(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00581 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07C 45/00, 47/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06859

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juni 2001 (19.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 44 809.7 28. Juni 2000 (28.06.2000) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHWERIN, Albrecht** [DE/DE]; Talstrasse 106a, 40217 Düsseldorf (DE). **PELZER, Gerrit** [DE/DE]; Am Bärenkamp 4a, 40489 Düsseldorf (DE). **FRIESENHAGEN, Lothar** [DE/DE]; Bonner Strasse 14, 40589 Düsseldorf (DE). **GUTSCHE, Bernhard** [DE/DE]; Kalstert 96, 40724 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: IL, JP, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/00581 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ALDEHYDES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALDEHYDEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing aldehydes. Said method consists of continuously dehydrating fatty alcohols in the presence of oxidic copper/zinc catalysts, at temperatures ranging between 200 and 280 °C and pressures ranging between 10 mbar and 1 bar.

(57) **Zusammenfassung:** Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, bei dem man Fettalkohole in Gegenwart von oxidischen Kupfer/Zink-Katalysatoren bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 280 °C und Drücken im Bereich von 10 mbar bis 1 bar kontinuierlich dehydriert.

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Riechstoffe und betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Fettaldehyden.

Stand der Technik

Niedere Aldehyde, wie beispielsweise 1-Octanal oder 1-Decanal stellen begehrte Rohstoffe für die Riechstoffindustrie dar. Ihre Herstellung ausgehend von Fettalkoholen ist aus dem Stand der Technik beispielsweise durch Oxidation mit Hypochlorit in Gegenwart von 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxyl („Tempo") bekannt. Die Luftoxidation der Alkohole kann in Gegenwart von Ruthen- oder Platin-Katalysatoren erfolgen. Des weiteren lassen sich ungesättigte Alkohole unter dem Einfluß von Einsenpentacarbonyl zu Aldehyden isomerisieren. Ausgehend von Fettsäuren erhält man die Aldehyde durch Hydrierung an oxidischen Kupferkatalysatoren vom Adkins-Typ oder durch Umsetzung mit Persäuren in Gegenwart von Titan(IV)oxid. Über den Einsatz von heterogenen oxidischen Kupferkatalysatoren zur Dehydrierung von Fettalkoholen wird in **RO 0111820** (Comb.Chim.Rimnicu Vilcea) berichtet. In der **EP 0320074 A1** (Engelhard) werden für den gleichen Zweck mit Eisen dotierte Kupferkatalysatoren vorgeschlagen. Eine klassische Methode stellt die Rosenmund-Reaktion dar, bei der man Säurechloride an Lindlar-Katalysatoren zu den entsprechenden Aldehyden hydriert. In diesem Zusammenhang sei auf die Übersichtsartikel in **J.Am.Chem.Soc. 109, 3786 (1987), J.Org.Chem. 52, 2259 (1987)** und **Tetrahedron Lett. 28, 4575 (1987)** hingewiesen.

Die bekannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie technisch aufwendig sind, niedrige Ausbeuten erbringen und/oder sich durch unbefriedigende Selektivitäten auszeichnen. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat dem entsprechend darin bestanden, ein neues Verfahren zur Verfügung zu stellen, welche die genannten Nachteile des Stands der Technik zuverlässig vermeidet.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, bei dem man Fettalkohole in Gegenwart von oxidischen Kupfer/Zink-Katalysatoren bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 280 °C und Drücken im Bereich von 10 mbar bis 1 bar kontinuierlich dehydriert.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass unter Einsatz der genannten Katalysatoren die kontinuierlich Dehydrierung von Fettalkoholen zu Fettaldehyden in Ausbeuten oberhalb von 60 und mit Selektivitäten oberhalb von 90 % der Theorie gelingt.

Fettalkohole

Als Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte primäre Alkohole, die der Einfachheit halber unter der Bezeichnung Fettalkohole zusammengefaßt werden und vorzugsweise der Formel (I) folgen, in der

$$\mathbf{R^1OH} \qquad \mathbf{(I)}$$

in der R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 12 und insbesondere 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt ist der Einsatz von Caprylalkohol (1-Octanol), 2-Ethylhexanol und Caprinalkohol (1-Decanol) sowie deren Mischungen.

Synthese

Die Herstellung der Fettaldehyde findet vorzugsweise in einem Schachtreaktor mit Katalysatorfestbett statt. Bei den oxidischen Kupfer/Zink-Katalysatoren handelt es sich um kommerzielle Adkins-Kontakte, d.h. Feststoffe mit Spinellstruktur, die vorzugsweise als weitere Metallkomponenten Chrom, Cadmium, Cer, Barium, Silicium und/oder Aluminium enthalten. Besonders bevorzugt sind basische Kupfer/Zink/Aluminiumoxide. Üblicherweise findet die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 280, vorzugsweise 240 bis 260 °C statt. Die Dehydrierung erfolgt entweder drucklos oder aber bei einem vermindertem Druck im Bereich von vorzugsweise 20 bis 40 mbar. Dabei kann die Liquid Hour Space Velocity (LHSV) im Bereich von 1 bis 3, vorzugsweise 1,1 bis 2,6 h^{-1} liegen. Die Ausbeute an Fettaldehyden liegt im Bereich von mindestens 60 und vorzugsweise 65 bis 70 % der Theorie, während die Selektivität mindestens 90 und vorzugsweise 95 bis 98 % beträgt. Es empfiehlt sich die Dehydrierung in Gegenwart von Stickstoff als Trägergas durchzuführen.

Beispiele

In einem kontinuierlichen Druckreaktor mit oxidischem Katalysatorfestbett wurden Fettalkohole bei einer Temperatur von 250 °C und Drücken im Bereich von 20 mbar bis Normaldruck zu den entsprechenden Aldehyden dehydriert. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Aldehyde wurden in Ausbeuten von 60 bis 70 % und Selektivitäten von mehr als 90 % der Theorie erhalten.

Tabelle 1
Kontinuierliche Dehydrierung von Fettalkoholen

Versuchsparameter	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Edukt	1-Octanol	1-Decanol	1-Decanol	1-Octanol	1-Octanol
Produkt	1-Octanal	1-Decanal	1-Decanal	1-Octanal	1-Octanal
Katalysatormetall	Cu/Zn/Al [1)]	Cu/Zn/Al [1)]	Cu/Zn	Cu/Zn	Cu/Si
LHSV [h^{-1}]	1,1	1,1	2,6	1,8	0,7
Temperatur [°C]	250	250	250	250	250
Druck [mbar]	1000	20	42	40	17
Umsatz Edukt [% d. Th.]	73	61	69	67	88
Ausbeute Produkt [% d. Th.]	66	57	67	64	84
Selektivität [% d. Th.]	90	93	97	97	95

1) Leuna-Katalysator 1962

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, bei dem man Fettalkohole in Gegenwart von oxidischen Kupfer/Zink-Katalysatoren bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 280 °C und Drücken im Bereich von 10 mbar bis 1 bar kontinuierlich dehydriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass man Fettalkohole der Formel **(I)** einsetzt,

   $$\mathbf{R^1OH} \qquad \mathbf{(I)}$$

   in der R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass man Kupfer/Zink-Katalysatoren einsetzt, welche als weitere Metallkomponenten Chrom, Cadmium, Cer, Barium, Silicium und/oder Aluminium enthalten.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** dass man die Katalysatoren in einem Festbett anordnet.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass man die Dehydrierung bei Temperaturen im Bereich von 240 bis 260 °C durchführt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** dass man die Dehydrierung bei Drücken im Bereich von 20 bis 40 mbar durchführt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** dass man die Dehydrierung bei einer Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) vom 1 bis 3 h^{-1} durchführt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet,** dass man die Dehydrierung in Gegenwart von Stickstoff als Trägergas durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir tional Application No
PCT/EP 01/06859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C45/00 C07C47/02

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)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 23 58 254 A (WACKER CHEMIE GMBH) 5 June 1975 (1975-06-05) Seite 6, Beispiel 7 der Tabelle, Seite 3, Zeilen 1-3 ---	1-8
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197747 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1977-83428Y XP002183814 & JP 50 130708 A (KINKI UNIVERSITY), 16 October 1975 (1975-10-16) abstract ---	1-8
A	US 4 891 446 A (SLAUGH LYNN H) 2 January 1990 (1990-01-02) column 1, line 21 - line 33 ---	1-8
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 November 2001	05/12/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Seufert, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/06859

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197829 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1978-52821A XP002183815 & SU 572 450 A (PAKHOMOVA L S), 26 December 1977 (1977-12-26) abstract	1-8
X	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1973-15084U XP002183816 & SU 345 115 A (SULTANOV AS KHASANOVA NA) abstract	1-8
X	"Index" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 197, no. 2, 1 May 2000 (2000-05-01), pages 319-324, XP004272327 ISSN: 0926-860X Seite 96, Punkt 2, Seite 97, linke Spalte, Zeilen 1-4	1-8
X	US 5 227 530 A (SATEK LARRY C ET AL) 13 July 1993 (1993-07-13) column 6, line 40 -column 7, line 28; claims 1,5	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir tional Application No
PCT/EP 01/06859

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2358254 A	05-06-1975	DE 2358254 A1	05-06-1975
JP 50130708 A	16-10-1975	NONE	
US 4891446 A	02-01-1990	NONE	
SU 572450 A	15-09-1977	SU 572450 A1	15-09-1977
SU 345115 A		NONE	
US 5227530 A	13-07-1993	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir tionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06859

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/00 C07C47/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 23 58 254 A (WACKER CHEMIE GMBH) 5. Juni 1975 (1975-06-05) Seite 6, Beispiel 7 der Tabelle, Seite 3, Zeilen 1-3 ---	1-8
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197747 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1977-83428Y XP002183814 & JP 50 130708 A (KINKI UNIVERSITY), 16. Oktober 1975 (1975-10-16) Zusammenfassung ---	1-8
A	US 4 891 446 A (SLAUGH LYNN H) 2. Januar 1990 (1990-01-02) Spalte 1, Zeile 21 - Zeile 33 ---	1-8
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. November 2001	05/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Seufert, G

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06859

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197829 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1978-52821A XP002183815 & SU 572 450 A (PAKHOMOVA L S), 26. Dezember 1977 (1977-12-26) Zusammenfassung ---	1-8
X	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1973-15084U XP002183816 & SU 345 115 A (SULTANOV AS KHASANOVA NA) Zusammenfassung ---	1-8
X	"Index" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 197, Nr. 2, 1. Mai 2000 (2000-05-01), Seiten 319-324, XP004272327 ISSN: 0926-860X Seite 96, Punkt 2, Seite 97, linke Spalte, Zeilen 1-4 ---	1-8
X	US 5 227 530 A (SATEK LARRY C ET AL) 13. Juli 1993 (1993-07-13) Spalte 6, Zeile 40 -Spalte 7, Zeile 28; Ansprüche 1,5 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir ionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06859

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2358254	A	05-06-1975	DE	2358254 A1	05-06-1975
JP 50130708	A	16-10-1975	KEINE		
US 4891446	A	02-01-1990	KEINE		
SU 572450	A	15-09-1977	SU	572450 A1	15-09-1977
SU 345115	A		KEINE		
US 5227530	A	13-07-1993	KEINE		