITLE, 81925 München	

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion und dessen Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion, umfassend die folgenden Schritte:

(i) Beschichten der äußeren Oberfläche von zumindest einem ersten Titanoxid und/oder Titanhydroxid mit einer äußeren Oberfläche von wenigstens 15 m<sup>2</sup>/g mit zumindest einem zweiten Titanoxid und/oder Titanhydroxid, gebildet durch Hydrolysieren von zumindest einem aus einem Titanalkoxid, dargestellt durch die Formel (I),



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellt, und/oder einer Titanalkoxosäure, dargestellt durch die Formel (II)



worin R die gleiche Bedeutung wie oben aufweist, zur Herstellung eines Katalysatorträgers (A),

(ii) Aufbringen einer Metalloxidzusammensetzung (B), umfassend Kupferoxid und wahlweise zumindest Zinkoxid und/oder zumindest einem Metalloxid, ausgewählt aus einem Element der Gruppe IIa des Periodensystems, einem Element der Gruppe IIIb des Periodensystems, einem Lanthanidelement und einem Actinidelement in einem Gewichtsverhältnis von CuO:ZnO:weiteres Metalloxid von 100:(0 bis 25): (0 bis 25) auf den Katalysatorträger (A), erhalten in Schritt (i), oder Mischen der Metalloxidzusammensetzung...

**Beschreibung**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion und dessen Verwendung zur Herstellung eines Alkohols.

**Stand der Technik**

**[0002]** Ein Verfahren zur Herstellung eines Alkohols unter Verwendung eines Kupfer-Zink-Katalysatorvorläufers, der auf Titanoxid getragen ist, wurde in JP-A-1 305042 vorgeschlagen, aber es wurde festgestellt, daß, wenn ein Titanoxid, das üblicherweise erhältlich ist, als Träger verwendet wird, im allgemeinen das folgende Problem im Hinblick auf die katalytische Leistung auftritt.

**[0003]** Das heißt, wenn das Titanoxid, das verwendet wird, eine niedrige Oberfläche aufweist, wird eine entsprechende Reaktionsaktivität nicht erhalten, und wenn ein hochreines Titanoxid, hergestellt aus Titansulfat oder Titanchlorid, verwendet wird, wird eine Reduktion der Reaktionsselektivität beobachtet, die durch das Vorhandensein einer geringen Menge einer Verunreinigung (eines Sulfationes oder eines Chloridiones) verursacht ist.

**[0004]** Wenn der vorgenannte Katalysator, der ein Titanoxid verwendet, das üblicherweise als Träger erhältlich ist, beispielsweise einer tablettenbildenden Arbeit unterworfen wird, wird der Katalysator schlechter in Bezug auf die Formbarkeit und die Stärke.

**[0005]** Das oben genannte Problem kann durch Verwendung von Titanoxid und/oder Titanhydroxid, erhalten durch die Hydrolyse eines Alkoxids von Titan, als Träger anstelle eines Titanoxidträgers, der üblicherweise erhältlich ist, überwunden werden. Jedoch weist der Katalysatorvorläufer, der dieses Titanoxid und/oder Titanhydroxid als einen Träger verwendet, das Problem der hohen Kosten auf, da der Träger sehr teuer ist.

**[0006]** Auf der anderen Seite ist ein Verfahren zur Herstellung eines Titanoxidträgers durch Beschichten von aktivem Titanoxid auf einem Basismaterial, bestehend aus Titanoxidporzellan, in JP-A-52-48582 beschrieben. Entsprechend diesem Verfahren ist es zum Schaffen einer ausreichenden mechanischen Stärke für den geformten Träger erforderlich, ein Titanoxidbasismaterial zu verwenden, das durch Brennen bei einer hohen Temperatur von 900 bis 1300°C erhalten ist und ebenfalls ist es erwünscht, daß die Beschichtungsmenge an aktivem Titanoxid zumindest 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Titanoxidbasismaterials ausmacht. Da jedoch die Oberfläche des Titanoxidbasismaterials aufgrund des Brennens bei einer sehr hohen Temperatur sehr gering wird, selbst wenn ein solches Titanoxidbasismaterial mit aktivem Titanoxid beschichtet ist, zeigt das erhaltene Produkt keine ausreichende Reaktivität.

**[0007]** Als Ergebnis von verschiedenen Untersuchungen der oben genannten Probleme haben die Erfinder festgestellt, daß die oben genannten Probleme durch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion gelöst werden können, das die folgenden Schritte umfaßt:

(i) Beschichten der äußeren Oberfläche von zumindest einem ersten Titanoxid und/oder Titanhydroxid mit einer äußeren Oberfläche von wenigstens  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  mit zumindest einem zweiten Titanoxid und/oder einem zweiten Titanhydroxid, gebildet durch Hydrolysieren von zumindest einem Titanalkoxid, dargestellt durch die Formel (I) und/oder Titanalkoxosäure, dargestellt durch die Formel (II) zur Herstellung eines Katalysatorträgers (A):



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellt,



worin R die gleiche Bedeutung wie oben aufweist;

(ii) Aufbringen einer Metalloxidzusammensetzung (B) umfassend Kupferoxid und wahlweise zumindest Zinkoxid und/oder zumindest ein Metalloxid, ausgewählt aus einem Element der Gruppe IIa oder IIIb des Periodensystems, einem Lanthanidenelement und einem Actinidenelement in einem Gewichtsverhältnis von 100:(0 bis 25):(0 bis 25) auf dem Katalysatorträger (A), erhalten in Schritt (i), oder Mischen der Metalloxidzusammensetzung (B) mit dem Katalysatorträger (A) bei einem Gewichtsverhältnis von (B)/(A) = 15/85 bis 65/35, unter Erhalt eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion.

**[0008]** Außerdem können die oben genannten Probleme durch dessen Verwendung für die Herstellung eines Alkohols gelöst werden, umfassend die katalytische Reduktion eines organischen Carbonsäureesters mit Wasserstoff in der Gegenwart eines Katalysators, der durch Reduzieren des Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion erhalten ist.

Schritt (i)

**[0009]** Titanoxid und/oder Titanhydroxid mit einer äusseren Oberfläche von wenigstens 15 m<sup>2</sup>/g (nachfolgend als Titanoxid/-hydroxidbasismaterial bezeichnet), wird durch Trocknen und/oder Brennen von Titansulfat oder Titanchlorid bei einer Temperatur von üblicherweise 50°C bis 800°C, vorzugsweise 150 bis 600°C hergestellt. Das Titanoxid/-hydroxid-Basismaterial, das somit erhalten ist, enthält üblicherweise eine geringe Menge an Verunreinigungen, die aus dem Ausgangsmaterial stammen und somit wird, wenn das Basismaterial als ein Hydrierungskatalysatorträger verwendet wird, die Selektivität der Hydrierungsreaktion erniedrigt.

**[0010]** Erfindungsgemäß wird das oben genannte Titanoxid/-hydroxid-Basismaterial nicht als Hydrierungskatalysatorträger verwendet, sondern wird vielmehr mit Titanoxid und/oder Titanhydroxid beschichtet, das durch Hydrolysieren des Titanalkoxids, dargestellt durch Formel (I), und/oder der Titanalkoxosäure, dargestellt durch die Formel (II), gebildet ist (nachfolgend als Titanoxid/-hydroxid für die Beschichtung bezeichnet), wodurch die Erniedrigung der Selektivität der Hydrierungsreaktion verhindert werden kann.

**[0011]** Beispiele der Titanverbindungen, die durch die Formel (I) und/oder die Formel (II) dargestellt werden, umfassen Titantetramethoxid Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Titantetraethoxid Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Titantetraisopropoxid Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Titan-tetra-n-butoxid Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Titanetrakis-2-ethylhexoxid Ti(OCH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Titanetrastearoxid Ti(OC<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>4</sub>, Titanhexaisopropoxosäure H<sub>2</sub>(Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>6</sub>), Titanhexamethoxosäure H<sub>2</sub>(Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), Titanhexae-thoxosäure H<sub>2</sub>(Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>), oder Titanhexa-n-butoxosäure H<sub>2</sub>(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>6</sub>).

**[0012]** Die Menge des Titanoxides/-hydroxides für die Beschichtung ist von 5 bis 100 Gew.% und vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Titanoxid/-hydroxid-Basismaterials. Wenn die Menge des Titanoxides/-hydroxides für die Beschichtung geringer ist als der oben genannte Bereich, wird die Selektivität der Hydrierungsreaktion erniedrigt. Auf der anderen Seite, wenn die Menge des Titanoxides/-hydroxides für die Beschichtung höher ist als der oben genannte Bereich, ist der erhaltene Katalysatorträger von einem ökonomischen Gesichtspunkt her unerwünscht.

**[0013]** Die äußere Oberfläche des Titanoxid/-hydroxid-Basismaterials, das erfindungsgemäß verwendet werden soll, ist ein wichtiger Faktor für die Bestimmung der katalytischen Aktivität und es ist gewünscht, daß sie im allgemeinen größer ist, was wenigstens 15 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise wenigstens 50 m<sup>2</sup>/g, wenn dies durch das BET Verfahren gemessen ist, im Hinblick auf die Hydrierungsaktivität ausmacht. Wenn die äußere Oberfläche weniger als 15 m<sup>2</sup>/g ausmacht, wird die notwendige Hydrierungsreakтивität nicht erhalten.

**[0014]** Erfindungsgemäß gibt es keine besondere Beschränkung für das Verfahren zur Beschichtung des Titanoxid/-hydroxid für die Beschichtung auf dem Titanoxid/-hydroxid-Basismaterial, und geeignete Verfahren umfassen ein Verfahren zum Hydrolysieren der Titanverbindungen der Formel (I) und/oder der Formel (II) in der Gegenwart des Titanoxid/-hydroxidbasismaterials, um das Titanoxid/-hydroxid für die Beschichtung, das somit gebildet ist, auf die äußere Oberfläche des Basismaterials auszufüllen, ein Verfahren zum Blasen der Titanverbindungen der Formeln (I) und/oder (II) auf das Titanoxid/-hydroxid-Basismaterial und anschließendes Kontaktieren von Dampf mit dem Basismaterial, zum Hydrolysieren der Titanverbindungen.

Schritt (ii)

**[0015]** Entweder ohne oder nach dem Brennen bei 150 bis 600°C des Katalysatorträgers (A), der gemäß Schritt (i) erhalten ist, wird die Metalloxidzusammensetzung (B) als eine katalytisch aktive Komponente auf den Katalysatorträger (A) aufgebracht oder damit vermischt, unter Erhalt eines Katalysatorvorläufers für die Hydrierungsreaktion.

**[0016]** Das Gewichtsverhältnis der Metalloxidzusammensetzung (B) zu dem Katalysatorträger (A) kann 15:85 bis 65:35, vorzugsweise 20:80 bis 60:40 sein, um eine hohe Reaktivität und Selektivität des Katalysators zu erhalten.

**[0017]** Die Metalloxidzusammensetzung (B) umfasst (a) Kupferoxid und wahlweise zumindest eines von (b) Zinkoxid und (c) zumindest einem Oxid eines Metalls, ausgewählt aus einem Element der Gruppe IIa des Pe-

riodensystems, einem Element der Gruppe IIIb des Periodensystems, einem Lanthanidenelement und einem Actinidenelement in dem Gewichtsverhältnis von 100:(0 bis 25):(0 bis 25), vorzugsweise 100:(1 bis 20):(1 bis 20).

**[0018]** Wenn das Verhältnis von (b) und (c) zu (a) oberhalb der oberen Grenze des breitesten offenbarten Bereiches liegt, ist die Selektivität ausreichend, aber der Katalysator wird im Hinblick auf seine Aktivität nachteilig.

**[0019]** Die Elemente, die zu der Gruppe IIa für die Verwendung bei dieser Erfindung gehören, sind Be, Mg, Ca, Sr, Ba und Ra; die Elemente, die zur der Gruppe IIIb gehören, die für diese Erfindung geeignet sind, umfassen Sc und Y; die Lanthanidenelemente, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu, und die Actinidenelemente, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No und Lr. Sie werden für die Herstellung des Katalysators alleine oder als eine Mischung davon verwendet. Bevorzugte Beispiele der Metalloxidzusammensetzung (B) umfassen CuO-ZnO-BaO, CuO-ZnO-MgO, CuO-ZnO-CaO, CuO-ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-BaO, CuO-MgO, CuO-CaO, CuO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**[0020]** Erfindungsgemäß kann zur Verbesserung der Lebensdauer des Katalysators Wolframoxid (WO<sub>3</sub>) und/oder Molybdänoxid (MoO<sub>3</sub>) zu der Metalloxidzusammensetzung als die katalytische Aktivitätskomponente zugegeben werden, wie es in JP-A-3-220143 beschrieben ist.

**[0021]** Es gibt keine Beschränkung im Hinblick auf das Verfahren, um die Metalloxidzusammensetzung (B) auf den Katalysatorträger (A) aufzubringen oder diese zu vermischen, aber es ist bevorzugt, das in JP-A-1-305042 beschriebene Verfahren wie folgt anzuwenden.

**[0022]** Das heißt, ein Ausfällmittel kann zu einer Lösung eines Salzes (beispielsweise ein Sulfat, Nitrat, Ammoniumkomplexsalz, Acetat, Oxalat, Acetylacetonat oder Chlorid) der zuvor genannten Metalle in der Gegenwart des Katalysatorträgers (A), vorzugsweise bei einem pH von 2 bis 11 zugegeben werden, mit anschließendem Brennen des erhaltenen Präzipitates. Beispiele der Ausfällmittel, die bei dem oben genannten Verfahren verwendet werden sollen, umfassen alkalische Lösungen wie Ammoniak, Harnstoff, Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

**[0023]** Alternativ können die gleichen Metallsalze in dem Katalysatorträger (A) in der Lösung davon imprägniert und darauf getragen werden, mit anschließendem Brennen.

**[0024]** Weiterhin können Verbindungen wie das Oxid, das Hydroxid und Carbonat sowohl von dem Katalysatorträger (A) als auch den Metallen gleichmäßig vermischt werden, mit anschließendem Brennen.

**[0025]** Bei den oben genannten Verfahren kann der Brennschritt bei einer Temperatur von 300 bis 600°C in einer oxidierenden Atmosphäre ausgeführt werden.

**[0026]** Der Katalysatorvorläufer, der somit erhalten wird, kann weiterhin eine leichte Menge an Graphit, Fett-säuresalzen, Stärke, Mineralöl, Talkum, Bentonit, Alkalimetallsalzen, etc. zur Erhöhung der Katalysatorstärke enthalten.

**[0027]** Der Katalysatorvorläufer, der somit erhalten ist, kann in der Form eines Pulvers verwendet werden, aber er kann ebenfalls in der Form von Pellets durch Formen des Pulvers zu Pellets verwendet werden, was die Ausgezeichnetheit dieser Erfindung im Hinblick auf die Formeigenschaft und die Stärke des Formens repräsentiert.

#### Hydrierungsreaktion

**[0028]** Der Katalysatorvorläufer, der wie oben beschrieben erhalten ist, wird zu einem Katalysator für eine Hydrierungsreaktion reduziert und zur Herstellung beispielsweise eines Alkohols durch Hydrieren eines organischen Carbonsäureesters verwendet.

**[0029]** Bei der Reduktions-Aktivierung des Katalysatorvorläufers kann ein Dampfphasen-Reduktionsverfahren oder ein Flüssigphasen-Reduktionsverfahren, das die Reduktion in einem Kohlenwasserstoff wie einem flüssigen Paraffin oder in einem Lösungsmittel wie Dioxan, einem aliphatischen Alkohol, einem Fettsäureester durchführt, angewandt werden. In dem Fall der Reduktion des Katalysatorvorläufers durch Anwendung von Wasserstoffgas ist es beispielsweise bevorzugt, die Reduktion bei einer Temperatur von 100 bis 800°C, vor-

zugsweise von 150 bis 500°C durchzuführen, bis die Bildung von Wasser nicht beobachtet wird oder die Absorption von Wasserstoff nicht beobachtet wird. Insbesondere ist es, bei der Durchführung der Reduktion in einem Lösungsmittel bevorzugt, die Reduktion bei einer Temperatur von 150 bis 350°C durchzuführen, bis die Absorption von Wasserstoff nicht beobachtet wird. Weiterhin kann ein übliches Aktivierungsverfahren zum Reduzieren des Katalysatorvorläufers in einem organischen Carbonsäureester, der ein Ausgangsmaterial für die Hydrierung ist, bei einer erhöhten Temperatur in einer Wasserstoffreduktionsatmosphäre und unter Verwendung des reduzierten Katalysatorvorläufers für die Reaktion angewandt werden, ohne daß dies irgendwelche Probleme aufwirft.

**[0030]** Geeignete Reduktionsmittel, die für die Reduktion des Katalysatorvorläufers verwendet werden können, umfassen Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ammoniak, Hydrazin, Formaldehyd und einen niedrigen Alkohol wie Methanol, und sie können alleine oder als eine Mischung davon verwendet werden. Ebenso kann das Reduktionsmittel in einem verdünnten Zustand mit einem Inertgas wie Stickstoff, Helium oder Argon, oder in der Gegenwart einer geringen Menge an Dampf verwendet werden.

**[0031]** Beispiele des organischen Carbonsäureesters, der als Ausgangsmaterial für den Alkohol, verwendet werden soll, umfassen Ester von alizyklischen Carbonsäuren, aromatischen Carbonsäuren und aliphatischen Carbonsäuren wie Ester einer geradkettigen oder verzweigtkettigen gesättigten oder ungesättigten Fettsäure. Durch Hydrieren dieser Ester werden die Carbonsäureanteile reduziert, unter Bildung der entsprechenden Alkohole. Es gibt keine besondere Beschränkung im Hinblick auf den Alkoholanteil, der den Carbonsäureester ausmacht, aber typische Beispiele davon umfassen geradkettige oder verzweigte und gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit einem bis 24 Kohlenstoffatomen. Spezifische Beispiele davon umfassen Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Ethylhexanol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Diethylenglycol, Glycerin und Trimethylolpropan. Spezifische Beispiele von organischen Carbonsäureestern, die erfindungsgemäß geeignet sind, umfassen Ameisensäureester, Essigsäureester, Capronsäureester, Caprylsäureester, Undecensäureester, Laurinsäureester, Myristinsäureester, Palmitinsäureester, Stearinsäureester, Isostearinsäureester, Oleinsäureester, Oxalsäureester, Maleinsäureester, Adipinsäureester, Sebazinsäureester, Cyclohexancarbonsäureester, Benzoesäureester und Phthalsäureester.

**[0032]** Bei der Hydrierung der oben genannten Carbonsäureester kann ein Suspensoidbett-Reaktionssystem, ein Festbettreaktionssystem oder ein Fließbettreaktionssystem verwendet werden, in Abhängigkeit von der Katalysatorform.

**[0033]** Wenn beispielsweise ein Suspensoidbett-Reaktionssystem verwendet wird, kann der Katalysator in Pulverform verwendet werden. Die Reaktion kann durchgeführt werden, indem ein Lösungsmittel verwendet wird, das die Reaktion nicht nachteilig beeinflußt, beispielsweise ein Alkohol, Dioxan oder ein Kohlenwasserstoff, aber im Hinblick auf die Produktivität ist es bevorzugt, die Reaktion ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchzuführen. Die Katalysatormenge liegt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf den Carbonsäureester, aber sie kann wahlweise in dem Bereich ausgewählt werden, in dem eine praktische Reaktionsrate erhalten wird, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und dem Reaktionsdruck. Die Reaktionstemperatur ist von 160 bis 350°C, vorzugsweise von 180 bis 280°C und der Reaktionsdruck liegt bei 1 bis 350 kg/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise von 30 bis 300 kg/cm<sup>2</sup>.

**[0034]** Ebenso in dem Fall der Verwendung eines Festbett-Reaktionssystems wird die Katalysatorform verwendet, die für das System geeignet ist. Die Reaktionstemperatur ist von 130°C bis 300°C, vorzugsweise von 160°C bis 270°C, und der Reaktionsdruck ist von 0,1 bis 300 kg/cm<sup>2</sup>. Die stündliche Raumgeschwindigkeit der Flüssigkeit (liquid hourly space velocity = LHSV) wird wahlweise in Abhängigkeit von der Reaktionsbedingung bestimmt, aber liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 bis 5 in dem Hinblick auf Produktivität und die Reaktivität.

**[0035]** Der Katalysatorvorläufer für eine Hydrierungsreaktion stellt einen Katalysator mit einer sehr guten Aktivität und Selektivität zur Verfügung. Wenn der Katalysatorvorläufer zu Tabletten geformt wird, weist der Katalysatorvorläufer eine ausgezeichnete Formeigenschaft auf und die erhaltenen Tabletten zeigen eine augezeichnete mechanische Stärke.

**[0036]** Unter Verwendung des Katalysatorvorläufers, der erfindungsgemäß erhalten wird, kann ein Alkohol mit hoher Qualität mit einer hohen Ausbeute und mit einer hohen Selektivität durch katalytische Reduktion des korrespondierenden organischen Carbonsäureesters mit Wasserstoff bei einer praktischen Reaktionsrate, selbst bei einer niedrigen Temperatur und einem niedrigen Druck erzeugt werden.

**[0037]** Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele detaillierter beschrieben.

**[0038]** Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Teile, Prozentangaben und Verhältnisse und dergleichen auf das Gewicht.

### Ausführungsbeispiel

#### Beispiel 1

##### Herstellung eines Katalysatorvorläufers

**[0039]** Titanoxid (hergestellt durch Hydrolysieren von Titansulfat bei einer Brenntemperatur von 350°C, wobei die Oberfläche von Titanoxid 150 m<sup>2</sup>/g ist), das ein Trägerbasismaterial wurde, wurde in Isopropylalkohol suspendiert, und nach der Zugabe von Tetraisopropyltitanat ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO)<sub>4</sub>Ti), so daß die Konzentration davon 10 Gew.% ausmachte, bezogen auf das Basismaterial, berechnet als Titanoxid, mit anschließendem ausreichendem Rühren wurde Wasser in der für die Hydrolyse erforderlichen Menge dazugegeben zur Bildung einer Beschichtung von Titanhydroxid auf der äußeren Oberfläche des Basismaterials. Nach dem vollständigen Beenden der Hydrolyse wurde der Isopropylalkohol in dem System herausdestilliert. Danach wurde durch Mischen des Restes mit einer wässrigen Lösung einer Mischung aus Kupfernitrat und Zinknitrat und einer wässrigen Lösung aus 10 Gew.% Natriumcarbonat unter Rühren bei 98°C eine Katalysatorvorläuferaufschämmung erhalten. Die Präzipitate wurden aus der Aufschämmung durch Filtration abgetrennt, ausreichend mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, unter Erhalt eines Katalysatorvorläufers. Der erhaltene Katalysatorvorläufer wies die folgende Gewichtszusammensetzung auf:

CuO : ZnO : TiO<sub>2</sub> = 38% : 2% : 60%.

**[0040]** Das Pulver des Katalysatorvorläufers, der somit erhalten war, wurde zu Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm geformt, und nach dem Brennen der Tabletten in einer oxidierenden Atmosphäre für 2 Stunden bei einer Temperatur von 450°C wurde die Aktivität des Katalysators bestimmt.

##### Bestimmung der Katalysatoraktivität und der Selektivität

**[0041]** 15g des Katalysatorvorläufers, der somit in Tabletten geformt war, wurden in einem Korbreaktor vom Autoklaven-Typ zusammen mit 200 g Laurylalkohol angeordnet, und dann wurde die reduktive Aktivierung des Katalysatorvorläufers bei einem Wasserstoffdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> (Manometerdruck) und bei einer Temperatur von 200°C für zwei Stunden unter einem Wasserstoffstrom durchgeführt.

**[0042]** Nach dem Beenden der Reduktion wurde Laurylalkohol durch 200 g eines Palmkernöl-C<sub>6</sub> bis C<sub>20</sub> Fett-säuremethylesters (Verseifungswert (SV) = 250 mg KOH/g, Jodwert (IV) = 177 Ig/100g) ersetzt, die Reaktion wurde unter einem Wassergasstrom bei einem Wasserstoffdruck von 120 kg/cm<sup>2</sup> (Manometerdruck) bei einer Temperatur von 230°C und einer Rührrate von 900 Umdrehungen/min durchgeführt. Die primäre Reaktionsratenkonstante k wurde aus SV mit dem Zeitverlauf entsprechend der Gleichung  $\ln((SV_0 - SV_t)/(SV_0 - SV_e)) = kt$ , worin SV<sub>0</sub> der anfängliche SV-Wert ist, worin SV<sub>e</sub> der SV-Wert im Gleichgewicht ist und worin SV<sub>t</sub> der SV Wert nach dem Zeitablauf t ist), als ein Indikator der Katalysatoraktivität berechnet.

**[0043]** Ebenso wurde die Probe mit Kapillargaschromatographie im Laufe der Zeit analysiert und der Gehalt (%) an Methylether und Kohlenwasserstoff, wenn der Verseifungsgrad (SV) 10 mg KOH/g war, wurde unter Verwendung des Analysenwertes erhalten und als eine Anzeige der Katalysatorselektivität verwendet.

**[0044]** Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

### Beispiel 2

**[0045]** Titanoxid, wie es in Beispiel 1 als Trägerbasismaterial verwendet wurde, wurde in Isopropylalkohol suspendiert, Tetraisopropyltitanat ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO)<sub>4</sub>Ti) wurde zu der Suspension mit 5 Gew.% zu dem Basismaterial, berechnet als Titanoxid, zugegeben und eine Beschichtung aus Titanhydroxid wurde auf der Oberfläche des Materials durch Hydrolyse gebildet. Dann wurde entsprechend dem gleichen Verfahren wie bei Beispiel 1 ein Katalysatorvorläufer, der zu Tabletten geformt war, erhalten, und die Aktivität und die Selektivität davon wurden auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 3

**[0046]** Entsprechend der gleichen Vorgehensweise wie bei Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß Titanoxid (Brenntemperatur: 700°C, Oberfläche: 20 m<sup>2</sup>/g), das das Träger-Basismaterial wurde, zu Isopropylalkohol zugegeben und darin suspendiert wurde, wurde ein Katalysatorvorläufer erhalten, und die Aktivität und die Selektivität des Katalysators wurden bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 4

**[0047]** Titanoxid, wie es bei Beispiel 1 als das Trägerbasismaterial verwendet wurde, wurde in Isopropylalkohol suspendiert, Tetraisopropyltitannat (((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO)<sub>4</sub>Ti) wurde zu der Suspension mit 2 Gew.% zu dem Basismaterial, berechnet als Titanoxid, zugegeben, und eine Beschichtung aus Titanhydroxid wurde auf der Oberfläche des Basismaterials durch Hydrolyse gebildet. Dann wurde entsprechend dem gleichen Verfahren wie bei Beispiel 1 ein Katalysatorvorläufer, der in Tabletten geformt war, erhalten, und die Aktivität sowie die Selektivität davon wurden auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 1

**[0048]** Unter Verwendung von Titanoxid (Brenntemperatur: 350°C, Oberfläche: 150 m<sup>2</sup>/g) wie in Beispiel 1 als das Basismaterial des Trägers, einer wässrigen Lösung einer Mischung aus Kupfernitrat und Zinknitrat und einer wässrigen Lösung aus 10 Gew.% Natriumcarbonat wurde unter Rühren der Mischung bei 98°C eine Aufschämmung mit einem pH von 9 erhalten. Präzipitate wurden aus der Aufschämmung durch Filtration gewonnen, ausreichend mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann zwei Stunden lang bei 450°C gebrannt, zum Schaffen eines Kompositoxids aus Kupferoxid-Zinkoxid, getragen auf dem Titanoxid. Das Kompositoxid, das erhalten war, wies die folgende Gewichtszusammensetzung auf:

CuO : ZnO : TiO<sub>2</sub> = 38% : 2% : 60%.

**[0049]** Dann wurde entsprechend der gleichen Vorgehensweise wie bei Beispiel 1 ein geformter Katalysatorvorläufer erhalten, und die Aktivität und Selektivität davon wurden wie bei Beispiel 1 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0050]** Titanoxid, wie es als Basismaterial für den Träger gemäß Beispiel 1 verwendet wurde, wurde bei einer Temperatur von 900°C für eine Stunde in einer oxidierenden Atmosphäre gebrannt, zum Schaffen eines Titanoxidpulvers mit einer äußeren Oberfläche von 13m<sup>2</sup>/g. Das vorgenannte Titanoxidpulver wurde Isopropylalkohol suspendiert, Tetraisopropyltitannat wurde zu der Suspension mit 10 Gew%, bezogen auf das Basismaterial, berechnet als Titanoxid, zugegeben, und eine Beschichtung aus Titanhydroxid wurde auf der Oberfläche des Basismaterials durch Hydrolyse gebildet. Dann wurde entsprechend dem gleichen Verfahren wie bei Beispiel 1 ein Kompositoxid aus Kupferoxid-Zinkoxid, getragen auf Titanoxid, erhalten. Das Kompositoxid, das erhalten wurde, wies die folgende Gewichtszusammensetzung auf:

CuO : CrO : TiO<sub>2</sub> = 38% : 2% : 60%.

**[0051]** Dann wurde entsprechend der gleichen Vorgehensweise wie bei Beispiel 1 ein geformter Katalysatorvorläufer erhalten, und die Aktivität sowie die Selektivität davon wurden auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

CuO:ZnO:Tl <sup>10</sup> , (Gew. Verhältnis)	(z)	Basismaterial äußere Oberfläche *1	Beschich- tungsmenge zu Basis- material (wtz)	Raten- konstan- te K *2 (h <sup>-1</sup> )	Selektivität *3		Formbar- keit *6	Formstăr- ke *5 (kg/Pellet)
					Kohlenwas- serstoff (z)	Methyl- ether (z)		
Bsp. 1	38:2:60	150	10	1.0	0.12	0.10	0	3
Bsp. 2	38:2:60	150	5	1.0	0.14	0.11	0-Δ	2
Bsp. 3	38:2:60	20	10	0.5	0.12	0.07	0	3
Bsp. 4	38:2:60	150	2	1.0	0.19	0.15	Δ	2
Vergl.Bsp. 1	38:2:60	150	0	1.0	0.20	0.15	Δ	1
Vergl.Bsp. 2	38:2:60	13	10	0.2	0.20	0.09	0	1

\*1 Die äussere Oberfläche wurde durch das BET-Verfahren gemessen.

\*2 Wenn der numerische Wert zunimmt, nimmt die Reaktionsaktivität des Katalysators zu

\*3 Wenn der numerische Wert abnimmt, nimmt die Reaktionsselektivität des Katalysators zu

\*4 Die Formbarkeit wurde bestimmt durch die Fließfähigkeit des Katalysatorvorläuferpulvers während der Erzeugung der Pellets und der Gegenwart oder Abwesenheit eines Anhaftens an der Seitenoberfläche der erhaltenen Pellets

O Sehr gut; die Fließfähigkeit des Ausgangsmaterialpulvers ist gut und es bildet sich kein Anhaftens

O-Δ Gut; die Fließfähigkeit des Ausgangsmaterialpulvers ist geringfügig schlecht und es bildet sich kein Anhaftens

Δ Geringfügig schlecht; die Fließfähigkeit des Ausgangsmaterialpulvers ist schlecht und Anhaftungen bilden sich an der Seitenoberfläche des Pellets

\*5 Quetschstärke nach der Gewinnung der Reaktion wurde mit dem Härtetest vom Kiya-Typ gemessen (hergestellt von Kiya Seisakusho), unter Erhalt des durchschnittlichen Wertes von 10 Versuchen. Wenn der Wert zunimmt, nimmt die Stärke zu.

#### Beispiel 5

**[0052]** 300g Isopropylalkohol und 135g Titanoxid (hergestellt durch Hydrolysieren von Titansulfat; Brenntemperatur: 350°C; Oberfläche durch das BET-Verfahren: 150 m<sup>2</sup>/g) wurden in einem 10 Liter Trennkolben zur Bildung einer Suspension angeordnet. 48,0g (13.5g berechnet als Titanoxid) an Tetraisopropyltitannat ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO)<sub>4</sub>Ti) wurden mit 10 Gew.% zu dem Titanoxid, berechnet als Titanoxid, zu der Suspension zugegeben, mit anschließendem ausreichenden Rühren. Danach wurden 3 Liter ionenausgetauschtes Wasser tropfenweise zu der Suspension bei Raumtemperatur zugegeben und das Tetraisopropyltitannat in dem System wurde vollständig hydrolysiert.

**[0053]** Nach dem Abdestillieren von Isopropylalkohol in dem System wurde die Temperatur des Restes unter Rühren auf 98°C angehoben. Dann wurde eine Lösung, hergestellt durch Auflösen von 252,2g (93 g als CuO) Kupfernitrattrihydrat, 24,7g (6,75 g als ZnO) Zinknitrathexahydrat, und 13,8 g (8,1 g als BaO) Bariumnitrat in einem Liter ionenausgetauschtem Wasser und eine wässrige 10%ige Natriumcarbonatlösung gleichzeitig zu der zuvor genannten Trägersuspension zugegeben, die auf 98°C erhitzt war, unter Herstellung einer Katalysatorvorläuferaufschämmung mit einem pH von 9. Präzipitate wurden aus der Aufschämmung durch Filtration gewonnen, ausreichend mit Wasser gewaschen und getrocknet, zur Erzeugung eines Pulvers. Das erhaltene Pulver wurde in Pellets mit einem Durchmesser von 3mm gebildet und die Pellets wurden 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 450°C in einer oxidierenden Atmosphäre gebrannt. Der erhaltene Katalysatorvorläufer wies die folgende Gewichtszusammensetzung auf:

CuO : ZnO : BaO : TiO<sub>2</sub> = 33,7% : 2,7% : 3,3% : 60,3% (CuO : ZnO : BaO = 1 : 0.08 : 0,10)

#### Bestimmung der Katalysatoraktivität und der Selektivität

**[0054]** 15g des vorgenannten pelletierten Katalysatorvorläufers zusammen mit 200g Laurylalkohol wurden in einem Korbreaktor vom Autoklaven-Typ angeordnet und die Reduktionsaktivierung des Katalysatorvorläufers wurde bei einem Wasserstoffdruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> (Manometerdruck) und einer Temperatur von 200°C für zwei Stunden unter einem Wasserstoffstrom durchgeführt.

**[0055]** Nach dem Beenden der Reduktion wurde Laurylalkohol durch 200g Palmkernölmethylether (Verseifungswert (SV) = 242 mg KOH/g) ersetzt, die Reaktion wurde unter einem Wasserstoffstrom bei einem Wasserstoffdruck von 230 kg/cm<sup>2</sup> (Manometerdruck), einer Reaktionstemperatur von 250°C und einer Rührrate von 900 Umdrehungen/min durchgeführt und die primäre Reaktionsratenkonstante k (h<sup>-1</sup>) wurde aus SV im Verlaufe der Zeit berechnet und wurde als ein Indikator der Katalysatoraktivität verwendet.

**[0056]** Ebenso wurde die Probe mit Kapillargaschromatographie im Verlaufe der Zeit analysiert und der Gehalt (%) an Methylether und Kohlenwasserstoff, wenn der Verseifungswert (SV) 10 mg KOH/g war, wurde erhalten, wobei der Analysenwert verwendet wurde, und wurde als eine Anzeige der Katalysatoraktivität verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Beispiele 6 und 7 und Vergleichsbeispiel 3

**[0057]** Entsprechend der gleichen Vorgehensweise wie bei Beispiel 5, mit der Ausnahme, daß die Menge an Bariumsulfat wie in Tabelle 2 gezeigt ist, geändert wurde, wurden Katalysatorvorläufer erhalten und die Aktivität

und die Selektivität eines jeden Katalysators wurden wie bei Beispiel 5 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

### Beispiele 8 bis 13

**[0058]** Entsprechend der gleichen Vorgehensweise wie bei Beispiel 5, mit der Ausnahme, daß das Nitrat von jedem von Mg und Ca als die Elemente der Gruppe IIa, Y als das Element der Gruppe IIIb, La und Ce als die Lanthanidelemente und Th als das Aktinidenelement anstelle von Ba als das Element der Gruppe IIa des Periodensystems verwendet wurden, so daß 3,3%, berechnet als jedes Oxid, in jedem Katalysatorvorläufer eingefügt waren, wobei jeder Katalysatorvorläufer, der jedes Element anstelle von Ba enthielt, erhalten wurde. Unter Verwendung von jedem der Katalysatorvorläufer wurden die Aktivität und die Selektivität des Katalysators wie bei Beispiel 5 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

### Vergleichsbeispiel 4

**[0059]** 300 g Isopropylalkohol und 22,2 g Titanoxid (Brenntemperatur: 350°C; Oberfläche durch das BET Verfahren: 150 m<sup>2</sup>/g) wurden in einem 10 Liter Trennkolben zur Bildung einer Suspension angeordnet. 7,8 g (2,2 g berechnet als Titanoxid) an Tetraisopropyltitanat (((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO)<sub>4</sub>Ti) wurden zu der Suspension mit 10 Gew.%, berechnet als Titanoxid, bezogen auf das Gewicht des vorgenannten Titanoxidbasismaterials, zugegeben, mit anschließendem ausreichendem Rühren. 3 Liter ionenausgetauschtes Wasser wurden bei Raumtemperatur zugegeben und das Tetraisopropyltitanat in dem System wurde vollständig hydrolysiert.

**[0060]** Nach dem Abdestillieren von Isopropylalkohol in dem System wurde die Temperatur des Restes auf 98°C unter Rühren erhöht. Dann wurde eine Lösung, gebildet durch Auflösen von 252,2g (93 g als CuO) von Kupfernitrattrihydrat, 24,7 g (6,75 g als ZnO) Zinknitrathexahydrat, und 13,8 g (8,1 g als BaO) Bariumnitrat in einem Liter ionenausgetauschtem Wasser und eine wässrige 10%ige Natriumcarbonatlösung gleichzeitig tropfenweise zu der zuvor genannten Trägersuspension, die auf 98°C erhitzt war, zugegeben, zum Schaffen einer Katalysatorvorläuferaufschämmung mit einem pH von 9. Präzipitate wurden aus der Aufschämmung durch Filtration gewonnen, ausreichend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das somit erhaltene Pulver wurde in Pellets mit einem Durchmesser von 3mm geformt, die Pellets wurden 2 Stunden lang bei 450°C unter einer oxidierenden Atmosphäre gebrannt. Der erhaltene Katalysatorvorläufer wies die folgende Gewichtszusammensetzung auf:



**[0061]** Unter Verwendung des vorgenannten Katalysatorvorläufers wurden die Aktivität und die Selektivität des Katalysators wie bei Beispiel 5 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

### Vergleichsbeispiel 5

**[0062]** Entsprechend der gleichen Vorgehensweise wie bei Beispiel 5, mit der Ausnahme, daß Titanoxid mit einer Oberfläche von 13 m<sup>2</sup>/g, wie es durch das BET Verfahren bestimmt wurde, anstelle des Titanoxids mit einer Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g, nach dem BET Verfahren, verwendet wurde, wurde ein Katalysatorvorläufer erhalten. Die Aktivität und die Selektivität des Katalysators wurden wie bei Beispiel 5 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Reaktions-  
selektivität \*2

Zusammensetzung des Katalysatorverlaufes (Gew. Verhältnis)	Äußere Menge des Basismate- rials (m <sup>2</sup> /g)	Beschich- te Menge auf Basis- materi ( $\frac{m}{g}$ )	Ratenkon- stante K *1 ( $\frac{1}{h^{-1}}$ )	Methyl- ether (%)	Kohlen- wasserstoff (%)
CuO:ZnO:BaO:TiO <sub>2</sub> =33.7%:2.7%:3.3%:60.3% (CuO:ZnO:BaO=1:0.08:0.10)	150	10	1.0	0.055	0.12
Bsp. 5					
CuO:ZnO:BaO:TiO <sub>2</sub> =33.0%:2.7%:5.4%:58.9% (CuO:ZnO:BaO=1:0.08:0.16)	150	10	0.9	0.055	0.12
Bsp. 6					
CuO:ZnO:BaO:TiO <sub>2</sub> =34.5%:2.8%:1.6%:61.1% (CuO:ZnO:BaO=1:0.08:0.05)	150	10	1.0	0.062	0.12
Bsp. 7					
CuO:ZnO:BaO:TiO <sub>2</sub> =31.5%:2.6%:9.5%:56.4% (CuO:ZnO:BaO=1:0.08:0.30)	150	10	0.4	0.055	0.12
Vergl.Bsp.3					
CuO:ZnO:MgO:TiO <sub>2</sub> =33.7%:2.7%:3.3%:60.3% (CuO:ZnO:MgO=1:0.08:0.10)	150	10	0.9	0.055	0.12
Bsp. 8					
CuO:ZnO:CaO:TiO <sub>2</sub> =33.7%:2.7%:3.3%:60.3% (CuO:ZnO:CaO=1:0.08:0.10)	150	10	0.9	0.055	0.13
Bsp. 9					
CuO:ZnO:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :TiO <sub>2</sub> =33.7%:2.7%:3.3%:60.3% (CuO:ZnO:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:0.08:0.10)	150	10	1.1	0.052	0.12
Bsp. 10					

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Zusammensetzung des Katalysatorvorlaufes (Gew. Verhältnis)		Außere Menge des Basismate- rials (m <sup>3</sup> /g)	Beschich- te Menge auf Basis- material (%)	Ratenkon- stante K *1 (1/h <sup>-1</sup> )	Methy1- ether (%)	Kohlen- wasserstoff (%)	Reaktions- selektivität *2
Bsp. 11	CuO:ZnO:La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :TiO <sub>2</sub> =33.7%:2.7%:3.3%:60.3% (CuO:ZnO:La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1:0.08:0.10)	150	10	1.0	0.060	0.12	
Bsp. 12	CuO:ZnO:CeO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> =33.7%:2.7%:3.3%:60.3% (CuO:ZnO:CeO <sub>2</sub> =1:0.08:0.10)	150	10	1.0	0.058	0.12	
Bsp. 13	CuO:ZnO:ThO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> =33.7%:2.7%:3.3%:60.3% (CuO:ZnO:ThO <sub>2</sub> =1:0.08:0.10)	150	10	0.9	0.062	0.12	
Vergl. Bsp. 4	CuO:ZnO:BaO:TiO <sub>2</sub> =67.9%:5.5%:6.6%:20.0% (CuO:ZnO:BaO=1:0.08:0.10)	150	10	0.3	0.060	0.12	
Vergl. Bsp. 5	CuO:ZnO:BaO:TiO <sub>2</sub> =33.7%:2.7%:3.3%:60.3% (CuO:ZnO:BaO=1:0.08:0.10)	13	10	0.3	0.055	0.12	

\*1 Wenn der numerische Wert zunimmt, nimmt die Reaktionsaktivität des Katalysators zu

\*2 Wenn der numerische Wert abnimmt, nimmt die Reaktionsselektivität des Katalysators zu.

**[0063]** Basierend auf den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen kann gesehen werden, daß die Vergleichsprodukte 3, 4 und 5 eine ausgezeichnete katalytische Selektivität aufweisen, aber daß sie im Hinblick auf die Aktivität für den praktischen Gebrauch ungeeignet sind.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion, umfassend die folgenden Schritte:

(i) Beschichten der äußeren Oberfläche von zumindest einem ersten Titanoxid und/oder Titanhydroxid mit einer äußeren Oberfläche von wenigstens  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  mit zumindest einem zweiten Titanoxid und/oder Titanhydroxid, gebildet durch Hydrolysieren von zumindest einem aus einem Titanalkoxid, dargestellt durch die Formel (I),



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellt, und/oder einer Titanalkoxosäure, dargestellt durch die Formel (II)



worin R die gleiche Bedeutung wie oben aufweist, zur Herstellung eines Katalysatorträgers (A),

(ii) Aufbringen einer Metalloxidzusammensetzung (B), umfassend Kupferoxid und wahlweise zumindest Zinkoxid und/oder zumindest einem Metalloxid, ausgewählt aus einem Element der Gruppe IIa des Periodensystems, einem Element der Gruppe IIIb des Periodensystems, einem Lanthanidenelement und einem Actinidelement in einem Gewichtsverhältnis von  $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{weiteres Metalloxid}$  von  $100:(0 \text{ bis } 25):(0 \text{ bis } 25)$  auf den Katalysatorträger (A), erhalten in Schritt (i), oder Mischen der Metalloxidzusammensetzung (B) mit dem Katalysatorträger (A) bei einem Gewichtsverhältnis von  $(\text{B})/(\text{A}) = 15/85 \text{ bis } 65/35$ , unter Erhalt eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion.

2. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des zumindest einen zweiten Titanoxids und/oder Titanhydroxides von 5 bis 100 Gew.% bezogen auf das Gewicht des zumindest einen ersten Titanoxid und/oder Titanhydroxid, ist.

3. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des zumindest einen zweiten Titanoxids und/oder Titanhydroxides von 10 bis 50 Gew.% ist, bezogen auf das Gewicht des zumindest einen ersten Titanoxids und Titanhydroxides.

4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Oberfläche des zumindest einen ersten Titanoxids und/oder Titanhydroxids wenigstens  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidzusammensetzung (B) Kupferoxid und wahlweise Zinkoxid und/oder zumindest ein Metalloxid, ausgewählt aus einem Element der Gruppe IIa des Periodensystems, einem Element der Gruppe IIIb des Periodensystems, einem Lanthanidenelement und einem Actinidelement in einem Gewichtsverhältnis von  $100:(1 \text{ bis } 20):(1 \text{ bis } 20)$  umfaßt.

6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers zur Herstellung einer Hydrierungsreaktion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidzusammensetzung (B) weiterhin zumindest eine Verbindung aus Wolframoxid und Molybdänoxid umfaßt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorvorläufers für eine Hydrierungsreaktion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorvorläufer in der Form eines Pulvers oder Pellets vorliegt.

8. Verwendung eines Katalysators, erhalten durch Reduktion des Katalysatorvorläufers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, zur Herstellung eines Alkohols durch katalytische Reduktion eines organischen Carbonsäureesters mit Wasserstoff.

9. Verwendung nach Anspruch 8, worin die katalytische Reduktion des organischen Carbonsäureesters in einem Suspensoidbett-Reaktionssystem, einem Festbett-Reaktionssystem oder einem Fließbett-Reaktionssystem durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen