



(10) **DE 10 2006 022 168 B4** 2014.02.27

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 022 168.0**

(22) Anmeldetag: **12.05.2006**

(43) Offenlegungstag: **15.11.2007**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **27.02.2014**

(51) Int Cl.: **C07C 51/235 (2006.01)**

**C07C 53/126 (2006.01)**

**B01J 23/10 (2006.01)**

Innerhalb von neun 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. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**OXEA GmbH, 46147, Oberhausen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**DE 10 2004 055 252 A1**

(72) Erfinder:  
**Springer, Helmut, 46539, Dinslaken, DE**

(54) Bezeichnung: **Katalytisches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen geradkettigen und  $\beta$ -alkylverzweigten Carbonsäuren**

(57) Hauptanspruch: Katalytisches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen durch Oxidation der entsprechenden Aldehyde mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen bei 20 bis 100°C in der Flüssigphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation der Aldehyde in Gegenwart eines Katalysatorsystems erfolgt, das das Umsetzungsprodukt aus einer Aldehydoxidationsreaktion ist, in der die Aldehydoxidationsreaktion in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 0,5 mmol bis jeweils 5 mmol je mol eingesetzten Aldehyd, und von 0,05 bis 5,0 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder eines Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindungen, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt.

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues, katalytisches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen geradkettigen und  $\beta$ -alkylverzweigten Carbonsäuren aus Aldehyden durch Oxidation mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen.

**[0002]** Aldehyde werden in großem Umfang als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Carbonsäuren eingesetzt. Die Vorzugsstellung für diese Verwendung verdanken Aldehyde ihrer hohen Verfügbarkeit nach einer Reihe, auch industriell genutzter Prozesse. Überdies läßt sich die Carbonylgruppe der Aldehyde leicht in die Carboxylgruppe umwandeln. Im Rahmen technisch ausgeübter Verfahren erfolgt die Umsetzung von Aldehyden zu Carbonsäuren vorwiegend in Anwesenheit von Katalysatoren. Als Katalysatoren kommen vorwiegend Salze von Übergangsmetallen in Betracht, insbesondere Salze des Kobalts und des Mangans sowie des Chroms, Eisens, Kupfers, Nickels, Silbers und Vanadiums. Dennoch ist die Carbonsäurebildung aus Aldehyden, selbst bei Einhaltung optimaler Temperaturbedingungen, häufig mit Neben- und Abbaureaktionen verbunden.

**[0003]** J. Prakt. Chem. Bd. 14 (1961), 71–83 beschreibt die Oxidation von Isononanal in Gegenwart von Kobaltacetat oder Mangannaphthenat. In Gegenwart des Mangan enthaltenden Katalysators beträgt bei einer Reaktionstemperatur von 60°C die Ausbeute an Isononansäure nur ca. 70%.

**[0004]** Nach dem in der DE-OS 30 29 700 beschriebenen Verfahren werden zur Herstellung von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen die entsprechenden Aldehyde mit Sauerstoff in reiner Form oder mit Luft oxidiert. Als Katalysator wirkt eine Kombination von Mangan- und Kupferverbindungen, die in der Säure löslich sind. Die Metalle liegen in einer Menge von je etwa 10 bis etwa 2000 ppm, vorzugsweise 200 bis 600 ppm Mangan und Kupfer, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Reaktionsgemischs, vor. Das Molverhältnis von Mangan zu Kupfer beträgt 5:1 bis 0,5:1. Die Umsetzung der Ausgangsstoffe erfolgt in flüssiger Phase bei Temperaturen von etwa 50 bis 80°C und Drücken im Bereich von etwa 1,4 bis 10,3 bar. Als Hauptschwierigkeit dieses Verfahrens wird in der Prozessbeschreibung die Anwesenheit von Kupfer- und auch Manganverbindungen im Reaktionsprodukt, d. h. in der Carbonsäure, geschildert. Zur Entfernung der Metalle sind aufwendige Reinigungsmaßnahmen erforderlich, beispielsweise ihre Ausfällung mit wässriger Oxalsäure.

**[0005]** Das in der US-Patentschrift 4 487 720 offenbarte Verfahren zur Herstellung von C<sub>5</sub>- bis C<sub>9</sub>-Monocarbonsäuren durch Oxidation von Aldehyden der gleichen Kohlenstoffatom-Zahl mit reinem Sauerstoff oder mit Luft arbeitet ebenfalls mit Kupfer- und Manganverbindungen als Katalysatoren. Die Gesamtmenge der Metalle erstreckt sich über einen Bereich von 10 bis 200 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der aus Aldehyd, Säure und Katalysator bestehenden Lösung. Mangan und Kupfer werden in einem Molverhältnis von etwa 3:1 bis etwa 1:1 eingesetzt. Als Nachteil dieser Arbeitsweise wird die Bildung von Kupferfilmen beschrieben, die bei der destillativen Reinigung der Säure auftreten und mechanische Schäden in der Destillationsapparatur zur Folge haben. Um dieses Problem zu vermeiden wird empfohlen, die Destillation in Gegenwart von Sauerstoff durchzuführen.

**[0006]** Gegenstand der bekanntgemachten deutschen Patentanmeldung 26 04 545 ist die Herstellung von Alkylcarbonsäuren der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH, in der n einen Wert von 2 bis 18 bedeutet, durch Hydroformylierung, auch bekannt unter der Bezeichnung Oxosynthese, eines Olefins der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> und durch unmittelbare Oxidation des bei der Hydroformylierung anfallenden Reaktionsgemisches. Unmittelbar heißt in diesem Zusammenhang, daß die vorherige Aufarbeitung des Hydroformylierungsgemisches unterbleibt und die nachfolgende Oxidationsreaktion in Gegenwart von Rhodium erfolgt. Das bekannte Oxidationsverfahren dient insbesondere zur Herstellung von Gemischen isomerer C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Fettsäuren. Als Ausgangsolefine für die Oxosynthese kommen bevorzugt die Dimere und Trimere des Propens und der Butene in Betracht, darunter vor allem das dimere Isobuten (2,4,4-Trimethylpenten-1). Beide Einzelumsetzungen des zweistufigen Verfahrens, d. h. sowohl die Hydroformylierung als auch die Oxidation, werden durch Rhodium in Form seiner Verbindungen katalysiert. Maßgebend für die Rhodium-Konzentration in dem der Oxidation unterworfenen Reaktionsgemisch ist daher der relativ hohe Rhodiumanteil im Hydroformylierungsprodukt. Um die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses sicherzustellen ist es erforderlich, das Edelmetall durch geeignete Maßnahmen möglichst vollständig aus dem Endprodukt des Prozesses, der Carbonsäure, wiederzugewinnen. Überdies ist nicht auszuschließen, dass durch Rhodium in der vorliegenden Konzentration während des Oxidationsvorganges unerwünschte Nebenreaktionen begünstigt werden, denn die Carbonsäure-Ausbeute ist, wie die Beispiele zeigen, für eine technische Nutzung des Verfahrens unzureichend.

**[0007]** LARKIN berichtet in J. Org. Chem. 1990, 55, S. 1563 ff., dass die Gegenwart von Katalysatoren bei der kommerziell ausgeführten Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren deshalb für notwendig erachtet wird, weil im Reaktionsgemisch Spuren von Metallsalzen enthalten sind, die Nebenreaktionen katalysieren können. Die Bildung der Metallsalze geht auf die Korrosion metallischer Anlagenteile zurück. Aufgabe der Katalysatoren ist es, die Wirkung der Korrosionsprodukte zu überkompensieren.

**[0008]** Auch in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1975, Band 9, wird mehrfach auf den negativen Einfluss metallischer Verunreinigungen in den zur Oxidation eingesetzten Ausgangsaldehyden hingewiesen. So führen z. B. im Butyraldehyd gelöste Eisen- und Kobaltsalze bei dessen Oxidation zu Buttersäure zu einem erhöhten Anfall von Nebenprodukten (1.c., Seite 142, linke Spalte) und bei der Oxidation von 2-Ethylhexanal zu 2-Ethylhexansäure beschleunigen Schwermetallionen die Decarbonylierung des Ausgangsaldehyds zu Heptan (1.c., Seite 144, linke Spalte).

**[0009]** Es gibt Hinweise im Stand der Technik, nach denen die Wirkung von Katalysatorzusätzen von der Struktur des für die Oxidation eingesetzten Aldehyds abhängt. So ist beispielsweise aus DE 950 007 bekannt, dass die Oxidation von in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Aldehyden den Zusatz geringer Mengen von carbonsauren Alkalisalzen erfordert, um die gewünschten Carbonsäuren in hoher Ausbeute bei gleichzeitig hoher Reinheit zu erhalten.

**[0010]** Nach der Lehre der offengelegten japanischen Patentanmeldung 53-105413 oxidiert man  $\alpha$ -verzweigte aliphatische Aldehyde mit Sauerstoff in Gegenwart von Lithium- oder Erdalkalimetallverbindungen, die in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das gesamte Reaktionssystem) eingesetzt werden, um  $\alpha$ -verzweigte aliphatische Carbonsäuren herzustellen.

**[0011]** Kennzeichnend für die in der französischen Patentanmeldung 2 769 624 beschriebene Arbeitsweise ist die Einhaltung niedriger Reaktionstemperaturen, nämlich Temperaturen zwischen 0 und 25°C. Das Verfahren erfordert ebenfalls die Gegenwart von Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallverbindungen als Hilfsstoffe. Es bleibt offen, welche speziellen Wirkungen diese Verbindungen entfalten, d. h. ob sie, wie bekannt, lediglich die Selektivität der Umsetzung verbessern oder aber bei den gewählten niedrigen Temperaturen, möglicherweise auch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

**[0012]** Bei der Oxidation von  $\alpha$ -verzweigten Aldehyden, bei denen das dem Carbonylkohlenstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom die Verzweigung trägt, empfiehlt somit der Stand der Technik den Zusatz geringer Mengen an Alkalimetallcarboxylaten zur Selektivitätsverbesserung. Ein derartiger Zusatz ist jedoch aufgrund ihrer inhibierenden Wirkung mit einer Verlängerung der Reaktionszeit verbunden. Unter den  $\alpha$ -verzweigten Aldehyden besitzt besonders 2-Ethylhexanal, das in großen Mengen zur 2-Ethylhexansäure weiterverarbeitet wird, eine wirtschaftliche Bedeutung.

**[0013]** Die Oxidation von Aldehyden, die in  $\beta$ -Position, das heißt an dem, bezogen auf das Carbonylkohlenstoffatom, übernächsten Kohlenstoffatom die Verzweigung tragen, kann ebenfalls unter Katalysatorzusatz erfolgen. Einen wirtschaftlich bedeutenden Aldehyd mit einem hohen Anteil an  $\beta$ -alkylverzweigten Verbindungen erhält man durch Hydroformylierung von technisch verfügbarem Diisobuten (2,4,4-Trimethylpenten-1). Die Oxidation in Gegenwart von Rhodium nach DE-A1-26 04 545 liefert ein Gemisch isomerer  $C_9$ -Fettsäuren mit einem hohen Anteil an 3,5,5-Trimethylhexansäure, häufig auch als Isononansäure bezeichnet. Die Oxidation von  $\beta$ -alkylverzweigten Aldehyden, beispielsweise von Isovaleraldehyd, in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalicarboxylaten ist aus DE-A1-732 720 bekannt.

**[0014]** Lineare Aldehyde lassen sich nach der Lehre gemäß DE-C1-100 10 771 in Gegenwart von Übergangsmetallen oder deren Verbindungen in die entsprechenden Carbonsäuren überführen.

**[0015]** Die Patentschrift DE-C1-100 10 771 offenbart ebenfalls den Einsatz eines Gemisches aus Alkalisalzen und Übergangsmetallen bei der Oxidation von 2-Methylbutanal als  $\alpha$ -verzweigten Aldehyd.

**[0016]** Aus GB 856,962 ist ein Oxidationsverfahren zur Herstellung von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren bekannt, bei dem in Gegenwart eines Gemisches aus Kobalt- und/oder Mangansalzen mit Alkali- oder Erdalkalisalzen gearbeitet wird, wobei der Alkali- oder Erdalkalizusatz dem oxidativen Abbau entgegenwirkt. Beispielhaft wird die Oxidation von Propionaldehyd beschrieben, wobei Kobalt oder Mangan oder ein Gemisch davon in einer Menge von 0,00001 bis 1,0 mol je mol Propionaldehyd zugegen sind.

**[0017]** Die deutsche Patentanmeldung DE 10 2004 055 252 A1 behandelt die katalytische Oxidation von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Aldehyden mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen zu den entsprechenden Carbonsäuren. Kennzeichnend für dieses katalytische Oxidationsverfahren ist der Einsatz eines Katalysatorsystems aus einem Gemisch aus Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten in einer Menge von 1–10 mmol, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, je Mol eingesetztem Aldehyd, und von 0,1 bis 5,0 ppm eines Metalls der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente oder seiner Verbindungen oder eines Gemisches solcher Metalle sowie seiner Verbindungen. Die ppm-Angaben, berechnet als Übergangsmetall, beziehen sich auf eingesetzten Aldehyd.

**[0018]** Das Oxidationsverfahren gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 10 2004 055 252 A1 lehrt ebenfalls das Katalysatorsystem aus dem Gemisch aus Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten und Übergangsmetallen der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente nicht als Frischkatalysator, sondern als Umsetzungsprodukt aus einer Aldehydoxidationsreaktion einzusetzen. Die Herstellung dieses Umsetzungsprodukts in einer Aldehydoxidationsreaktion kann man auch als Präformierung oder Aktivierung des Katalysatorsystems ansehen. Nach Beendigung der Aldehydoxidationsreaktion werden die gebildete Carbonsäure, unumgesetzter Ausgangsaldehyd sowie weitere flüchtige Bestandteile destillativ abgetrennt und der das Umsetzungsprodukt enthaltende Destillationsrückstand für die eigentliche Aldehydoxidationsreaktion eingesetzt.

**[0019]** Es wurde überraschenderweise gefunden, dass sich der vorteilhafte Effekt der Präformierung des Katalysatorsystems auf das Oxidationsverhalten von Aldehyden nicht nur auf ein Katalysatorsystem, enthaltend Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate und Übergangsmetalle der Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems beschränkt, sondern auch bei Katalysatorsystemen beobachtet wird, die Metalle oder Metallverbindungen der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente sowie Cer oder Lanthan enthalten.

**[0020]** Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen durch Oxidation der entsprechenden Aldehyde mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen bei 20 bis 100°C in der Flüssigphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation der Aldehyde in Gegenwart eines Katalysatorsystems erfolgt, das das Umsetzungsprodukt aus einer Aldehydoxidationsreaktion ist, in der die Aldehydoxidationsreaktion in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 0,5 mmol bis jeweils 5 mmol je mol eingesetztem Aldehyd, und von 0,05 bis 5,0 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder eines Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindungen, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt.

**[0021]** Überraschenderweise gelingt es, aliphatische geradkettige oder  $\beta$ -alkylverzweigte Aldehyde mit reinem Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen bei hoher Selektivität und gleichzeitig erhöhtem Umsatz zu den entsprechenden Carbonsäuren umzusetzen, wenn man in Gegenwart eines Katalysatorsystems arbeitet, das geringe Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten und geringe Mengen ausgewählter Metalle oder Verbindungen dieser Metalle enthält, das das Umsetzungsprodukt aus einer Aldehydoxidationsreaktion ist.

**[0022]** Wesentliches Merkmal des neuen Verfahrens ist der Einsatz eines Katalysatorsystems, enthaltend Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate oder eines Gemisches davon und die katalytisch wirksamen Metalle in Form ihrer Umsetzungsprodukte aus einer Aldehydoxidationsreaktion. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass ein Katalysatorsystem, das in Form seines Umsetzungsproduktes aus einer Aldehydoxidation eingesetzt wird, bei hoher Selektivität zu der gewünschten Carbonsäure eine deutliche Umsatzsteigerung bei der Aldehydoxidation bewirkt, so dass insgesamt höhere Ausbeuten an den gewünschten Carbonsäuren erzielt werden, gegenüber einem Verfahren, in dem mit einem Frischkatalysatorsystem, hergestellt aus Metallen, vorzugsweise in feinverteilter Form, oder aus handelsüblichen Metallsalzen, beispielsweise aus Acetaten, Acetylacetonaten, Metallcarbonylen, Carbonaten, Halogeniden, Sulfaten oder aus Metalloxiden, gearbeitet wird.

**[0023]** Die Herstellung des Katalysatorsystems in Form seines Umsetzungsprodukts erfolgt in einer separaten Aldehydoxidationsreaktion, wobei vorzugsweise der Aldehyd oxidiert wird, der auch in der eigentlichen Oxidationsstufe als Ausgangsprodukt dient. Die Herstellung dieses Umsetzungsprodukts und die eigentliche Oxidationsreaktion erfolgen ebenfalls vorzugsweise unter gleichen Reaktionsbedingungen, wobei der Einsatz unterschiedlicher Aldehyde und die Einstellung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts und der davon separaten eigentlichen Oxidationsreaktion nicht ausgeschlossen sind.

**[0024]** Nach erfolgter separater Umsetzung der eingesetzten Metalle in der Aldehydoxidationsreaktion, die man auch als Präformierung oder Aktivierung des Katalysatorsystems bezeichnen kann, werden aus dem Reaktionsgemisch die gebildete Carbonsäure, unumgesetzter Ausgangsaldehyd und weitere flüchtige Bestandteile abdestilliert und der das Umsetzungsprodukt enthaltende Destillationsrückstand für die nachfolgende, eigentliche Aldehydoxidationsreaktion eingesetzt.

**[0025]** Den bei der destillativen Aufarbeitung des rohen Carbonsäuregemischs aus der nachfolgenden, eigentlichen Aldehydoxidationsreaktion anfallenden Katalysator haltigen Rückstand kann man anschließend als Katalysator für die nächste Aldehydoxidationsreaktion wieder einsetzen. Eine besondere Reinigung des Katalysatorsystems für den Wiedereinsatz ist nicht erforderlich. Das im Destillationsrückstand enthaltene Katalysatorsystem der eigentlichen Oxidationsreaktion kann somit auch als Umsetzungsprodukt aus der Aldehydoxidationsreaktion aufgefasst werden.

**[0026]** Bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion betragen je mol Aldehyd die eingesetzten Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, jeweils 0,5 mmol bis zu jeweils 5 mmol.

**[0027]** Die Gesamtmenge an zugesetzten Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten, auch in Form ihrer Gemische, sollte den maximalen Gesamtwert von 5 mmol Alkali- und/oder Erdalkalimetall, bezogen auf 1 mol Aldehyd, nicht übersteigen.

**[0028]** Besonders hohe Ausbeuten erzielt man, wenn man je mol Aldehyd jeweils 1 bis jeweils 5 und insbesondere jeweils 1 bis jeweils 3 mmol Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylat, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, zusetzt.

**[0029]** Es ist nicht erforderlich, die Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate als einheitliche Verbindung einzusetzen. Es ist ebenfalls möglich, Gemische dieser Verbindungen sowie Gemische von Alkali- und Erdalkalimetallcarboxylaten, zu verwenden, wobei man jedoch zweckmäßigerweise die Carboxylate der bei der Oxidation entstehenden Carbonsäuren verwendet. Vorzugsweise setzt man jedoch einheitliche Verbindungen ein, beispielsweise Lithium-, Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium- oder Bariumcarboxylate, wie zum Beispiel Kaliumisononanoat, Natriumisononanoat, Calciumisononanoat, Bariumisononanoat, Kaliumpentanoat, Natriumpentanoat, Calciumpentanoat oder Bariumpentanoat.

**[0030]** Im Allgemeinen stellt man eine Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylat enthaltende Lösung durch Neutralisation einer wässrigen die Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung enthaltenden Lösung mit einem Überschuß an der jeweils gewünschten Carbonsäure her und setzt diese Lösung bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion dem zu oxidierenden Aldehyd zu. Als Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen eignen sich besonders die Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate.

**[0031]** Es ist aber auch möglich, die Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate im Reaktionsgemisch zu erzeugen, indem man ihm Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen zusetzt, die unter den Reaktionsbedingungen in die Carboxylate überführt werden. Beispielsweise lassen sich Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate oder -oxide in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzen. Ihr Zusatz kann entweder in fester Form oder als wässrige Lösung erfolgen.

**[0032]** Bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion wird dem Oxidationsgemisch neben dem Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylat erfindungsgemäß mindestens ein Metall aus der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente (in der Fassung der IUPAC-Empfehlung von 1985), Cer oder Lanthan oder mindestens eine Verbindung eines solchen Metalls, zugesetzt. Verwendet man Metalle in elementarer Form als Katalysatoren, so empfiehlt es sich, sie in feiner Verteilung dem Reaktionsgemisch hinzuzufügen. Statt der Metalle in elementarer Form können auch Verbindungen der Metalle als Katalysatoren Anwendung finden. Die Art der Verbindungen unterliegt dabei keiner Beschränkung. Sofern nicht besondere Gründe vorliegen, wird man jedoch solche Verbindungen bevorzugen, die im Reaktionsmedium von Anfang an löslich sind, um eine Verzögerung des Reaktionseintritts durch vorherige Bildung einer löslichen und damit besonders aktiven Metallverbindung zu vermeiden.

**[0033]** Zu den katalytisch, bereits in sehr geringer Menge wirksamen Metallen der 4. oder 12. Gruppe zählen Titan und Zink, vorzugsweise Zink. Ebenfalls haben sich Cer und Lanthan als aktive Metalle erwiesen. Als im Reaktionsgemisch lösliche Verbindungen verwendet man Salze, insbesondere Salze organischer Säuren, wobei Carboxylate der Säuren bevorzugt werden, die das Ergebnis der separaten, eigentlichen Aldehydoxi-

dationsreaktion sind. Andere geeignete Verbindungen der erfindungsgemäß eingesetzten Metalle sind Komplexverbindungen, z. B. Acetylacetonate, Metallcarbonyle oder handelsübliche Metallsalze wie Acetate, Carbonate, Halogenide, Sulfate oder Metalloxide.

**[0034]** Für die Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion ist es nicht erforderlich, die katalytisch wirksamen Metalle oder die katalytisch wirksamen Metalle enthaltenden Verbindungen als reine Substanzen einzusetzen. Vielmehr können auch Gemische der genannten Metalle bzw. der Metallverbindungen und ebenso auch Gemische aus Metallen und Metallverbindungen für die Herstellung des präformierten Katalysatorsystems eingesetzt werden.

**[0035]** Bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion ist ein maximales Gewichtsverhältnis zwischen Metall und zu oxidierendem Aldehyd einzuhalten. Erfindungsgemäß ist die obere Grenze dieses Verhältnisses 5 ppm, d. h. 5 Gew.-Teile Katalysatormetall je  $10^6$  Gew.-Teile Aldehyd. Es hat sich besonders bewährt, auf  $10^6$  Gew.-Teile Aldehyd 0,1 bis 3 Gew.-Teile Katalysatormetall und vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-Teile Katalysatormetall anzuwenden. Die vorstehend beschriebenen Verhältnisse zwischen Katalysatormetall und Aldehyd gelten auch bei Verwendung von Metallverbindungen, d. h. die Menge der einzusetzenden Verbindung bemisst sich nach ihrem Metallgehalt. Entsprechendes gilt bei Einsatz von Mischungen verschiedener katalytisch wirksamer Metalle bzw. Metallverbindungen und von Mischungen aus Metallen und Metallverbindungen.

**[0036]** Die Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion erfolgt in einem Temperaturbereich von 20 bis  $100^{\circ}\text{C}$ . Vorzugsweise arbeitet man zwischen 20 und  $80^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen 40 und  $80^{\circ}\text{C}$ . Die Temperaturführung, konstante oder variable Temperatur, kann den individuellen Erfordernissen des Ausgangsmaterials und den Reaktionsgegebenheiten angepaßt werden.

**[0037]** Die Umsetzung der Reaktionspartner erfolgt bevorzugt bei Atmosphärendruck. Die Anwendung erhöhten Drucks ist jedoch nicht ausgeschlossen. Üblicherweise arbeitet man in einem Bereich von Atmosphärendruck bis 1,0 MPa, vorzugsweise bei Atmosphärendruck bis 0,8 MPa.

**[0038]** Die zur Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion erforderliche Reaktionszeit hängt unter anderem ab von deren Reaktionstemperatur, der Art der Einsatzstoffe und dem Mengenverhältnis der Reaktanten zueinander. Normalerweise beträgt sie 30 Minuten bis 20 Stunden, insbesondere 2 bis 8 Stunden.

**[0039]** Anschließend wird das Reaktionsgemisch destilliert und die bereits erhaltene, gewünschte Carbonsäure abgetrennt. Ebenfalls destillativ abgetrennte Restmengen von Aldehyd lassen sich in der eigentlichen, separaten Aldehydoxidationsreaktion wieder einsetzen. Bei der Destillation wird im Allgemeinen soweit eingengt, dass der anfallende Destillationsrückstand, der das Umsetzungsprodukt aus der Aldehydoxidationsreaktion, also das aktivierte Katalysatorsystem, gelöst enthält, noch technisch handhabbar ist, beispielsweise noch ausreichend pumpfähig ist.

**[0040]** Das im Destillationsrückstand enthaltene Umsetzungsprodukt aus der Aldehydoxidationsreaktion wird anschließend in der eigentlichen Oxidationsreaktion dem zu oxidierenden Aldehyd, der vorzugsweise der gleiche Aldehyd ist, der bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion verwendet wird, zugesetzt.

**[0041]** Die angewandten Metallmengen sowie die Gewichtsverhältnisse zwischen Metall und zu oxidierendem Aldehyd entsprechen dabei den Mengen und Verhältnissen, mit denen man auch bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion arbeitet.

**[0042]** In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion auch mit einer Menge an Alkali- oder Erdalkalimetallen und an katalytisch wirksamen Metallen der 4. oder 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, sowie Cer oder Lanthan arbeiten, die bis zu der fünffachen, vorzugsweise bis zu der dreifachen Metallmenge beträgt, die bei dem unmittelbaren Einsatz des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion für die nachfolgende eigentliche Aldehydoxidationsreaktion erforderlich ist. Bei dieser Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach destillativer Abtrennung der gebildeten Carbonsäure, des unumgesetzten Restaldehyds sowie weiterer flüchtiger Bestandteile, der angefallene Destillationsrückstand nicht insgesamt, sondern in einer solchen Menge für die nachfolgende, eigentliche Aldehydoxidationsreaktion eingesetzt, bei der der Metallgehalt in dem zu oxidierenden Aldehyd in dem Bereich liegt, den man einstellt, wenn man das Um-

setzungsprodukt aus der Aldehydoxidationsreaktion unmittelbar für die nachfolgende, eigentliche Aldehydoxidationsreaktion einsetzt.

**[0043]** Die vorliegende Erfindung betrifft daher ebenfalls ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen durch Oxidation der entsprechenden Aldehyde mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen bei 20 bis 100°C in der Flüssigphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation der Aldehyde in Gegenwart eines Katalysatorsystems erfolgt, das das Umsetzungsprodukt aus einer Aldehydoxidationsreaktion ist, in der die Aldehydoxidationsreaktion in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 1,5 mmol bis jeweils 25 mmol je mol eingesetztem Aldehyd, und von 0,15 bis 25 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder eines Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindungen, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt, und das in einer solchen Menge für die Oxidation der Aldehyde eingesetzt wird, dass die Oxidation der Aldehyde in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 0,5 mmol bis jeweils 5 mmol je mol eingesetztem Aldehyd, und von 0,05 bis 5,0 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder eines Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindungen, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt.

**[0044]** Vorzugsweise betragen die eingesetzten Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, jeweils 2,5 mmol bis jeweils 15 mmol je mol eingesetztem Aldehyd bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion. Die katalytisch aktiven Metalle der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan sind vorzugsweise in einer Menge von 0,25 bis 15 ppm, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, zugegen.

**[0045]** Nach erfolgter Katalysatorpräformierung und destillativer Abtrennung von Carbonsäure, Restaldehyd und flüchtigen Komponenten, wird von dem angefallenen Destillationsrückstand eine Teilmenge für die eigentliche Aldehydoxidationsreaktion eingesetzt. Diese Teilmenge ist so bemessen, dass, die vorliegenden Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten und an Übergangsmetallen der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan, bezogen auf zu oxidierenden Aldehyd, den Mengen und bevorzugten Mengen entsprechen, die man verwendet, wenn man das Umsetzungsprodukt aus der Aldehydoxidationsreaktion unmittelbar für die nachfolgende, eigentliche Aldehydoxidationsreaktion einsetzt.

**[0046]** Die angewandten Metallmengen stellen eine, auch für technische Bedürfnisse, ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit sicher. Sie geben jedoch nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlass, so dass die Aldehyde nahezu ausschließlich in die ihnen entsprechenden Carbonsäuren umgewandelt werden. Überdies sind die eingesetzten Metallmengen so gering, dass sie weder unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, z. B. bei Verwendung teurer Edelmetalle, noch im Hinblick auf die für die verschiedenen Anwendungsgebiete geforderte Reinheit der Carbonsäuren, aus dem Reaktionsprodukt wiedergewonnen bzw. entfernt werden müssen.

**[0047]** Auch entsprechen die gewählten Temperatur- und Druckbereiche in der eigentlichen, nachfolgenden Aldehydoxidationsreaktion die den in der Herstellung der Umsetzungsprodukte aus der Aldehydoxidationsreaktion angewandten Bedingungen.

**[0048]** Man führt somit die Oxidation von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Aldehyden mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C, insbesondere 40 bis 80°C, und bei Drücken im Bereich von Atmosphärendruck bis 1,0 MPa, vorzugsweise bei Atmosphärendruck bis 0,8 MPa durch.

**[0049]** Die erforderliche Reaktionszeit in der Oxidationsreaktion hängt unter anderem ab von der Reaktionstemperatur, der Art der Einsatzstoffe und dem Mengenverhältnis der Reaktanten zueinander. Normalerweise beträgt sie 30 Minuten bis 20 Stunden, insbesondere 2 bis 8 Stunden.

**[0050]** Als Oxidationsmittel verwendet man bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion und in der eigentlichen, separaten Aldehydoxidationsreaktion molekularen Sauerstoff oder Gasgemische, die molekularen Sauerstoff enthalten. Weitere Bestandteile derartiger Gasgemische sind inerte Gase, z. B. Stickstoff, Edelgase und Kohlendioxid. Der Anteil der inerten Bestandteile des Sauerstoff enthal-

tenden Gasgemisches beträgt bis zu 90 Vol.-%, insbesondere 30 bis 80 Vol.-%. Die bevorzugten Oxidationsmittel sind Sauerstoff oder Luft.

**[0051]** Die Aldehyde können als solche oder gelöst in einem, unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie Aceton, Ester, z. B. Ethylacetat, Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol und Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitrobenzol. Die Konzentration des Aldehyds wird durch seine Löslichkeit in dem Lösungsmittel begrenzt.

**[0052]** Sowohl der Präformierungsschritt des Katalysatorsystems als auch die eigentliche Aldehydoxidationsreaktion kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Eine Rückführung nicht umgesetzter Reaktionsteilnehmer ist in beiden Fällen möglich.

**[0053]** Aus dem nach der Oxidation anfallenden Rohsäuregemisch wird mittels Destillation unter üblichen Bedingungen die reine Carbonsäure gewonnen. Der die Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate und katalytische Metalle enthaltende Destillationsrückstand wird abgetrennt und kann dem Einsatzaldehyd, gegebenenfalls nach Zugabe von frischen Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in die Carboxylate übergehen, sowie von katalytischem Metall wieder zugeführt werden.

**[0054]** Nach einer bewährten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens legt man den Aldehyd in Gegenwart der Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate zusammen mit dem katalytischen Metall in einem geeigneten Reaktor, z. B. in einem mit einem Anströmboden versehenen Rohrreaktor, der gegebenenfalls noch Füllkörper enthält, vor und leitet den Sauerstoff oder das Sauerstoff enthaltende Gasgemisch von unten durch den Aldehyd. In dem Präformierungsschritt des Katalysatorsystems wird analog gearbeitet.

**[0055]** Entsprechend einer weiteren Ausführungsform verwendet man als Reaktor einen Rieselturm, der Füllkörper enthält. Über die Füllung läßt man den Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylate sowie katalytisches Metall enthaltenden Aldehyd herabrieseln und leitet in den Turm gleichzeitig im Gleich- oder Gegenstrom, Sauerstoff oder ein Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch ein.

**[0056]** Im Mittelpunkt des neuen Prozesses steht die Oxidation von aliphatischen geradkettigen oder  $\beta$ -alkylverzweigten Aldehyden mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen. Unter  $\beta$ -alkylverzweigten Aldehyden sind auch solche Aldehyde zu verstehen, die neben der  $\beta$ -Alkylverzweigung weitere Seitengruppen an dem Kohlenstoffatomgerüst tragen. Die Herkunft der Aldehyde ist nicht auf bestimmte Herstellungsverfahren beschränkt. Aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit werden durch Oxosynthese, d. h. durch Reaktion von Olefinen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff gewonnene Aldehyde bevorzugt. In diesem Zusammenhang ist es nicht entscheidend, welche spezielle Ausführungsform der Oxosynthese zur Gewinnung der Aldehyde diente, d. h. ob die Reaktion z. B. durch Kobalt oder durch Rhodium katalysiert wurde, ob man die Metalle allein oder zusammen mit Komplexbildnern einsetzte und der Katalysator im Reaktionsgemisch homogen gelöst war oder eine eigene, heterogene Phase bildete.

**[0057]** Besonders eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Isononansäure aus dem Reaktionsprodukt der mit Diisobutylen durchgeführten Oxosynthese. Das technisch verfügbare Reaktionsprodukt der Oxosynthese von Diisobutylen enthält als Hauptbestandteil 3,5,5-Trimethylhexanal sowie geringe Mengen an 3,4,4-, und 3,4,5-Trimethylhexanal. Darüber hinaus sind geringe Mengen an nicht in  $\beta$ -Position verzweigten Aldehyden, wie 2,5,5-Trimethylhexanal, 4,5,5-Trimethylhexanal und 6,6-Dimethylheptanal zugegen. Die Oxidation dieses technisch verfügbaren Gemisches isomerer Nonanale nach dem erfindungsgemäßen Verfahren führt bei einer ausgezeichneten selektiven Bildung von Isononansäure zu einer deutlichen Umsatzsteigerung.

**[0058]** Ebenso ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Oxidation von n-Pentanal, n-Heptanal, n-Nonanal sowie Isovaleraldehyd, zu den entsprechenden Carbonsäuren in hervorragender Weise geeignet.

**[0059]** In den folgenden Beispielen wird die Herstellung von n-Pentansäure und Isononansäure nach dem beanspruchten Verfahren beschrieben.

**[0060]** Die Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion erfolgt entsprechend der Erfindung in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten und von den katalytischen Metallen durch Sauerstoffoxidation des zu oxidierenden Aldehyds. Nach destillativer Abtrennung der flüchtigen Anteile wird

der angefallene Destillationsrückstand als Katalysatorsystem für die nachfolgende Aldehydoxidationsreaktion eingesetzt.

**[0061]** Der nach der eigentlichen Aldehydoxidationsreaktion anfallende Katalysatorrückstand wird für nachfolgende Aldehydoxidationsreaktionen wieder verwendet.

**[0062]** Die jeweiligen Versuchsergebnisse werden durch die Angaben folgender Kenngrößen wiedergegeben:

- Aldehyd-Umsatz;
- Selektivität, sie ergibt sich aus dem Carbonsäure-Anteil im Reaktionsprodukt, bezogen auf umgesetzten Aldehyd;
- Ausbeute an Carbonsäure

**[0063]** Selbstverständlich ist das neue Verfahren nicht auf die nachstehend beschriebene Ausführungsform beschränkt.

#### Beispiele

##### 1. Unmittelbarer Einsatz des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion für die Aldehydoxidationsreaktion

##### Durchführung:

**[0064]** Die Flüssigphasenoxidation von Aldehyd zu Carbonsäure erfolgte in einem Blasensäulenreaktor aus Glas mit einem Innendurchmesser von 38 mm und 150 cm Länge. Abhängig vom Reaktionsverhalten wurde der Reaktor mantelseitig durch einen mit einem Wärmetauscher verbundenen Wasserkreislauf gekühlt oder beheizt und die Innentemperatur auf diese Weise konstant gehalten. Die Sauerstoffzufuhr erfolgte von unten durch eine mit der Blasensäule verbundene Glasfilterplatte mit einer maximalen Porenweite von 16–40 µm.

**[0065]** Nach Abschluss der Reaktion wurde die Rohsäure komplett an einer einfachen Vakuumdestillationsapparatur bei einem Druck von 100 hPa destilliert, der verbleibende Rückstand mit frischem Aldehyd gemischt und die so anfallende Lösung nachfolgend oxidiert.

##### Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion (Einsatz von Frischkatalysator). Katalysatorpräformierung

**[0066]** Das Einsatzprodukt zur Oxidation bestand aus einem Gemisch aus

- a) 760,0 g Aldehyd
- b) einer homogenen Lösung von Alkali- bzw. Erdalkalicarboxylat in Carbonsäure, hergestellt durch Lösen von Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid in Carbonsäure im Molverhältnis von 1:4
- c) einer metallhaltigen Säure; die Säure betreffend ebenfalls das jeweilige Zielprodukt
- d) einer bestimmten Menge an reiner Carbonsäure; ebenfalls das jeweilige Zielprodukt

**[0067]** Die bei den Punkten b)–d) eingesetzten Carbonsäuremengen entsprachen grundsätzlich einem Gesamtwert von 40,0 g. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in den einzelnen Beispielen.

##### Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion; Katalysatorwiedereinsatz

**[0068]** Das Einsatzprodukt zur eigentlichen Aldehydoxidationsreaktion bestand aus einem Gemisch aus

- a) 760,0 g Aldehyd
- b) dem Destillationsrückstand (im Allgemeinen weniger als 40 g) aus der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion oder der vorhergehenden Aldehydoxidationsreaktion bei Katalysatorwiedereinsatz
- c) einer bestimmten Menge an reiner Carbonsäure, ebenfalls das jeweilige Zielprodukt

**[0069]** Die unter den Punkten b) und c) eingesetzten Carbonsäuremengen entsprachen grundsätzlich einem Gesamtwert von 40,0 g. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in den einzelnen Beispielen.

## Versuchsauswertung:

**[0070]** Die in den GC-Analysen aufgeführten Werte sind Flächenprozent und beinhalten unter dem Punkt Carbonsäure auch den jeweils bereits im Einsatz befindlichen Anteil. Da die Einsatzmengen an Aldehyd und Carbonsäure mit 760,0 g bzw. 40,0 g stets konstant gehalten wurden, ist ein Vergleich der GC-Analysen im Verlauf einer Versuchsreihe aber zulässig.

**[0071]** Bei den Angaben zum Umsatz, der Selektivität sowie der Ausbeute ist die eingesetzte Menge an Carbonsäure herausgerechnet, somit beziehen sich diese Angaben nur auf das Resultat der Oxidation, nämlich dem jeweiligen Aldehydumsatz sowie der dabei gebildeten Menge an Carbonsäure.

## Beispiel 1: Herstellung von n-Pentansäure (Vergleich)

**[0072]** Der in die Oxidation eingesetzte Aldehyd hatte folgende Zusammensetzung:

GC-Analyse:	0,06% Vorlaufkomponenten
	0,64% Isopentanal
	99,15% n-Pentanal
	0,10% n-Pentansäure
	0,05% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Eisen/Kalium)

**[0073]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 37,3 g n-Pentansäure mit einem Gehalt von 1,52 mg Eisen (eingetragen als Eisen(II)-acetat) sowie 4,59 g einer Lösung bestehend aus 1,24 g Kalium-n-pentanoat, 2,70 g n-Pentansäure und 0,65 g Wasser.

**[0074]** Nach 2,5 Stunden Oxidation bei konstant 50°C und einem Gesamteinsatz von 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

GC-Analyse:	0,11% Vorlaufkomponenten
	0,07% Isopentanal
	11,34% n-Pentanal
	0,26% Komponenten
	0,55% Isopentansäure
	87,26% n-Pentansäure
	0,41% Nachlaufkomponenten

**[0075]** Der Umsatz (bezogen auf n-Pentanal) betrug 86,1% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von n-Pentansäure 98,8% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 85,1% berechnen.

b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion: Katalysatorwiedereinsatz

**[0076]** Das im zuvor beschriebenen Versuch präformierte Katalysatorsystem wurde insgesamt viermal in Form des Rückstands der Säuredestillation in die Oxidation zurückgeführt. Beim 4. Katalysatorwiedereinsatz bestand der Oxidationseinsatz aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 38,9 g Destillationsrückstand (darin enthalten 1,2 g Kalium-n-pentanoat) und 2,3 g n-Pentansäure.

**[0077]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen wie bei der Katalysatorpräformierung (2,5 Stunden Reaktionszeit, 50°C Reaktionstemperatur, 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C)). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

	0,16% Vorlaufkomponenten
	0,03% Isopentanal
	5,33% n-Pentanal
	0,37% Komponenten

0,57% Isopentansäure  
 92,92% n-Pentansäure  
 0,62% Nachlaufkomponenten

**[0078]** Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 86,1% beim Frischeinsatz auf 93,4% beim 4. Katalysatorwiedereinsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesen Versuchen von 85,1% auf 92,3%.

Beispiel 2: Herstellung von Isononansäure (Vergleich)

Ausgangsaldehyd	CC-Analyse:	1,55% Vorlaufkomponenten
		96,55% Isononanal
		1,34% Isononanole
		0,07% Isononansäure
		0,49% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
 Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Eisen/Kalium)

**[0079]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g Isononanal, 34,9 g Isononansäure mit einem Gehalt von 0,76 mg Eisen sowie 7,96 g einer Lösung bestehend aus 2,10 g Kaliumisononanoat, 5,07 g Isononansäure und 0,79 g Wasser.

**[0080]** Nach 2 Stunden Oxidation bei konstant 60°C und einem Gesamteinsatz von 64,4 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

1,76% Vorlaufkomponenten  
 10,07% Isononanal  
 122% Isononanole  
 85,55% Isononansäure  
 1,40% Sonstige

**[0081]** Der Umsatz (bezogen auf Isononanal) betrug 88,0% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von Isononansäure 97,8% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 86,1% berechnen.

b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion: Katalysatorwiedereinsatz

**[0082]** Das im zuvor beschriebenen Versuch präformierte Katalysatorsystem wurde insgesamt dreimal in Form des Rückstands der Säuredestillation in die Oxidation zurückgeführt. Beim 3. Katalysatorwiedereinsatz bestand der Oxidationseinsatz aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g Isononanal, 36,9 g Destillationsrückstand (darin enthaften 2,1 g Kalium-isononanoat) und 5,2 g Isononansäure.

**[0083]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen wie bei der Katalysatorpräformierung (2 Stunden Reaktionszeit, 60°C Reaktionstemperatur, 64,4 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C)). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

2,03% Vorlaufkomponenten  
 3,18% Isononanal  
 1,22% Isononanole  
 91,30% Isononansäure  
 2,27% Sonstige

**[0084]** Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 88,0% beim Frischeinsatz auf 96,2% beim 3. Katalysator-Einsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesen Versuchen von 86,1% auf 92,2%.

## Beispiel 3: Herstellung von n-Pentansäure (Vergleich)

Ausgangsaldehyd	GC-Analyse:	0,06% Vorlaufkomponenten
		0,64% Isopentanal
		99,15% n-Pentanal
		0,10% n-Pentansäure
		0,05% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Kupfer/Kalium)

**[0085]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 37,3 g n-Pentansäure mit einem Gehalt von 0,76 mg Kupfer sowie 4,59 g einer Lösung bestehend aus 1,24 g Kalium-n-pentanoat, 2,70 g n-Pentansäure und 0,65 g Wasser.

**[0086]** Nach 2,5 Stunden Oxidation bei konstant 50°C und einem Gesamteinsatz von 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,17% Vorlaufkomponenten
0,05% Isopentanal
8,57% n-Pentanal
0,28% Komponenten
0,55% Isopentansäure
90,26% n-Pentansäure
0,12% Nachlaufkomponenten

**[0087]** Der Umsatz (bezogen auf n-Pentanal) betrug 89,5% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von n-Pentansäure 98,7% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 88,3% berechnen.

b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion: Katalysatorwiedereinsatz

**[0088]** Das im zuvor beschriebenen Versuch präformierte Katalysatorsystem wurde insgesamt zweimal in Form des Rückstands der Säuredestillation in die Oxidation zurückgeführt. Beim 2. Katalysatorwiedereinsatz bestand der Oxidationseinsatz aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 37,3 g Destillationsrückstand (darin enthalten 1,2 g Kalium-n-pentanoat) und 3,9 g n-Pentansäure.

**[0089]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen wie bei der Katalysatorpräformierung (2,5 Stunden Reaktionszeit, 50°C Reaktionstemperatur, 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C)). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,25% Vorlaufkomponenten
0,01% Isopentanal
2,10% n-Pentanal
0,32% Komponenten
0,59% Isopentansäure
96,44% n-Pentansäure
0,29% Nachlaufkomponenten

**[0090]** Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 89,5% beim Frischeinsatz auf 97,4% beim 2. Katalysatorwiedereinsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesen Versuchen von 88,3% auf 95,8%.

## Beispiel 4: Herstellung von n-Pentansäure (Vergleich)

Ausgangsaldehyd	GC-Analyse:	0,05% Vorlaufkomponenten
		0,36% Isopentanal
		99,46% n-Pentanal
		0,09% n-Pentansäure
		0,04% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Chrom/Kalium)

**[0091]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 37,3 g n-Pentansäure mit einem Gehalt von 0,76 mg Chrom sowie 4,59 g einer Lösung bestehend aus 1,24 g Kalium-n-pentanoat, 2,70 g n-Pentansäure und 0,65 g Wasser.

**[0092]** Nach 2,5 Stunden Oxidation bei konstant 50°C und einem Gesamteinsatz von 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0, 20% Vorlaufkomponenten  
0,04% Isopentanal  
6,64% n-Pentanal  
0,39% Komponenten  
0,56% Isopentansäure  
91,77% n-Pentansäure  
0,40% Nachlaufkomponenten

**[0093]** Der Umsatz (bezogen auf n-Pentanal) betrug 91,8% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von n-Pentansäure 98,3% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 90,3% berechnen.

b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion: Katalysatorwiedereinsatz

**[0094]** Das im zuvor beschriebenen Versuch präformierte Katalysatorsystem wurde insgesamt zweimal in Form des Rückstands der Säuredestillation in die Oxidation zurückgeführt. Beim 2. Katalysatorwiedereinsatz bestand der Oxidationseinsatz aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 36,3 g Destillationsrückstand (darin enthalten 1,2 g Kalium-n-pentanoat) und 4,9 g n-Pentansäure.

**[0095]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen wie bei der Präformierung (2,5 Stunden Reaktionszeit, 50°C Reaktionstemperatur, 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C)). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,47% Vorlaufkomponenten  
0,01% Isopentanal  
1,43% n-Pentanal  
0,57% Komponenten  
0,58% Isopentansäure  
96,41% n-Pentansäure  
0,53% Nachlaufkomponenten

**[0096]** Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 91,8% beim Frischeinsatz auf 98,2% beim 2. Katalysatorwiedereinsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesen Versuchen von 90,3% auf 95,9%.

Beispiel 5: Herstellung von n-Pentansäure (Vergleich)

Ausgangsaldehyd	GC-Analyse:	0,06% Vorlaufkomponenten
		0,64% Isopentanal
		99,15% n-Pentanal
		0,10% n-Pentansäure
		0,05% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Eisen/Barium)

**[0097]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 27,4 g n-Pentansäure mit einem Gehalt von 1,52 mg Eisen sowie 17,21 g einer Lösung bestehend aus 3,00 g Barium-n-pentanoat, 12,62 g n-Pentansäure und 1,59 g Wasser.

**[0098]** Nach 2,5 Stunden Oxidation bei konstant 50°C und einem Gesamteinsatz von 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,16% Vorlaufkomponenten  
 0,08% Isopentanal  
 12,00% n-Pentanal  
 0,18% Komponenten  
 0,55% Isopentansäure  
 86,76% n-Pentansäure  
 0,27% Nachlaufkomponenten

**[0099]** Der Umsatz (bezogen auf n-Pentanal) betrug 85,3% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von n-Pentansäure 99,1% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 84,5% berechnen.

b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion; Katalysatorwiedereinsatz

**[0100]** Das im zuvor beschriebenen Versuch präformierte Katalysatorsystem wurde insgesamt zweimal in Form des Rückstands der Säuredestillation in die Oxidation zurückgeführt. Beim 2. Katalysatorwiedereinsatz bestand der Oxidationseinsatz aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 42,5 g Destillationsrückstand (darin enthalten 3,0 g Barium-n-pentanoat) und 0,5 g n-Pentansäure.

**[0101]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen wie bei der Präformierung (2,5 Stunden Reaktionszeit, 50°C Reaktionstemperatur, 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C)). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,16% Vorlaufkomponenten  
 0,04% Isopentanal  
 5,31% n-Pentanal  
 0,17% Komponenten  
 0,58% Isopentansäure  
 93,23% n-Pentansäure  
 0,51% Nachlaufkomponenten

**[0102]** Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 85,3% beim Frischeinsatz auf 93,4% beim 2. Katalysatorwiedereinsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesen Versuchen von 84,5% auf 92,5%.

Beispiel 6: Herstellung von n-Pentansäure (Vergleich)

Ausgangsaldehyd	GC-Analyse:	0,06% Vorlaufkomponenten
		0,64% Isopentanal
		99,15% n-Pentanal
		0,10% n-Pentansäure
		0,05% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
 Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Eisen/Natrium)

**[0103]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 37,3 g n-Pentansäure mit einem Gehalt von 1,52 mg Eisen sowie 4,31 g einer Lösung bestehend aus 1,10 g Natrium-n-pentanoat, 2,70 g n-Pentansäure und 0,51 g Wasser.

**[0104]** Nach 2,5 Stunden Oxidation bei konstant 50°C und einem Gesamteinsatz von 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,13% Vorlaufkomponenten  
 0,06% Isopentanal  
 10,62% n-Pentanal  
 0,32% Komponenten  
 0,51% Isopentansäure  
 88,18% n-Pentansäure

0,18% Nachlaufkomponenten

**[0105]** Der Umsatz (bezogen auf n-Pentanal) betrug 87,0% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von n-Pentansäure 99,1% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 86,2% berechnen.

b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion: Katalysatorwiedereinsatz

**[0106]** Das im zuvor beschriebenen Versuch präformierte Katalysatorsystem wurde insgesamt zweimal in Form des Rückstands der Säuredestillation in die Oxidation zurückgeführt. Beim 2. Katalysatorwiedereinsatz bestand der Oxidationseinsatz aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 30,4 g Destillationsrückstand (darin enthalten 1,1 g Natrium-n-pentanoat) und 10,8 g n-Pentansäure.

**[0107]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen wie bei der Präformierung (2,5 Stunden Reaktionszeit, 50°C Reaktionstemperatur, 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C)). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,14% Vorlaufkomponenten  
 0,03% Isopentanal  
 5,33% n-Pentanal  
 0,35% Komponenten  
 0,57% Isopentansäure  
 93,27% n-Pentansäure  
 0,31% Nachlaufkomponenten

**[0108]** Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 87,0% beim Frischeinsatz auf 93,4% beim 2. Katalysatorwiedereinsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesen Versuchen von 86,2% auf 92,1%.

#### Beispiel 7: Herstellung von n-Pentansäure

Ausgangsaldehyd	GC-Analyse:	0,06% Vorlaufkomponenten
		0,64% Isopentanal
		99,15% n-Pentanal
		0,10% n-Pentansäure
		0,05% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
 Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Zink/Kalium)

**[0109]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 37,3 g n-Pentansäure mit einem Gehalt von 0,76 mg Zink sowie 4,59 g einer Lösung bestehend aus 1,24 g Kalium-n-pentanoat, 2,70 g n-Pentansäure und 0,65 g Wasser.

**[0110]** Nach 2,5 Stunden Oxidation bei konstant 50°C und einem Gesamteinsatz von 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,15% Vorlaufkomponenten  
 0,07% Isopentanal  
 11,44% n-Pentanal  
 0,25% Komponenten  
 0,55% Isopentansäure  
 87,34% n-Pentansäure  
 0,20% Nachlaufkomponenten

**[0111]** Der Umsatz (bezogen auf n-Pentanal) betrug 86,0% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von n-Pentansäure 99,0% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 85,1% berechnen.

## b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion: Katalysatorwiedereinsatz

**[0112]** Das im zuvor beschriebenen Versuch präformierte Katalysatorsystem wurde insgesamt zweimal in Form des Rückstands der Säuredestillation in die Oxidation zurückgeführt. Beim 2. Katalysatorwiedereinsatz bestand der Oxidationseinsatz aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 36,5 g Destillationsrückstand (darin enthalten 1,2 g Kalium-n-pentanoat) und 4,7 g n-Pentansäure.

**[0113]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen wie bei der Präformierung (2,5 Stunden Reaktionszeit, 50°C Reaktionstemperatur, 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C)). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,18% Vorlaufkomponenten  
 0,02% Isopentanal  
 3,43% n-Pentanal  
 0,38% Komponenten  
 0,58% Isopentansäure  
 95,08% n-Pentansäure  
 0,33% Nachlaufkomponenten

**[0114]** Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 86,0% beim Frischeinsatz auf 95,7% beim 2. Katalysatorwiedereinsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesen Versuchen von 85,1% auf 94,5%.

## Beispiel 8: Herstellung von n-Pentansäure (Vergleich)

Ausgangsaldehyd	CC-Analyse:	0,06% Vorlaufkomponenten
		0,64% Isopentanal
		99,15% n-Pentanal
		0,10% n-Pentansäure
		0,05% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Eisen/Kalium)

**[0115]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 37,3 g n-Pentansäure mit einem Gehalt von 1,52 mg Eisen (eingetragen als Eisen(II)-acetat) sowie 4,59 g einer Lösung bestehend aus 1,24 g Kalium-n-pentanoat, 2,70 g n-Pentansäure und 0,65 g Wasser.

**[0116]** Nach 3 Stunden Oxidation bei konstant 50°C und einem Gesamteinsatz von 112 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,11% Vorlaufkomponenten  
 0,05% Isopentanal  
 8,21% n-Pentanal  
 0,26% Komponenten  
 0,57% Isopentansäure  
 90,46% n-Pentansäure  
 0,34% Nachlaufkomponenten

**[0117]** Der Umsatz (bezogen auf n-Pentanal) betrug 89,9% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von n-Pentansäure 98,9% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 88,9% berechnen.

## b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion; Katalysatorwiedereinsatz

**[0118]** Das im zuvor beschriebenen Versuch präformierte Katalysatorsystem wurde insgesamt viermal in Form des Rückstands der Säuredestillation in die Oxidation zurückgeführt. Beim 4. Katalysatorwiedereinsatz bestand der Oxidationseinsatz aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 38,9 g Destillationsrückstand (darin enthalten 1,2 g Kalium-n-pentanoat) und 2,3 g n-Pentansäure.

**[0119]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen wie bei der Präformierung (3 Stunden Reaktionszeit, 50°C Reaktionstemperatur, 112 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,16% Vorlaufkomponenten  
 0,02% Isopentanal  
 3,35% n-Pentanal  
 0,38% Komponenten  
 0,58% Isopentansäure  
 94,94% n-Pentansäure  
 0,57% Nachlaufkomponenten

**[0120]** Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 89,9% beim Frischeinsatz auf 95,8% beim 4. Katalysatorwiedereinsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesen Versuchen von 88,9% auf 94,4%.

**[0121]** Die in den Beispielen 1 bis 8 eingesetzten Metalle und Metallmengen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst. Wie die Ergebnisse der Ausführungsbeispiele belegen, lässt sich bei hoher Aldehydselektivität der Aldehydumsatz deutlich verbessern, wenn das Katalysatorsystem in Form seines Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion eingesetzt wird. Hingegen zeigt der Einsatz von Frischkatalysator durchweg geringere Umsatzwerte in der Aldehydoxidationsreaktion.

Tabelle 1: Oxidation von n-Pentanal und Isononanal zu der entsprechenden Carbonsäure unter Verwendung eines Katalysatorsystems enthaltend ein Gemisch aus Alkali- oder Erdalkalimetall und Übergangsmetall.

Beispiel	Säure	Metall	Alkali	Wiedereinsatz	Reaktionszeit
1*	n-Pentansäure	2 ppm Eisen	1 mmol Kalium	4. Kreislauf	2,5 Stunden
2*	Isononansäure	1 ppm Eisen	2 mmol Kalium	3. Kreislauf	2 Stunden
3*	n-Pentansäure	1 ppm Kupfer	1 mmol Kalium	2. Kreislauf	2,5 Stunden
4*	n-Pentansäure	1 ppm Chrom	1 mmol Kalium	2. Kreislauf	2,5 Stunden
5*	n-Pentansäure	1 ppm Eisen	1 mmol Barium	2. Kreislauf	2,5 Stunden
6*	n-Pentansäure	1 ppm Eisen	1 mmol Natrium	2. Kreislauf	2,5 Stunden
7	n-Pentansäure	1 ppm Zink	1 mmol Kalium	2. Kreislauf	2,5 Stunden
8*	n-Pentansäure	2 ppm Eisen	1 mmol Kalium	4. Kreislauf	3 Stunden

Beispiel	Katalysatorpräformierung [%]			Aldehydoxidation, Angaben nach Wiedereinsatz [%]		
	Umsatz	Selektivität	Ausbeute	Umsatz	Selektivität	Ausbeute
1*	86,1	98,8	85,1	93,4	98,8	92,3
2*	88,0	97,8	86,1	96,2	95,8	92,2
3*	89,5	98,7	88,3	97,4	98,4	95,8
4*	91,8	98,3	90,3	98,2	97,7	95,9
5*	85,3	99,1	84,5	93,4	99,0	92,5
6*	87,0	99,1	86,2	93,4	98,6	92,1
7	86,0	99,0	85,1	95,7	98,8	94,5
8*	89,9	98,9	88,9	95,8	98,5	94,4

\* Vergleich

**[0122]** Die Mengenangaben beziehen sich auf eingesetzten Aldehyd.

## 2. Teilweiser Einsatz des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion für die Aldehydoxidationsreaktion.

**[0123]** Die allgemeine Versuchsdurchführung erfolgte wie unter Punkt 1.

## Beispiel 9: Herstellung von n-Pentansäure (Vergleich)

Ausgangsaldehyd	GC-Analyse:	0,06% Vorlaufkomponenten
		0,64% Isopentanal
		99,15% n-Pentanal
		0,10% n-Pentansäure
		0,05% Sonstige

a) Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion;  
Einsatz von Frischkatalysator (Kombination Eisen/Kalium)

**[0124]** Der Oxidationseinsatz bestand aus einem homogenen Gemisch von 760,0 g n-Pentanal, 26,5 g n-Pentansäure mit einem Gehalt von 3,8 mg Eisen (eingetragen als Eisen(II)-acetat) sowie 22,95 g einer Lösung bestehend aus 6,20 g Kalium-n-pentanoat, 13,50 g n-Pentansäure und 3,25 g Wasser.

**[0125]** Nach 2,5 Stunden Oxidation bei konstant 50°C und einem Gesamteinsatz von 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C) wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,50% Vorlaufkomponenten
0,04% Isopentanal
8,66% n-Pentanal
1,20% Komponenten
0,56% Isopentansäure
88,08% n-Pentansäure
0,96% Nachlaufkomponenten

**[0126]** Der Umsatz (bezogen auf n-Pentanal) betrug 89,4% der Theorie, die zugehörige Selektivität zur Bildung von n-Pentansäure 96,1% der Theorie. Daraus lässt sich eine Ausbeute von 85,9% berechnen.

b) Eigentliche Aldehydoxidationsreaktion: Katalysatorwiedereinsatz

**[0127]** Die im zuvor beschriebenen Versuch hergestellte Rohsäure wurde destilliert, wobei der den Katalysator enthaltende Rückstand in einer Menge von 41,0 g anfiel.

**[0128]** Vom Destillationsrückstand wurden 8,2 g darin enthalten 1,2 g Kalium-n-pentanoat) zusammen mit 760,0 g n-Pentanal und 33,0 g n-Pentansäure in die Oxidation zurückgeführt.

**[0129]** Die Oxidation erfolgte unter den bereits genannten Bedingungen (2,5 Stunden Reaktionszeit, 50°C Reaktionstemperatur, 106 Liter Sauerstoff (gemessen bei 20°C). Es wurde eine Rohsäure der folgenden Zusammensetzung erhalten:

0,16% Vorlaufkomponenten
0,03% Isopentanal
5,26% n-Pentanal
0,35% Komponenten
0,57% Isopentansäure
93,02% n-Pentansäure
0,61% Nachlaufkomponenten

**[0130]** Der Aldehydumsatz betrug 93,5%, die Ausbeute 92,4%.

**[0131]** Auch die Arbeitsweise, bei der man zunächst die Katalysatorpräformierung in Gegenwart höherer Metallmengen vornimmt und anschließend einen Teil des Katalysatorsystems für die eigentliche, nachfolgende Aldehydoxidationsreaktion einsetzt, führt zu einer deutlichen Steigerung in der Carbonsäureausbeute.

**Patentansprüche**

1. Katalytisches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen durch Oxidation der entsprechenden Aldehyde mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen bei 20 bis 100°C in der Flüssigphase, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oxidation der Aldehyde in Gegenwart eines Katalysatorsystems erfolgt, das das Umsetzungsprodukt aus einer Aldehydoxidationsreaktion ist, in der die Aldehydoxidationsreaktion in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 0,5 mmol bis jeweils 5 mmol je mol eingesetzten Aldehyd, und von 0,05 bis 5,0 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder eines Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindungen, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 1 bis jeweils 5 mmol, insbesondere von jeweils 1 bis jeweils 3 mmol, je mol eingesetzten Aldehyd und in Gegenwart von 0,1 bis 3 ppm, insbesondere von 0,1 bis 2 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindungen, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Alkalimetallcarboxylate Lithium, Natrium oder Kaliumcarboxylate verwendet und dass man als Erdalkalimetallcarboxylate Magnesium, Calcium und Bariumcarboxylate verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Alkalimetallcarboxylate oder Erdalkalimetallcarboxylate Salze der Carbonsäuren sind, die als Ergebnis in der Aldehydoxidationsreaktion entstehen.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metall der 4. oder 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente Titan oder Zink ist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metallverbindungen sich von den Metallen Titan oder Zink ableiten.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metallverbindungen Carboxylate, Acetylacetonate, Metallcarbonyle, Acetate, Carbonate, Halogenide, Sulfate oder Metalloxide sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metallcarboxylate Salze der Carbonsäuren sind, die als Ergebnis in der Aldehydoxidationsreaktion entstehen.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, und insbesondere zwischen 40 und 80°C, durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion bei Drücken in einem Bereich von Atmosphärendruck bis 1,0 MPa, vorzugsweise Atmosphärendruck bis 0,8 MPa durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion die Sauerstoff enthaltenden Gasgemische einen Anteil von bis zu 90 Vol.-%, insbesondere 30 bis 80 Vol.-%, inerte Bestandteile aufweisen.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oxidation von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Aldehyden mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 80°C, und bei Drücken im Bereich von Atmosphärendruck bis 1,0 MPa, vorzugsweise bei Atmosphärendruck bis 0,8 MPa durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die bei der Oxidation von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Aldehyden mit 5 bis 13 Kohlenstoff-

atomen eingesetzten Sauerstoff enthaltenden Gasgemische einen Anteil von bis zu 90 Vol.-%, insbesondere 30 bis 80 Vol.-%, inerte Bestandteile aufweisen.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion der zu oxidierende aliphatische geradkettige oder  $\beta$ -alkylverzweigte Aldehyd mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.

15. Katalytisches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen geradkettigen und von  $\beta$ -alkylverzweigten Carbonsäuren mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen durch Oxidation der entsprechenden Aldehyde mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen bei 20 bis 100°C in der Flüssigphase, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oxidation der Aldehyde in Gegenwart eines Katalysatorsystems erfolgt, das das Umsetzungsprodukt aus einer Aldehydoxidationsreaktion ist, in der die Aldehydoxidationsreaktion in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 1,5 mmol bis jeweils 25 mmol je mol eingesetzten Aldehyd, und von 0,15 bis 25 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder eines Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindung, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt, und das in einer solchen Menge für die Oxidation der Aldehyde eingesetzt wird, dass die Oxidation der Aldehyde in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 0,5 mmol bis jeweils 5 mmol je mol eingesetzten Aldehyd, und von 0,05 bis 5,0 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder eines Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindungen, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Herstellung des Umsetzungsprodukts aus der Aldehydoxidationsreaktion in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarboxylaten oder eines Gemisches davon in einer Menge, berechnet als Alkali- oder Erdalkalimetall, von jeweils 2,5 bis jeweils 15 mmol je mol eingesetzten Aldehyd und in Gegenwart von 0,25 bis 15 ppm eines Metalls der Gruppe 4 oder 12 des Periodensystems der Elemente, Cer oder Lanthan oder der entsprechenden Menge einer Verbindung eines solchen Metalls oder eines Gemisches solcher Metalle und/oder Metallverbindungen, bezogen auf eingesetzten Aldehyd, erfolgt.

Durch die Katalysatorkreislaufführung erhöhte sich der Aldehydumsatz von 95,5% beim Frischeinsatz auf 98,4% beim 2. Katalysatorwiedereinsatz, die Ausbeute verbesserte sich bei diesem Versuch von 94,6% auf 97,4%.

Es folgen keine Zeichnungen