



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 08 777 T2 2004.03.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 094 051 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 08 777.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 121 002.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.04.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.03.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 29/141**
B01J 23/80

(73) Patentinhaber:

Saudi Basic Industries Corp., Riyadh, SA

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FI, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Mahmud, Dr., Meftahuddin, PO Box 42503, 11551 Riyadh, SA; Faizi, Ahmad Kamal, PO Box 42503, 11551 Riyadh, SA; Anchoori, Vidyasagar, Dr., Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia, SA; Al-Qahtani, Abdullah, Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia, SA

(54) Bezeichnung: **Flüssigphase katalytisches Hydrierungsverfahren zur Umwandlung von Aldehyden in die entsprechenden Alkohole**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG** Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft im allgemeinen ein heterogenes Verfahren für die Flüssigphasenhydrierung von Aldehyden zu den entsprechenden Alkoholen unter Verwendung eines CuO/ZnO-Katalysators in reduzierter Form in der Gegenwart von Aluminium. Insbesondere betrifft diese Erfindung die Hydrierung von Hydroxypivaldehyd zu Neopentylglycol.

Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Aldehyde und entsprechende primäre Alkohole sind zwei allgemeine Klassen organischer Verbindungen. Es gibt mehrere Methoden, die in jedem Lehrbuch der organischen Chemie und in der Patentliteratur für die Umsetzung von Aldehyden zu den entsprechenden primären Alkoholen bekannt sind, wie chemische Reduktionsverfahren unter Verwendung von Alkali- oder Erdalkalimetall-erhaltenen Borhydriden oder Aluminiumhydriden und Metallkatalysierte Hydrierung. Chemische Reduktionsverfahren sind selten kommerziell rentabel. Die Geeignetheit von Metall-katalytischen Verfahren wird bestimmt durch den Umsatz von Aldehyden, insbesondere in Gegenwart von schädlichen Verunreinigungen, wie Aminen oder anderen Basen, die Selektivität des primären Alkoholprodukts, den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Druck, und sogar noch wichtiger durch Umweltfragen, die durch die Metallkatalysatoren hervorgerufen werden.

[0003] Einige der herkömmlicherweise verwendeten Metallkatalysatoren, obwohl sie spezifischerweise zur Hydrierung von Hydroxypivaldehyd zum Herstellen von Neopentylglykol verwendet werden, können ebenfalls gleich effektiv sein, um jedes Aldehyd zu dem entsprechenden primären Alkohol zu hydrieren. Dieses Verfahren ist in den japanischen Patentveröffentlichungen 33169/1974, 17568/1978, den U.S. 1,048,530, 1,219,162, 3,920,760, 4,021,496, dem deutschen Patent 1014089 und den europäischen Patenten 44421, 44444 offenbart. In diesen Patenten werden Raney-Nickel-, Ni-Cr-, Cu-Zn-, Cu-Al-, Cu-Cr- und Cr-Ba-Katalysatoren als Katalysatoren zur Verwendung in einer solchen Hydrierungsreaktion offenbart.

[0004] Diese herkömmlichen Katalysatoren leiden unter den Problemen, daß die katalytische Aktivität unzureichend ist und somit die Reaktion durchgeführt werden muß unter hohen Druckbedingungen, und daß die katalytische Aktivität nicht aufrechterhalten werden kann auf einem hohen Niveau für eine lange Zeitdauer, da sie abnimmt unter dem Einfluß kleiner Mengen an Verunreinigungen, die in den Ausgangsmaterialien, den Aldehyden, enthalten sind. In dem Falle des Raney-Nickel-Katalysators treten verschiedene Probleme auf beispielsweise sind die Herstellung und Handhabung des Katalysators nicht einfach, die katalytische Aktivität ist unzureichend und ferner kann sie nicht für eine lange Zeit aufrechterhalten werden, und da der Katalysator in einer Slurry-Form verwendet wird, wird das Verfahren notgedrungen verkompliziert.

[0005] Die folgenden sind einige Dokumente aus dem Stand der Technik, die mit unserer Erfindung verwandt sind. Beispielsweise J. S. Salek et al. in der US 5,146,012 (übertragen an Aristech Chem) haben die Verwendung von Kupferchromit für die Hydrierung von Hydroxypivaldehyd zu Neopentylglykol offenbart. Katalysatoren auf Chrombasis werden im allgemeinen nun umwelttechnisch annehmbar.

[0006] Die britischen Patente 1,017,618 und 1,048,530 beschreiben die Hydrierung von Hydroxypivaldehyd zu Neopentylglykol in der Gegenwart eines Kupfer/Chromoxid-Katalysators. Jedoch ergab dieser Katalysator eine schlechte Selektivität von Neopentylglykol aufgrund der Bildung einiger Nebenprodukte.

[0007] In anderen Dokumenten des Stands der Technik, wie in der US 4,250,337 (übertragen an Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Deutschland) und in der US 4,855,515 (übertragen an Eastman Kodak, U.S.A.) sind Barium- bzw. Mangan-geförderte Kupferchromite als Hydrierungskatalysatoren offenbart worden. Die Reaktionen wurden durchgeführt bei 34,24-68,50 bar (500-1.000 psig) und bei einer Temperatur von 170-220°C. Es ist nun bekannt, daß ein Katalysator auf Chrombasis Gesundheitsrisiken darstellt. Zudem kann dieser Katalysator bei hohen Temperaturen das Ausgangsmaterial Hydroxypivaldehyd zersetzen, was die Qualität des Endprodukts nachteilig beeinflusst und seine Ausbeute vermindert.

[0008] Die deutsche veröffentlichte Anmeldung 1957551 offenbart die Verwendung von Katalysatoren auf Cobalt- und Nickelbasis bei der Hydrierung von Hydroxypivaldehyd zu Neopentylglykol bei hohen Hydrierungstemperaturen. Ein noch weiteres Dokument aus dem Stand der Technik, WO 98/17614 (übertragen an LG Chemicals, Korea), hat die Verwendung von Raney-Nickel bei der Hydrierung von Hydroxypivaldehyd bei niedrigen Temperaturen beschrieben. Jedoch werden diese Übergangsmetallkatalysatoren durch die Gegenwart von Spuren Mengen von Formaldehyd oder Isobutyraldehyd oder Trialkylamin deaktiviert, welche als Verunreinigungen in dem Ausgangsmaterial Hydroxypivaldehyd vorhanden sind. Außerdem können diese Katalysatoren aufgrund ihrer pyrophoren Natur nicht leicht hergestellt und gehandhabt werden, wenn sie in der Slurry-Form verwendet werden müssen.

[0009] T. Ninomiya et al. haben in der US 4,933,473 (übertragen an Mitsubishi Gas, Japan) die Verwendung eines trimetallischen Katalysatorsystems (Pt/Ru/W) zur Hydrierung von Hydroxypivaldehyd beschrieben. Ob-

wohl eine 100%-ige Umsetzung des Ausgangsaldehyds und eine 100 %-ige Selektivität des Produkts bei niedrigen Reaktionstemperaturen wie 120°C und bei niedrigem Druck von 9,58–10,27 bar (140–150 psig) erhalten werden, ist eine Kommerzialisierung dieses Katalysatorsystems aufgrund der hohen Kosten dieser Metalle unwahrscheinlich.

[0010] In einem der Dokumente des nächstkommenden Stands der Technik, EP 484800, wird die Verwendung von CuO/ZnO in der Gegenwart von ZrO zur Hydrierung von Hydroxypivaldehyd offenbart, wobei die Verwendung von 25 Gew.-% Äquivalenten des Katalysators das Verfahren kommerziell nicht attraktiv macht.

[0011] Der nächstkommende Stand der Technik erscheint die europäische Patentanmeldung EP 008767 (übertragen an Union Carbide) zu sein, wobei ein CuO/ZnO-Katalysatorsystem zum Reduzieren von Aldehyden zu den entsprechenden primären Alkoholen offenbart wird. Jedoch ist dieses Verfahren stark begrenzt lediglich auf ein Gasphasenverfahren. Es war nicht leicht offensichtlich, ob dieses Katalysatorsystem gleich gut in einem Flüssigphasenverfahren gearbeitet hätte, im allgemeinen mit allen anderen Arten von Aldehyden, wie aromatischen oder heterocyclischen oder anderen verzweigten aliphatischen Aldehyden.

[0012] Daher ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Schwierigkeiten und Nachteile zu überwinden, auf die im Stand der Technik gestoßen wird, durch Bereitstellen eines Flüssigphasenhydrierungsverfahrens unter Verwendung eines neuen Katalysatorsystems, das eine reduzierte Form von CuO/ZnO in der Gegenwart von Aluminium umfaßt, einem Promotor für eine überlegene Leistung.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Die vorliegende Erfindung stellt ein allgemeines Flüssigphasenhydrierungsverfahren für Aldehyde zu den entsprechenden primären Alkoholen bereit. Das Katalysatorsystem umfaßt Kupferoxid und Zinkoxid mit Aluminium als einen Promotor. Das Verfahren dieser Erfindung, obwohl allgemein, ist insbesondere geeignet für die Hydrierung von Hydroxypivaldehyd zu Neopentylglykol. Dieses Verfahren ermöglicht, daß die Dehydrierung bei moderaten Drücken, wie 27,39 bis 34,24 bar (400–500 psig) durchgeführt werden kann und eine 100%-ige Umsetzung des Aldehyds mit einer 100%-igen Selektivität des gewünschten Alkohols bereitstellt.

Vorteilhafter Effekt der Erfindung

[0014] Die Effizienz des Katalysators wird sogar in der Gegenwart von schädlichen Verunreinigungen, wie Trialkylamin und quartärem Ammoniumhydroxid, erhalten, die überführt werden können zu bestimmten Rohaldehydprodukten während ihrer Synthese.

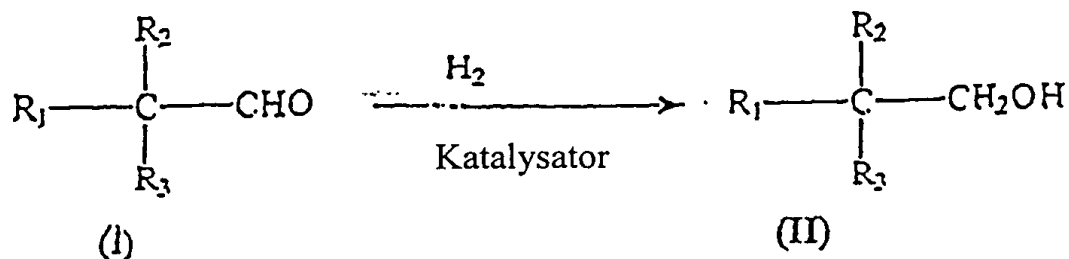
[0015] Diese Erfindung ist insbesondere geeignet zum Herstellen von Neopentylglykol aus Hydroxypivaldehyd in 100%-iger Selektivität, da sich dieser Aldehyd nicht unter Hydrierungsbedingungen dieser Erfindung zersetzt.

[0016] Das besondere Produkt, nämlich 2,2-Dimethyl-1,3-dihydroxypropan (Neopentylglykol) des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schmierstoffen, Kunststoffen, Oberflächenbeschichtungen und synthetischen Harzen, beispielsweise entsprechenden Polyestern.

[0017] Das Verfahren der Erfindung kann ein kontinuierliches Verfahren oder ein Chargenverfahren sein.

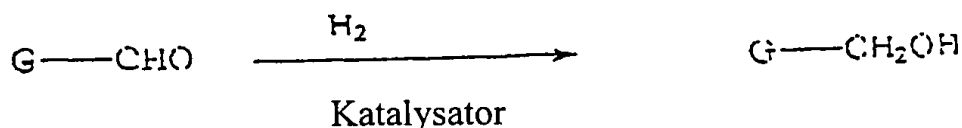
Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0018] Die folgende ist die Grundreaktion der vorliegenden Erfindung:



wobei R₁, R₂ und R₃ unabhängig geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen sein können, die 1–18 Kohlenstoffatome enthalten, oder gerade Alkylgruppen, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, wobei ein oder mehrere Heteroatome, wie Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Phosphoratome, dazwischenliegen, oder alicyclische Ringe sein können, die drei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, wenn der bzw. die Ring(e) Heteroatome enthalten können oder nicht, oder R₁, R₂ und R₃ zusammen oder wechselweise einen alicyclischen oder aromatischen Ring bilden können, oder irgendeine oder mehrere der R-Gruppen eine oder mehrere, primäre oder sekundäre oder tertiäre Alkoholgruppe(n) enthalten können.

Ebenfalls ist



(III)

(IV)

[0019] wobei die G-Gruppe ein substituierter oder nicht-substituierter und kondensierter oder isolierter, aromatischer oder heterocyclischer Ring bzw. Ringe sein kann bzw. können. Beispielsweise kann er eine p-Hydroxybenzylgruppe oder eine Pyridinyl- oder Furylgruppe sein.

[0020] Der Katalysator kann durch irgendeines der Verfahren hergestellt werden, die auf dem Fachgebiet bekannt sind zum Bilden eines Komposits aus Kupferoxid und Zinkoxid. Der Katalysator kann hergestellt werden durch Fixieren der getrennten Oxide, durch Co-Niederschlag der Oxalate, Carbonate oder Acetate, gefolgt von einer Calcinierung. Das Co-Ausfällungsverfahren ist bevorzugt. Im allgemeinen wird die Mischung aus CuO und ZnO in der Gegenwart des Promotormetalls durch Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur in dem Bereich von zwischen 160°C und 250°C für mehrere Stunden, bevorzugt 8 bis 24 Stunden, reduziert.

[0021] Der Katalysator der vorliegenden Erfindung kann verwendet werden in einer Pulverform oder einer Tablettenform, die durch Druckformen erhalten wird. Er kann verwendet werden in jedem Reaktionssystem, wie einem Festbettssystem oder einem Fließbettssystem. Nach Aktivierung durch Hydrierung gemäß dem gewöhnlichen Verfahren wird der Katalysator in der Hydrierungsreaktion der vorliegenden Erfindung verwendet.

[0022] Die Mischung aus CuO und ZnO und dem Promotor wird vor deren Verwendung als Katalysator in dem Aldehydhydrierungsverfahren reduziert. Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid oder Mischungen derselben werden als die Reduzierungsmittel verwendet. Der Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid oder Mischungen derselben werden im allgemeinen mit einem Inertgas, wie Dampf, Stickstoff oder Verbrennungsgas, vermischt, um die Katalysatorbetttemperatur aufrechtzuerhalten und die Reduktionswärme abzuführen.

[0023] Eine Reduktion der Mischung aus CuO und ZnO in Gegenwart des Promotormetalls ist vollständig, wenn kein weiterer Wasserstoff umgesetzt wird, wie es durch Analyse des Einlaß- und Auslaßwasserstoffs gezeigt wird. Eine vollständige Reduktion der Mischung findet statt, wenn die gesamte Menge an Wasser, die in der Reduktion hergestellt wird, gleich ist dem stöchiometrischen Wert von Wasser, der hergestellt werden sollte, wenn eine gegebene Menge an Kupferoxid zu Kupfer reduziert wird. Dieser Wert ist etwa 36 Gramm Wasser pro 450 Gramm Katalysator für eine Mischung, die 35 Gew.-% CuO enthält.

[0024] Der Katalysator wird im allgemeinen in Pellets, Tabletten oder irgendeine andere geeignete Form vor der Verwendung durch herkömmliche Methoden gebildet, was einen geeigneten Oberflächenbereich bereitstellt.

[0025] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird am günstigsten durchgeführt in einem Chargenbetrieb, obwohl kontinuierliche oder halbkontinuierliche Betriebe ebenfalls verwendet werden können.

[0026] Gewöhnlicherweise wird ein alkoholisches Medium, wie Ethanol oder Methanol, als ein Reaktionslösungsmittel in einer solchen Menge verwendet, daß die Hydroxypivaldehyd- oder irgendeine andere Aldehydkonzentration innerhalb des Bereichs von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% liegt. Im Falle von Hydroxypivaldehyd tritt, wenn die Konzentration größer ist als 80 Gew.-%, eine Tischenko-Reaktion zwischen den Hydroxypivaldehyden selbst auf, was in Neopentylglykolester von Hydroxypivalinsäure als Nebenprodukt resultiert, welches für eine praktische Verwendung nicht geeignet ist.

[0027] Die Hydrierung kann chargenweise oder kontinuierlich durchgeführt werden, vorteilhafterweise bei 100–200°C, bevorzugt 120–180°C, unter einem moderaten Druck von 1,36–34,24 bar (20 psig bis 500 psig), bevorzugt von 27,39 bis 34,24 bar (400–500 psig). In einem chargenweisen Hydrierungsverfahren wird der Katalysator gewöhnlicherweise verwendet in einer Menge von 2–12 Gew.-%, bevorzugt von 5–10 Gew.-%, basierend auf dem Aldehyd, mit einer Reaktionszeit von 1–4 Stunden, bevorzugt 2–3 Stunden. Gemäß der Erfindung wird der Katalysator mit Wasserstoff bei einem Druck von 20,54 bis 34,24 bar (300–500 psig), bevorzugt 27,39 bis 34,24 bar (400–500 psig) und bei einer Temperatur von 100–200°C, bevorzugt 120–160°C, reduziert, wobei das Lösungsmittel Alkohol, bevorzugt Methanol oder Ethanol, insbesondere Methanol und Wassermischung, ist.

[0028] Gemäß der Erfindung sind die Atomverhältnisse der Komponenten in dem Katalysator von 0,8–1,25 Kupfer und 1,5–2,5 Zink, besonders bevorzugt 1,0–1,1 Kupfer und 1,8–2,0 Zink. Auf ähnliche Weise sind gemäß dieser Erfindung die Atomverhältnisse von Kupfer zu Aluminium 1,0–1,5 Kupfer, 0,75–1,20 Aluminium, besonders bevorzugt 1,20–1,40 Kupfer und 0,90–1,10 Aluminium.

[0029] Die Katalysatorkomponente, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist umweltfreundlich und ist leicht herzustellen und handzuhaben in einem industriellen Maßstab. Ferner wird die Gegenwart von Trialkylaminen, oder Formaldehyd diesen Katalysator nicht deaktivieren, und die Hydrierung kann durchge-

führt werden mit rohem Hydroxypivaldehyd, wodurch die Isolierungs- und Reinigungsschritte vermieden werden. Gemäß dieser Erfindung beeinflusst sogar die Gegenwart von Benzyltrimethylammoniumhydroxid bei der Hydrierung von Hydroxypivaldehyd nicht nachteilig die Umsetzung von Hydroxypivaldehyd, die Selektivität des Produkts Neopentylglykol und die Aktivität des Katalysators.

[0030] Gemäß dieser Erfindung ist die Hydroxypivaldehydumsetzung 100 % und die Selektivität des Neopentylglykols ist ebenfalls 100%, wodurch die gewünschte Produktausbeute als quantitativ erscheint und frei ist von jeglichen nicht-gewünschten Verunreinigungen.

[0031] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist geeignet für die Hydrierung von geraden oder verzweigten Aldehyd(en), die die Anzahl von Atomen oder Gruppen enthalten, die in Formeln (I) und (III) spezifiziert sind. Diese Aldehyde schließen gesättigte Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd, Isobutyraldehyd, n-Butyraldehyd, Isopentylaldehyd, n-Pentylaldehyd, 2-Methylpentylaldehyd, Crotonaldehyd, 2-Ethylhexaldehyd, Methylpentylaldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, und ungesättigte C₃₋₈-Aldehyde, wie Acrolein, 2-Ethylpropylacrolein, und Benzaldehyd, Furaldehyd, Pyridinylaldehyd und dergleichen ein. Der Aldehyd kann in einem im wesentlichen reinen Zustand oder vermischt mit einer Komponente(n), die eine andere ist als ein Aldehyd, sein. Ferner kann eine Mischung von Aldehyden verwendet werden.

[0032] Ein Oxo-Verfahren oder eine Cross-Aldol-Kondensation kann den Aldehyd oder die Mischung von Aldehyden, die hierin verwendet werden, erhalten. Ein Teil der Gesamtheit der Produktmischung eines Oxo-Verfahrens kann verwendet werden. Somit können die Produkte des bzw. der Aldehyd(e) oder ein Teil derselben aus dem Produktstrom eines Oxo-Verfahrens zur Hydrierung durch das Verfahren dieser Erfindung abgetrennt werden. Zum Zwecke eines Bereitstellens einer Aldehydzufuhr kann ein herkömmlicher Oxo-Produktstrom verwendet werden.

[0033] Der Aldehyd oder die Mischung von Aldehyden, der bzw. die hierin verwendet wird, kann ebenfalls erhalten werden durch Verfahren, die andere sind als Oxo-Verfahren, wie durch Oxidation von Olefinen oder gesättigten Kohlenwasserstoffen oder durch eine Aldolkondensation.

[0034] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Kontaktieren einer flüssigphasigen Lösung eines Aldehyds bzw. Aldehyden der Formel (I) und (III) und Wasserstoff alleine oder in Vermischung mit anderen Gasen (wünschenswerterweise Gasen, die gegenüber dem Aldehyd und dem Katalysator inert sind), mit einem festen Katalysator, der eine reduzierte Mischung aus CuO und ZnO in der Gegenwart eines Promotors, wie Aluminium, oder irgendeines anderen Metalls der Gruppe III des Periodensystems umfaßt. Die gasförmige Mischung, die Wasserstoff enthält, schließt Inertgase, wie Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid, ein.

[0035] Der Begriff "Wasserstoff-enthaltendes Gas", wenn er hierin verwendet wird, schließt sowohl im wesentlichen reines Wasserstoffgas als auch gasförmige Mischungen, welche Wasserstoff enthalten, ein.

[0036] Das Molverhältnis von enthaltendem Wasserstoffgas zu Aldehyden) kann im allgemeinen von 15 bis 40 und bevorzugt von 20 bis 30 sein.

[0037] Das Hydrierungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird durchgeführt bei einer Temperatur von zwischen 110° und 180°C, bevorzugt zwischen 130 und 170°C, und bei einem Druck von zwischen 1,36 und 34,24 bar (20 und 500 psig), bevorzugt zwischen 27,39 und 34,24 bar (400 und 500 psig).

[0038] Das Alkoholprodukt aus der Hydrierungsreaktion in dem Chargenverfahren wird aus der Reaktionsmischung unter Verwendung der herkömmlichen Verfahren isoliert. Der Katalysator wird abfiltriert und für die nächste Charge wiederverwendet. Das Lösungsmittel aus dem Filtrat wird durch einen Rotationsverdampfer entfernt. Das wiedergewonnene Lösungsmittel wird in der nächsten Charge recycelt. Das restliche Rohprodukt ist nahezu rein, es kann jedoch weiter gereinigt werden durch fraktionierte Destillation oder fraktionierte Kristallisation, abhängig von der Natur des Alkoholprodukts.

[0039] Die folgenden Beispiele sind lediglich veranschaulichend und werden nicht dargestellt als eine Definition der Grenzen der Erfindung.

BEISPIEL 1

HYDRIERUNG VON HYDROXYPIVALDEHYD:

[0040] Eine Menge von 1,0 Gramm des Katalysators (CuO/ZnO/Aluminiumoxid) in 50 ml Methanol wurde in einem Parr-Reaktor mit 300 ml Fassungsvermögen angeordnet. Die Inhalte wurden mit Wasserstoff bei 170°C unter einem Druck von 400–500 psig für 2–3 Stunden behandelt, gekühlt auf Raumtemperatur, der Druck abgelassen, gefolgt von der Zugabe von 10,0 Gramm Hydroxypivaldehyd in 50 ml Methanol. Die Hydrierung wurde durchgeführt bei 170°C unter einem Druck von 27,39 bis 34,27 bar (400–500 psig) für 2–3 Stunden. Die Umsetzung des Hydroxypivaldehyds war 100%, bereitstellend eine 100%-ige Selektivität von Neopentylglykol, dem gewünschten Alkoholprodukt.

BEISPIEL 2

HYDRIERUNG VON BENZALDEHYD:

[0041] Eine Menge von 1,0 Gramm des Katalysators (CuO/ZnO/Aluminiumoxid) in 50 ml Methanol wurde in einem Parr-Reaktor mit 300 ml Fassungsvermögen angeordnet. Die Inhalte wurden mit Wasserstoff bei 170°C unter einem Druck von 400–500 psig für 2–3 Stunden behandelt, gekühlt auf Raumtemperatur, der Druck abgelassen, gefolgt von der Zugabe von 10,0 Gramm Benzaldehyd in 50 ml Methanol. Die Hydrierung wurde durchgeführt bei 170°C unter einem Druck von 27,39 bis 34,24 bar (400–500 psig) für 2–3 Stunden. Die Umsetzung des Benzaldehyds war 100%, bereitstellend eine 100%-ige Selektivität von Benzylalkohol, dem gewünschten Alkoholprodukt.

BEISPIEL 3

HYDRIERUNG VON 4-HYDROXYBENZALDEHYD:

[0042] Eine Menge von 1,0 Gramm des Katalysators (CuO/ZnO/Aluminiumoxid) in 50 ml Methanol wurde in einem Parr-Reaktor mit 300 ml Fassungsvermögen angeordnet. Die Inhalte wurden mit Wasserstoff bei 170°C unter einem Druck von 400–500 psig für 2–3 Stunden behandelt, gekühlt auf Raumtemperatur, der Druck abgelassen, gefolgt von der Zugabe von 10,0 Gramm 4-Hydroxybenzaldehyd in 50 ml Methanol. Die Hydrierung wurde durchgeführt bei 170°C unter einem Druck von 27,39 bis 34,24 bar (400–500 psig) für 2–3 Stunden. Die Umsetzung des Benzaldehyds war 100%, bereitstellend eine 100%-ige Selektivität von 4-Hydroxybenzylalkohol, dem gewünschten Alkoholprodukt.

BEISPIEL 4

HYDRIERUNG VON ISOBUTYRALDEHYD:

[0043] Eine Menge von 1,0 Gramm des Katalysators (CuO/ZnO/Aluminiumoxid) in 50 ml Methanol wurde in einem Parr-Reaktor mit 300 ml Fassungsvermögen angeordnet. Die Inhalte wurden mit Wasserstoff bei 170°C unter einem Druck von 27,39 bis 34,24 bar (400–500 psig) für 2–3 Stunden behandelt, gekühlt auf Raumtemperatur, der Druck abgelassen, gefolgt von der Zugabe von 10,0 Gramm Isobutyraldehyd in 50 ml Methanol. Die Hydrierung wurde durchgeführt bei 170°C unter einem Druck von 400–500 psig für 2–3 Stunden. Die Umsetzung des Isobutyraldehyds war 100%, bereitstellend eine 100%-ige Selektivität von Isobutylalkohol, dem gewünschten Alkoholprodukt.

BEISPIEL 5

HYDRIERUNG VON n-BUTYRALDEHYD:

[0044] Eine Menge von 1,0 Gramm des Katalysators (CuO/ZnO/Aluminiumoxid) in 50 ml Methanol wurde in einem Parr-Reaktor mit 300 ml Fassungsvermögen angeordnet. Die Inhalte wurden mit Wasserstoff bei 170°C unter einem Druck von 27,39 bis 34,24 bar (400–500 psig) für 2–3 Stunden behandelt, gekühlt auf Raumtemperatur, der Druck abgelassen, gefolgt von der Zugabe von 10,0 Gramm n-Butyraldehyd in 50 ml Methanol. Die Hydrierung wurde durchgeführt bei 170°C unter einem Druck von 27,39 bis 34,24 bar (400–500 psig) für 2–3 Stunden. Die Umsetzung des n-Butyraldehyds war 100 %, bereitstellend eine 100%-ige Selektivität von n-Butylalkohol, dem gewünschten Alkoholprodukt.

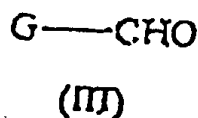
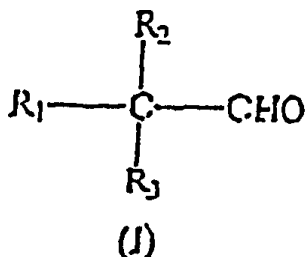
[0045] Die Merkmale, die in der vorangegangenen Beschreibung oder in den Ansprüchen offenbart sind, können sowohl getrennt als auch in irgendeiner Kombination derselben Ausgangspunkt zur Realisierung der Erfindung in unterschiedlichen Formen derselben sein.

Patentansprüche

1. Heterogenes Flüssigphasenverfahren für die katalytische Hydrierung von Aldehyden zu den entsprechenden Alkoholen, wobei das Verfahren umfaßt ein Umsetzen eines Aldehyds in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung mit Wasserstoffgas in der Gegenwart eines Katalysators, welcher eine reduzierte Mischung aus festem CuO/ZnO, aktiviert mit Aluminium, umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration des Aldehyds in der alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösung innerhalb des Bereichs von 10 bis 80 Gewichtsprozent liegt, wenn das Verfahren gestartet wird, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, und wobei das Atomverhältnis von Kupfer zu Aluminium 1,0 – 1,5: 0,75 – 1,2 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Hydrierung durchgeführt wird bei einer Temperatur zwischen 110°C und 180°C und einem Druck zwischen 1,36 und 34,24 bar (20 und 500 psig).

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei welchem der Aldehyd dargestellt wird durch Formel (I) oder durch Formel (III):



wobei R_1 , R_2 und R_3 unabhängig geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen sind, welche 1 – 18 Kohlenstoffatome enthalten, oder gerade Alkylgruppen, welche 1 – 18 Kohlenstoffatome mit einem oder mehreren Heteroatomen, wie Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratomen, die dazwischen verteilt sind, enthalten, oder alicyclische Ringe, die drei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, wo der bzw. die Ringe Heteroatome enthalten können oder nicht, oder wobei R_1 , R_2 und R_3 zusammen oder wechselweise einen alicyclischen oder aromatischen Ring (Ringe) bilden, oder wobei eine oder mehrere der R-Gruppen eine oder mehrere primäre oder sekundäre oder tertiäre Alkoholgruppe(n) enthalten; und wobei G substituierter oder nicht substituierter und kondensierter oder isolierter aromatischer oder heterocyclischer Ring (Ringe) ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem G eine p-Hydroxybenzylgruppe oder eine Pyridinyl- oder Furyl-Gruppe ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem der Aldehyd ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Hydroxypivaldehyd, Isobutyraldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd und p-Hydroxybenzaldehyd.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem der Aldehyd Hydroxypivaldehyd ist, der mit entweder Triethylamin oder Benzyltrimethyl/Ethylammoniumhydroxid kontaminiert ist, welche verwendet werden als ein basischer oder Base/phasentransferkatalysator (PTC)-Katalysator bei der Herstellung des Aldehyds.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem der Aldehyd Hydroxypivaldehyd ist, der mit entweder Formaldehyd und/oder Isobutyraldehyd kontaminiert ist, was teilweise unregiiert während der Herstellung von Hydroxypivaldehyd verbleibt.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem das Atomverhältnis von Kupfer zu Zink in dem Katalysator, der verwendet wird, 0,8–1,25 : 1,5–2,5 ist.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei welchem der Aldehyd in einem Lösungsmittel gelöst wird, welches Methanol oder Ethanol oder bevorzugt eine Mischung aus einem dieser zwei Lösungsmittel und Wasser umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen