

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 29/136, B01J 23/42, 23/68</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/52891</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1998 (26.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02777		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1998 (12.05.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 20 657.3 16. Mai 1997 (16.05.97) DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, D-67098 Bad Dürkheim (DE). WULFF-DÖRING, Joachim [DE/DE]; Hanns-Fay-Strasse 4, D-67227 Frankenthal (DE).		
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALIPHATIC ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALIPHATISCHEN ALKOHOLEN

## (57) Abstract

The invention relates to a method for producing aliphatic alcohols by hydrogenating aliphatic carboxylic acids, anhydrides or esters thereof or lactones in the presence of a catalyst containing Pt and Re in metallic or oxidic form. Said catalyst also contains at least one other element from groups 5 to 12 and 14 and from the group of lanthanides of the periodic table of elements in metallic or oxidic form.

## (57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen durch Hydrierung von aliphatischen Carbonsäuren oder Anhydriden oder Estern davon oder Lactonen in Gegenwart eines Pt und Re jeweils im metallischer oder oxidischer Form enthaltenden Katalysators enthält der Katalysator ferner mindestens ein weiteres Element aus den Gruppen 5 bis 12 und 14 und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente in metallischer oder oxidischer Form.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasiliens	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		

---

5

## Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen

---

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen durch Hydrierung von aliphatischen Carbonsäuren oder Anhydriden oder Estern davon oder Lactonen in Gegenwart eines Katalysators.

15

Unterschiedliche Verfahren zur Hydrierung von aliphatischen Carbonsäuren zu aliphatischen Alkoholen sind bekannt.

In K. Yoshino et.al., "Hydrogenation of carboxylic acids by rhenium-osmium bimetallic catalyst", JAOCS, Band 67, Nr. 1, Januar 1990, Seiten 21 bis 24 ist die Hydrierung von Hexansäure und Decansäure zu den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators beschrieben, der  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und  $\text{OsO}_4$  auf einem Kohlenstoffträger enthält.

25 In der DE-A-27 15 667 ist ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Fumarsäure beschrieben, wobei als Katalysator Pd und Re auf einem speziellen Silikоacetat eingesetzt wird. Die Reaktionstemperatur beträgt 205 bis 230°C.

30 In der EP-B-0 417 867 sind Katalysatoren für die Hydrierung von Carbonsäuren und deren Anhydriden zu Alkoholen oder Estern beschrieben. Als Katalysatoren werden beispielsweise Pd, Pd/Re, Ag/Pd, Ag/Pd/Re auf Kohlenstoff eingesetzt. Es werden die Umsetzungen von Essigsäure zu Ethanol und von Maleinsäureanhydrid zu gamma-Butyrolacton beschreiben.

Die Umsetzung wird bei Temperaturen im Bereich von 194 bis 251°C durchgeführt.

In der US 4,214,106 ist ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenglykol aus Glykolsäure beschrieben. Die Umsetzung wird an Pd/Re, Pd/Ag, Ru/Rh, Pd/Au, Re/Ag, Pt/Rh oder Pd/Re/Ag als Katalysatoren bei einer Temperatur im Bereich von 145 bis 241°C durchgeführt.

Die bekannten Katalysatoren weisen nicht in allen Anwendungen genügend hohe Aktivitäten oder Selektivitäten auf.

Zudem besteht beim Einsatz von Carbonsäuren, insbesondere in Form von wäßrigen Lösungen, die Gefahr von Korrosion an den Werkstoffen der Apparaturen die mit den Carbonsäuren in Berührung kommen, beispielsweise Reaktionsgefäßen. Aus diesem Grund müssen entweder sehr dicke Stähle oder edle und damit kostspielige Materialien für die Apparaturen verwendet werden. Es besteht somit Nachfrage nach einem Verfahren, bei dem das Problem der Korrosion deutlich vermindert ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen durch Hydrierung von aliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder Anhydriden oder Estern davon oder Lactonen in Gegenwart eines Pt und Re in metallischer oder oxidischer Form enthaltenden Katalysators, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung eines Katalysators, der neben Pt und Re jeweils in metallischer und oxidischer Form ferner mindestens ein weiteres Element aus den Gruppen 5 bis 12 und 14

und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente in metallischer oder oxidischer Form enthält.

Die Erfindung betrifft auch einen derartigen Katalysator und dessen Verwendung zur Hydrierung von aliphatischen Carbonsäuren oder Anhydriden oder Estern davon oder Lactonen.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die vorstehend aufgeführte Umsetzung bei Verwendung des erfundungsgemäßen Katalysators bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise von maximal 200°C, durchgeführt werden kann, was zu einer sehr starken Verringerung des Korrosionsproblems in den Apparaturen führt.

Der erfundungsgemäße, beziehungsweise erfundungsgemäß eingesetzte Katalysator enthält oder insbesondere besteht aus Pt, Re und mindestens einem weiteren Element aus den Gruppen 5 bis 12 und 14 und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente (IV. Hauptgruppe, I., II., V., VI., VII., VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente) jeweils in metallischer oder oxidischer Form, gegebenenfalls auf einem Träger.

Die Erfindung betrifft weiterhin einen Katalysator, herstellbar durch Reduktion einer wäßrigen Aufschlammung und/oder Lösung von Oxiden, Oxidhydraten, Carbonaten, Nitraten, Carboxylaten, Chelaten, Sulfaten, Phosphaten und/oder Halogeniden von Pt, Re und mindestens einem weiteren Element aus den Gruppen 5 bis 12 und 14 und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente.

Vorzugsweise stammt das mindestens eine weitere Element aus den Gruppen 6, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente. Es wird in metallischer oder oxidischer Form eingesetzt. Besonders bevorzugt sind die Elemente Sn,

V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, La und Ce. Insbesondere bevorzugt sind Mo, Ag, Au und/oder Pd in metallischer oder oxidischer Form. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung enthält der Katalysator nur ein weiteres Element in metallischer oder oxidischer Form.

Der Katalysator kann als Voll- oder Trägerkatalysator eingesetzt werden. Beim Einsatz als Trägerkatalysator können als Trägermaterial alle geeigneten Materialien eingesetzt werden, beispielsweise Aktivkohlen,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
10  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Tonerden, wie Montmorillonite, Zeolithe oder Gemische davon. Der Katalysator kann auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. Beispielsweise ist der Katalysator herstellbar durch Reduktion einer wäßrigen Aufschlämmung und/oder Lösung von Oxiden, Oxidhydraten, Carbonaten, Nitraten, Carboxylaten, Chelaten, insbesondere mit 1,3-Diketoverbindungen,  
15 Sulfaten, Phosphaten und/oder Halogeniden von Pt, Re und mindestens einem weiteren Element aus den Gruppen 5 bis 12 und 14 und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente. Die Herstellung kann dabei so erfolgen, daß alle Komponenten zusammen vorgelegt werden und bevorzugt mit Wasserstoff reduziert werden. Die Reduktion kann jedoch auch nacheinander vor sich gehen. Die Aktivierung oder Reduktion des Katalysators beziehungsweise der Katalysatorvorläufer erfolgt dabei vorzugsweise bei Temperaturen von 200 bis 500°C, besonders bevorzugt von 210 bis 400°C, insbesondere von 220 bis 300°C. Nach der Reduktion liegen die Katalysatoren oft nicht oder nur zu einem geringen Teil als intermetallische Verbindungen vor.  
20  
25

Beispielsweise werden in Wasser  $\text{PtO}_2$ , eine Re-Verbindung wie  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und mindestens eine weitere Verbindung der dritten Komponente vorgelegt und sodann mit Wasserstoff reduziert. Der so erhaltene Katalysator kann direkt 30 zur Hydrierung eingesetzt werden. Trägerkatalysatoren können beispielsweise

so hergestellt werden, daß sich Platinoxid oder Platinoxidhydrat bereits auf dem Träger befinden, wobei das Pt/Träger-Gemisch durch Tränkung oder gemeinsame Fällung von Platinoxid- oder Platinoxidhydrat-Vorläufer und Trägermaterial und anschließende Calcinierung hergestellt werden können.

- 5 Die Re-Verbindungen sowie die weitere Komponente können durch Tränkung oder Fällung zusätzlich aufgebracht werden. Dabei kann beispielsweise das Platinoxid oder Platinoxidhydrat zuvor auf dem Träger bereits reduziert worden sein.
- 10 Das Gewichtsverhältnis von Pt zu Re beziehungsweise Pt zu dem mindestens einen weiteren Element beträgt vorzugsweise von 100 bis 0,01, besonders bevorzugt 50 bis 0,05, insbesondere 10 bis 0,1.

Vorzugsweise wird Pt vor der Reduktion oder Aktivierung in Form des 15 Oxids oder Oxidhydrats eingesetzt. Insbesondere liegt die Pt-Komponente als  $\text{PtO}_2$  vor. Als Re-Quelle können übliche Re-Verbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise wird  $\text{Re}_2\text{O}_7$  eingesetzt.

Die Katalysatoren können je nach dem Herstellungsverfahren in Pulverform, 20 in Form von Formkörpern wie Strängen, Tabletten, Pellets oder als Festbett erhalten werden.

Prinzipiell können alle aliphatischen Carbonsäuren oder Anhydride oder Ester davon oder Lactone im erfindungsgemäßen Verfahren zu den aliphatischen 25 Alkoholen hydriert werden.

Vorzugsweise weist die aliphatische Carbonsäure mindestens 3 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt mindestens 4 Kohlenstoffatome auf. Die Zahl der Kohlenstoffatome bezieht sich auf die einzelne Säure und beinhaltet die

Carboxylgruppen. Derivate der Carbonsäure weisen entsprechend mehr Kohlenstoffatome auf.

Dabei enthält die Carbonsäure gemäß einer Ausführungsform keine OH-  
5 Gruppen in Nachbarstellung zu den Carboxylgruppen beziehungsweise über-  
haupt keine Hydroxylgruppen.

Die Anzahl der Carboxylgruppen in der Carbonsäure ist nicht kritisch.  
Üblicherweise werden Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren eingesetzt,  
10 besonders bevorzugt Mono- oder Dicarbonsäuren.

Auch die Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Carbonsäure ist unkritisch.  
Vorzugsweise weist sie 3 bis 30, insbesondere 4 bis 20, speziell 4 bis 10  
Kohlenstoffatome auf. Der aliphatische Rest kann dabei linear oder verzweigt  
15 sein. Er kann eine oder mehrere Doppel- und/oder Dreifachbindungen im  
Gerüst aufweisen. Übliche Anhydride oder Ester können anstelle der freien  
Carbonsäure im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Monocarbonsäuren, wie Propionsäure,  
20 Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure,  
Heptadecansäure und Octadecansäure. Die Monocarbonsäuren können dabei  
ungesättigt sein. Beispiele geeigneter Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure,  
Fumarsäure, Maleinsäure, und Adipinsäure.

25 Beispiele für Lactone sind Butyrolacton, Methylbutyrolactone oder Caprolacton.

Liegen Doppel- oder Dreifachbindungen im Gerüst vor, so werden sie bei  
der Hydrierung zu den gesättigten Verbindungen mithydriert. Liegen Carbo-  
30 nylgruppen vor, so werden auch diese hydriert.

Die erhaltenen Alkohole sind vielseitig einsetzbar, beispielsweise als Lösungsmittel, Zwischenprodukte oder Alkoholkomponenten für Polymere.

Dicarbonsäuren können bei der Hydrierung unverdünnt oder in Lösung oder  
5 Suspension eingesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich alle unter den Reaktionsbedingungen inerten Stoffe, wie Wasser, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylen glykolether, Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Alkohole wie Methanol, Ethanol oder das in der Umsetzung erhaltene Reaktionsprodukt. Bevorzugt werden Wasser und/oder bei der Reaktion entstehende Alkohole als  
10 Lösungsmittel eingesetzt. Beispielsweise wird bei der Hydrierung von Butter-  
säure Butanol eingesetzt. Die Hydrierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Dabei werden die Katalysatoren bei der diskontinuierlichen Fahrweise beispielsweise in Pulverform, bei der kontinuierlichen Fahrweise beispielsweise in einem Festbett angeordnet. Bei  
15 kontinuierlicher Fahrweise kann eine Produktrückführung vorgesehen werden.

Die Temperatur bei der Hydrierung beträgt vorzugsweise maximal 200°C. Die Hydriertemperaturen liegen vorzugsweise im Bereich von 30 bis 200°C, besonders bevorzugt 100 bis 185°C, insbesondere 120 bis 170°C. Der  
20 Reaktionsdruck, der in der Regel mit Wasserstoff eingestellt wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 350 bar. Die Umsetzung kann in der Gasphase durchgeführt werden, wobei der Druck vorzugsweise 1 bis 80 bar beträgt. Bei der Durchführung der Reaktion in der Flüssigphase beträgt der Druck vorzugsweise 20 bis 330 bar, besonders bevorzugt 100 bis 300 bar.

25

Die Hydrierung kann dabei in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Bei der Hydrierung von aliphatischen Dicarbonsäuren oder Anhydriden oder Estern davon in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators können  
30 neben aliphatischen Diolen auch Lactone durch Ringschluß gebildet werden.

Durch geeignete Auswahl des mindestens einen weiteren Elements des Katalysators kann dabei die Selektivität in bezug auf Diol oder Lacton gesteuert werden. Beispielsweise werden bei Verwendung von Kobaltacetat als Quelle für das weitere Element überwiegend Methylbutyrolactone bei der Reduktion 5 von Itaconsäure gebildet. Bei Verwendung von Palladiumacetat als Quelle für das weitere Element wird überwiegend 2-Methylbutandiol gebildet.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

10 **Beispiele**

**Beispiel 1**

In einem Metallautoklaven wurden 0,1 g PtO<sub>2</sub>, 0,2 g Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0,1 g Silberacetat und 9 g Wasser vorgelegt. Anschließend wurde 60 bar Wasserstoff aufgepreßt und unter Rühren auf 270°C aufgeheizt. Nach 1 Stunde wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Autoklav entspannt und 1 g Adipinsäure zugegeben. Danach wurden 100 bar Wasserstoff aufgepreßt und es wurde unter Rühren auf 150°C aufgeheizt. Nach 2 Stunden wurde wieder abgekühlt 20 und entspannt. Der Reaktionsaustrag wurde gaschromatographisch analysiert. Es fanden sich bei vollständigem Adipinsäureumsatz 81,3% 1,6-Hexandiol. Der Rest bestand aus n-Hexanol, 6-Hydroxycapronsäure und dem Ester aus Hexandiol und Hydroxycapronsäure.

25 **Beispiel 2**

Analog Beispiel 1 wurde Itaconsäure hydriert. Bei 100% Umsatz fanden sich im Reaktionsaustrag 45,2% 2-Methylbutandiol und 47,9% Methylbutyrolactone. Der Rest bestand überwiegend aus 3-Methyltetrahydrofuran, 2-Methyl-30 butanol und 3-Methylbutanol.

**Beispiel 3**

Analog Beispiel 2 wurde statt Silberacetat Kobaltacetat für die Katalysatorpräparation eingesetzt. Nach Hydrierung analog Beispiel 2 fanden sich im  
5 Reaktionsaustrag 17,1% 2-Methylbutandiol und 75,6% Methylbutyrolactone. Der Rest bestand überwiegend aus 3-Methyltetrahydrofuran, 2-Methylbutanol und 3-Methylbutanol.

**Beispiel 4**

10 Analog Beispiel 2 wurde statt Silberacetat Triphenylphosphinogoldnitrat für die Katalysatorpräparation eingesetzt. Nach Hydrierung analog Beispiel 1 fanden sich im Reaktionsaustrag 62,5% 2-Methylbutandiol und 24,4% Methylbutyrolactone. Der Rest bestand überwiegend aus 3-Methyltetrahydrofuran,  
15 2-Methylbutanol und 3-Methylbutanol.

**Beispiel 5**

Analog Beispiel 2 wurde statt Silberacetat Palladiumacetat für die Katalysatorpräparation eingesetzt. Nach Hydrierung analog Beispiel 2 fanden sich im  
20 Reaktionsaustrag 76,7% 2-Methylbutandiol und 1,8% Methylbutyrolactone. Der Rest bestand überwiegend aus 3-Methyltetrahydrofuran, 2-Methylbutanol und 3-Methylbutanol.

25 **Beispiel 6**

Analog Beispiel 2 wurde statt Silberacetat Molybdäntrioxid für die Katalysatorpräparation eingesetzt. Nach Hydrierung analog Beispiel 2 fanden sich im Reaktionsaustrag 73,3% 2-Methylbutandiol und 8,8% Methylbutyrolactone.

- 10 -

Der Rest bestand überwiegend aus 3-Methyltetrahydrofuran, 2-Methylbutanol und 3-Methylbutanol.

### **Beispiel 7**

5

Analog Beispiel 1 wurde Maleinsäure bei 140°C hydriert. Bei 100% Umsatz fanden sich im Austrag 70% 1,4-Butandiol. Der Rest bestand überwiegend aus Tetrahydrofuran, gamma-Butyrolacton, 4-Hydroxybutyraldehyd und Butanol.

10

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen durch Hydrierung von aliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder Anhydriden oder Estern davon oder Lactonen in Gegenwart eines Pt und Re jeweils in metallischer oder oxidischer Form enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ferner mindestens ein weiteres Element aus den Gruppen 5 bis 12 und 14 und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente in metallischer oder oxidischer Form enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Reduktion einer wäßrigen Aufschlämmung und/oder Lösung von Oxiden, Oxidhydraten, Carbonaten, Nitraten, Carboxylaten, Chelaten, Sulfaten, Phosphaten und/oder Halogeniden von Pt, Re und mindestens einem weiteren Element aus den Gruppen 5 bis 12 und 14 und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als mindestens ein weiteres Element mindestens ein Element aus den Gruppen 6, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente in metallischer oder oxidischer Form enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Mo, Ag, Au und/oder Pd jeweils in metallischer oder oxidischer Form enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Hydrierung maximal 200°C beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Hydrierung in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Pt-Komponente vor einer Reduktion mit Wasserstoff als PtO<sub>2</sub>  
vorliegt.
8. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Diolen und Lactonen durch  
Hydrierung von aliphatischen Dicarbonsäuren oder Anhydriden oder  
Estern davon in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Verfahren eines oder mehrere der Merkmale der Ansprüche 1  
bis 7 aufweist.
9. Verwendung von Katalysatoren, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis  
4 beschrieben sind, zur Hydrierung von aliphatischen Carbonsäuren oder  
Anhydriden oder Estern davon oder Lactonen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

PCT/EP 98/02777

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C29/136 B01J23/42 B01J23/68

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 6 C07C B01J

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 155 174 A (HOECHST AG) 30 August 1979 see column 2, line 40-62 - column 3, line 11-30; claims 3,12 ---	1-9
X	US 4 214 106 A (FREUDENBERG DIETER ET AL) 22 July 1980 cited in the application see column 2, line 23-39 - column 3, line 60-63; claims 1-3 ---	1-9
X	EP 0 417 867 A (BP CHEM INT LTD ;BRITISH PETROLEUM CO PLC (GB)) 20 March 1991 cited in the application see page 2, line 42 - page 3, line 10 -----	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

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
31 August 1998	14/09/1998
Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer  Gryczka, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/02777

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
GB 155174	A	NONE			
US 4214106	A	22-07-1980	DE	2715666 A	12-10-1978
			BE	865808 A	09-10-1978
			CA	1098544 A	31-03-1981
			FR	2386508 A	03-11-1978
			GB	1599598 A	07-10-1981
			JP	53124206 A	30-10-1978
			NL	7803695 A	10-10-1978
EP 0417867	A	20-03-1991	AT	128381 T	15-10-1995
			AU	602208 B	04-10-1990
			AU	1497888 A	02-11-1988
			CN	1030072 A,B	04-01-1989
			CN	1055360 A,B	16-10-1991
			CN	1059296 A,B	11-03-1992
			DE	3854529 D	02-11-1995
			DE	3854529 T	28-03-1996
			EP	0285420 A	05-10-1988
			EP	0662343 A	12-07-1995
			WO	8807515 A	06-10-1988
			JP	1503459 T	22-11-1989
			JP	2749090 B	13-05-1998
			US	4985572 A	15-01-1991
			US	5149680 A	22-09-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02777

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C29/136 B01J23/42 B01J23/68

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C B01J

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)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 155 174 A (HOECHST AG) 30.August 1979 siehe Spalte 2, Zeile 40-62 - Spalte 3, Zeile 11-30; Ansprüche 3,12 ---	1-9
X	US 4 214 106 A (FREUDENBERG DIETER ET AL) 22.Juli 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 23-39 - Spalte 3, Zeile 60-63; Ansprüche 1-3 ---	1-9
X	EP 0 417 867 A (BP CHEM INT LTD ;BRITISH PETROLEUM CO PLC (GB)) 20.März 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 42 - Seite 3, Zeile 10 -----	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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 Anmelde datum 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 Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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

31.August 1998

14/09/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
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

Bevollmächtigter Bediensteter

Gryczka, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02777

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 155174 A		KEINE		
US 4214106 A	22-07-1980	DE 2715666 A		12-10-1978
		BE 865808 A		09-10-1978
		CA 1098544 A		31-03-1981
		FR 2386508 A		03-11-1978
		GB 1599598 A		07-10-1981
		JP 53124206 A		30-10-1978
		NL 7803695 A		10-10-1978
EP 0417867 A	20-03-1991	AT 128381 T		15-10-1995
		AU 602208 B		04-10-1990
		AU 1497888 A		02-11-1988
		CN 1030072 A,B		04-01-1989
		CN 1055360 A,B		16-10-1991
		CN 1059296 A,B		11-03-1992
		DE 3854529 D		02-11-1995
		DE 3854529 T		28-03-1996
		EP 0285420 A		05-10-1988
		EP 0662343 A		12-07-1995
		WO 8807515 A		06-10-1988
		JP 1503459 T		22-11-1989
		JP 2749090 B		13-05-1998
		US 4985572 A		15-01-1991
		US 5149680 A		22-09-1992