



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 298 085 A5

5(51) C 07 C 45/41 C 07 C 47/542
C 07 C 47/02 C 07 C 47/575
C 07 C 47/28 B 01 J 23/22
C 07 C 47/54 B 01 J 23/70

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 343 536 4	(22)	20.08.90	(44)	06.02.92
(31)	P3927786.0	(32)	23.08.89	(33)	DE

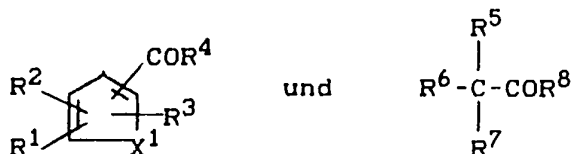
(71)	siehe (73)
(72)	Joentgen, Winfried, Dr. Dipl.-Chem.; Fiege, Helmut, Dr. Dipl.-Chem., DE
(73)	BAYER AG, W - 5090 Leverkusen, DE
(74)	Bayer AG, Konzernverwaltung RP, Patente Konzern, W - 5090 Leverkusen 1, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

(57) Aromatische und aliphatische Aldehyde können aus den korrespondierenden aromatischen bzw. aliphatischen Carbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden oder Halogeniden bei höherer Temperatur durch katalytische Gasphasenhydrierung mit Wasserstoff hergestellt werden, wenn man ein Katalysatorsystem aus Oxiden des Titans und/oder des Vanadiums und eines oder mehrerer Co-Metalle einsetzt, wobei die Co-Metalle aus der Gruppe Chrom, Molybdän, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Kupfer ausgewählt werden.

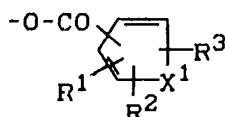
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen und aliphatischen Aldehyden durch katalytische Gasphasenhydrierung der korrespondierenden aromatischen bzw. aliphatischen Carbonsäuren oder ihrer Ester, Anhydride oder Halogenide bei höherer Temperatur mit Wasserstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Katalysatorsystem aus Oxiden des Titans und/oder des Vanadiums, wobei mindestens ein Teil des Vanadiums in der Oxidationsstufe IV vorliegt, und eines oder mehrerer Co-Metalle einsetzt, wobei die Co-Metalle aus der Gruppe Chrom, Molybdän, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Kupfer ausgewählt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das (die) Co-Metall(e) aus der Gruppe Chrom, Molybdän, Nickel, Zink, Cadmium und Kupfer ausgewählt wird (werden) und bevorzugt Chrom ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Katalysatorsystem 1- bis 25-g-Äquivalente, bevorzugt 3- bis 12-g-Äquivalente des (der) gewünschten Co-Metall(e), pro 100-g-Äquivalente der Summe aller Metalle enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Katalysatorsystem neben dem Titan bzw. dem Vanadium nur ein Co-Metall enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Titan enthaltende Katalysatorsystem durch folgende Schritte hergestellt wird:
 - a) Zugabe von Titantetrachlorid zu einer wäßrigen Lösung von Salz oder Salzen eines oder mehrerer Co-Metalle,
 - b) Fällung der Metalle als Hydroxide bei einem pH-Wert von 7 bis 9,
 - c) Waschen der Hydroxide und anschließende Trocknung,
 - d) Kalzinieren bei 400 bis 800°C, bevorzugt bei 500 bis 750°C.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Vanadium enthaltende Katalysatorsystem durch folgende Schritte hergestellt wird:
 - a) Reduktion von Vanadumpentoxid zu einer wasserlöslichen Vanadylverbindung,
 - b) Zusammengeben der Vanadylverbindung mit einem oder mehreren wasserlöslichen Salz(en) eines oder mehrerer Co-Metalle,
 - c) Fällung der Metalle als Hydroxide bei einem pH-Wert von 7-9,
 - d) Waschen der Hydroxide und anschließende Trocknung,
 - e) Kalzinieren bei 350 bis 700°C, bevorzugt 400 bis 600°C.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß aromatische und aliphatische Carbonsäuren und deren Derivate der Formeln



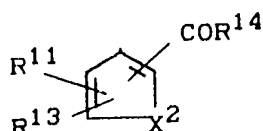
eingesetzt werden, in denen

- R¹** Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkoxy, R³-substituiertes Phenyl, Naphthyl, R³-substituiertes Phenoxy, R³-substituiertes Benzyl, R³-substituiertes Benzyloxy, Hydroxy, Amino, NH-(C₁-C₈-alkyl), N-(C₁-C₈-alkyl)₂, Halogen oder COR⁴ ist,
- R²** für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkoxy oder R³-substituiertes Phenyl steht, wobei R¹ und R² gemeinsam einen kondensierten Benzolring bilden können, der mit Hydroxy, Amino, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert sein kann,
- R³** Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkoxy, Hydroxy, Amino oder Halogen sein kann,
- R⁴** Hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, Chlor, Brom oder die Gruppe



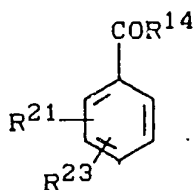
bedeutet,

- wobei im letzteren Falle der Anhydridbildung R^1 nicht die Bedeutung COR^4 annimmt,
 X^1 für $-O-$, $-N-$, $-S-$, $-N=CH-$ oder $-CH=CH-$ steht,
 R^5 Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkyl bedeutet,
 R^6 für geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkyl, R^3 -substituiertes Phenyl oder Halogen steht,
 R^7 für geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkyl oder R^3 -substituiertes Phenyl steht,
wobei das C_1-C_8 -Alkyl durch Halogen, Methoxy oder Ethoxy substituiert sein kann und wobei
weiterhin R^6 und R^7 gemeinsam Dimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen bedeuten,
und
 R^8 Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, Chlor, Brom oder die Gruppe $-O-CO-C(R^5, R^6, R^7)$ bedeutet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als aromatische Carbonsäuren und deren Derivate



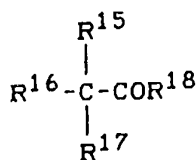
eingesetzt werden, in der

- R^{11} Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkoxy, R^{13} -substituiertes Phenyl, R^{13} -substituiertes Phenoxy, Hydroxy, Amino, $NH-(C_1-C_8-alkyl)_2$, $N-(C_1-C_8-alkyl)_2$ oder Halogen bedeutet,
 R^{13} für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkoxy, Hydroxy oder Halogen steht,
 R^{14} Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Chlor bedeutet und
 X^2 für $-CH=CH-$ oder $-N=CH-$, bevorzugt für $-CH=CH-$ steht,
daß als aromatische Carbonsäuren oder deren Derivate bevorzugt solche der Formel



eingesetzt werden, in der

- R^{21} Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_4 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_4 -Alkoxy, R^{23} -substituiertes Phenyl, R^{23} -substituiertes Phenoxy, Hydroxy, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Fluor oder Chlor ist,
 R^{23} für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_4 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_4 -Alkoxy, Hydroxy, Fluor oder Chlor steht, und
 R^{14} den in Anspruch 7 genannten Bedeutungsumfang hat.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als aliphatische Carbonsäuren und deren Derivaten solche der Formel



eingesetzt werden, in der

- R^{15} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
 R^{16} geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkyl oder Phenyl bedeutet,
 R^{17} Methyl oder Ethyl bedeutet,
wobei weiterhin R^{16} und R^{17} gemeinsam Tetramethylen oder Pentamethylen bedeuten, und
 R^{18} für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Chlor steht.
10. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als aromatische und aliphatische Carbonsäuren und deren Derivate Benzoesäure, Benzoesäure-methylester, tert.-Butylbenzoesäure, Phenoxy-benzoesäure oder Pivalinsäure eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen und aliphatischen Aldehyden durch katalytische Gasphasenhydrierung aromatischer bzw. aliphatischer Carbonsäuren oder einiger ihrer Derivate mit Hilfe eines auf Titandioxid oder Vanadium(IV)oxid basierenden Katalysatorsystems.

Es ist bekannt, daß man aromatische und aliphatische Carbonsäuren und Carbonsäureester mit molekularem Wasserstoff unter Verwendung verschiedener Katalysatoren zu den korrespondierenden Aldehyden reduzieren kann. So können nach US 3.935.265 Alkylester aromatischer Carbonsäuren bei 400–600°C an Al_2O_3 mit Wasserstoff reduziert werden; beispielsweise wird Benzoesäuremethylester mit einer Selektivität von 37 % zu Benzaldehyd umgesetzt, wobei der Umsatz des Esters 39 % beträgt. Es ist ferner bekannt, daß Zirkondioxid allein (US 4.328.373) oder in Kombination mit den Oxiden anderer Metalle wie Chrom, Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Wismut, Blei, Rhenium oder Elementen der III. Hauptgruppe wie Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium (EP 150961) oder gemeinsam mit Oxiden von Elementen der Lanthanid-Gruppe (US 4.328.373) in der Lage ist, Carbonsäuren oder deren Ester mit Wasserstoff zu den entsprechenden Aldehyden zu reduzieren. Die genannte US 4.328.373 offenbart weiter, daß ähnlich wie Zirkondioxid auch die Oxide des Yttriums, Cers, Praseodyms, Thoriums und Urans wirken, wobei diese wie Zirkondioxid auch in Kombination mit Aluminiumoxid eingesetzt werden können.

Auch Mangandioxid ist nach US 4.585.899 in Verbindung mit Aluminiumoxid und Siliciumdioxid wirksam. Nach EP 290096 kann Mangandioxid auf verschiedene Träger, wie Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Titandioxid, Cer(III)-oxid, Hafniumdioxid oder Niob(V)oxid aufgebracht werden. Eine spezifische Wirkung der Träger in Kombination mit dem Mangandioxid wird hier nicht erwähnt. Entscheidend für die Aktivität des Katalysators ist nach EP 290096 die Art der Herstellung des Manganoxids.

Die Wirksamkeit einer Kombination Mangandioxid/Titandioxid wird in EP 290096 nicht beschrieben. Nach eigenen Versuchen zeigte ein beispielsweise aus 23 Gew.-% Mangandioxid auf Titandioxid bestehender und durch gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellter Katalysator bei 370°C für die oben genannte Aufgabe keine besondere Wirksamkeit. Bei höherer Temperatur, insbesondere oberhalb von 400°C, stieg zwar die Aktivität der Umwandlung von Carbonsäuren oder deren Derivaten, sank jedoch die Selektivität zu den angestrebten Aldehyden in einem Maße, das technisch nicht vertretbar ist. Überraschend wurde nun gefunden, daß Katalysatorsysteme aus Titandioxid und/oder Vanadiumoxid und einem oder mehreren Oxiden spezieller Co-Metalle hohe Umwandlungsraten bei hoher Selektivität zu den gewünschten Aldehyden ergeben.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen und aliphatischen Aldehyden durch katalytische Gasphasenhydrierung der korrespondierenden aromatischen bzw. aliphatischen Carbonsäuren oder ihrer Ester, Anhydride oder Halogenide bei höherer Temperatur mit Wasserstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Katalysatorsystem aus Oxiden des Titans und/oder des Vanadiums, wobei mindestens ein Teil des Vanadiums in der Oxidationsstufe IV vorliegt, und eines oder mehrerer Co-Metalle einsetzt, wobei die Co-Metalle aus der Gruppe Chrom, Molybdän, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Kupfer ausgewählt werden.

In bevorzugter Weise wird (werden) das (die) Co-Metall(e) aus der Gruppe Chrom, Molybdän, Nickel, Zink, Cadmium und Kupfer, besonders bevorzugt aus der Gruppe Chrom, Molybdän, Zink, Cadmium und Kupfer ausgewählt. In vielen Fällen wurden günstige Ergebnisse besonders mit der Kombination Titandioxid/Chrom(III)oxid oder Vanadium(IV)oxid/Chrom(III)oxid erhalten.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Katalysatorsystem enthält 1- bis 25-g-Äquivalente, vorzugsweise 3- bis 12-g-Äquivalente des (der) gewünschten Co-Metall(s), bezogen auf 100-g-Äquivalente aller vorhandenen Metalle.

Wenngleich neben dem Titandioxid und/oder Vanadiumoxid die Oxide von zwei oder mehr Co-Metallen im erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsystem vorliegen können, ist es bevorzugt, nur das Oxid eines Co-Metalls einzusetzen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsysteme können aus leicht zugänglichen Materialien nach einfachen Verfahren hergestellt werden. Die Verwendung teurer Ausgangsstoffe wie Zirkondioxid oder Seltenerdnoxiden wird vermieden. Dennoch zeigen diese erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsysteme bei ähnlichen Selektivitäten zu den gewünschten Aldehyden teilweise noch höhere Aktivitäten bezüglich der Umsatzrate als die aus der Literatur bekannten Katalysatorsysteme.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysatorsysteme kann beispielsweise durch Imprägnieren von Titandioxid mit einer geeigneten Metallsalzlösung eines oder mehrerer Co-Metalle oder durch gemeinsame Fällung der Metallkomponenten sowie anschließende Trocknung und Kalzinierung erfolgen.

Im ersteren Fall können vorgefertigte Pellets aus Titandioxid durch wiederholtes Sprühen oder Tränken mit einer Lösung von bei höherer Temperatur zersetzlichen Salzen eines oder mehrerer Co-Metalle imprägniert werden. Die imprägnierten Pellets werden getrocknet und bei 400 bis 800°C, bevorzugt bei 500 bis 750°C, kalzinieren.

Im letzteren Fall kann ein wasserlösliches Titansalz und ein oder mehrere Metallsalze des oder der Co-Metalle beispielsweise bei einem pH-Wert von 7 bis 9 mit wäßrigem Ammoniak oder mit Natriumhydroxid oder einem anderen geeigneten basischen Fällungsmittel gefällt werden. Die gefällten Hydroxide werden anschließend gewaschen und beispielsweise 24 Stunden bei 100 bis 150°C, gegebenenfalls unter Anlegung von Vakuum, getrocknet und anschließend ebenfalls bei 400 bis 800°C, bevorzugt bei 500 bis 750°C, kalzinieren. Als Zeit für das Kalzinieren kommen 4 bis 8 Stunden in Frage. Eine Abwandlung dieser Herstellungsmethode besteht darin, zu einer gekühlten Metallsalzlösung des oder der Co-Metalle Titanetrachlorid zu geben. Die weitere Vorarbeitung (Fällung, Trocknung und Kalzinierung) erfolgt in der bereits beschriebenen Weise.

Das nach dem Kalzinieren erhaltene Katalysatorsystem kann nach Zerkleinerung auf die gewünschte Teilchengröße direkt eingesetzt werden. Das sehr fein gemahlene Katalysatorsystem kann jedoch auch zu Tabletten gepreßt werden; hierbei kann ein Tablettierhilfsmittel zur Verbesserung der Gleiteigenschaften (beispielsweise Graphit) mitverwendet werden.

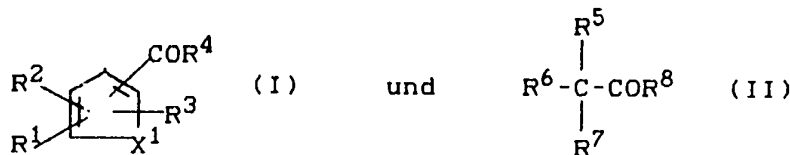
Von den beschriebenen Herstellungsverfahren hat sich die unter Verwendung von Titanetrachlorid als besonders günstig herausgestellt.

Die Herstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsystems auf der Basis von Vanadiumoxid kann ebenfalls nach den oben näher beschriebenen Herstellungsmethoden erfolgen. Anstelle der Titankomponente wird hier jedoch die entsprechende Vanadiumverbindung eingesetzt. Als Vanadiumverbindung können hierbei Vanadium-IV-oxid, Gemische aus Vanadium-III- und Vanadium-IV-oxid sowie wasserlösliche Vanadium-IV-Verbindungen, wie Vanadylsulfat oder Vanadylloxalat, verwendet werden. Als besonders günstig hat sich eine Herstellungsvariante unter Einsatz vom Vanadylsulfat, das durch Reduktion von Vanadium-V-oxid mit Schwefeldioxid in schwefelsaurer Lösung sehr leicht zugänglich ist, oder von Vanadylloxalat, das durch entsprechende Reduktion mit Oxalsäure zugänglich ist, erwiesen.

Nach Zusammengeben der Vanadylverbindung und einem oder mehreren wasserlöslichen Salz(en) eines oder mehrerer Co-Metalle werden die Metalle bei pH 7–9 als Hydroxide gefällt. Die Hydroxide werden gewaschen, getrocknet und bei 350–700°C, bevorzugt 400–600°C kalzinieren.

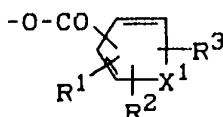
Mit Hilfe des erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsystems können eine Vielzahl von aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden und Carbonsäurehalogeniden in die zugehörigen Aldehyde übergeführt werden. Die aliphatischen Carbonsäuren beziehungsweise ihre Derivate schließen die araliphatischen und die cycloaliphatischen Carbonsäuren und ihre Derivate ein.

Als aromatische und aliphatische Carbonsäuren und Derivate seien insbesondere solche der Formeln



genannt, in denen

- R^1 Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkoxy, R^3 -substituiertes Phenyl, Naphthyl, R^3 -substituiertes Phenoxy, R^3 -substituiertes Benzyl, R^3 -substituiertes Benzyloxy, Hydroxy, Amino, $NH-(C_1-C_8-alkyl)$, $N(C_1-C_8-alkyl)_2$, Halogen oder COR^4 ist,
- R^2 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkoxy oder R^3 -substituiertes Phenyl steht, wobei R^1 und R^2 gemeinsam einen kondensierten Benzolring bilden können, der mit Hydroxy, Amino, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert sein kann,
- R^3 Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkoxy, Hydroxy, Amino oder Halogen sein kann,
- R^4 Hydroxy, C_1 – C_4 -alkoxy, Chlor, Brom oder



bedeutet, wobei im letzteren Falle (Anhydridbildung) R^1 nicht die Bedeutung COR^4 annimmt,

- X^1 $-O-$, $-N-$, $-S-$, $-N=CH-$ oder $-CH=CH-$ steht,
- R^5 Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl bedeutet,
- R^6 für geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl, R^3 -substituiertes Phenyl oder Halogen steht,
- R^7 für geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl oder R^3 -substituiertes Phenyl steht, wobei das C_1 – C_8 -Alkyl durch Halogen, Methoxy oder Ethoxy substituiert sein kann und wobei weiterhin R^6 und R^7 gemeinsam Dimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen bedeuten, und
- R^8 Hydroxy, C_1 – C_4 -Alkoxy, Chlor, Brom oder die Gruppe $-O-CO-C(R^5, R^6, R^7)$ bedeutet.

Als geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl sei beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, die isomeren Pentyle, Hexyle oder Octyle genannt. In bevorzugter Weise seien die genannten C_1 – C_4 -Alkylreste genannt, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.

Als geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkoxy sei beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, tert.-Butoxy, die isomeren Pentyloxy, Hexyloxy und Octyloxy genannt. Bevorzugtes Alkoxy hat 1 bis 4 C-Atome und ist besonders bevorzugt Methoxy oder Ethoxy.

Als Halogen sei Fluor, Chlor, Brom, bevorzugt Fluor oder Chlor genannt.

R^1 und R^2 können gemeinsam einen kondensierten Benzolring bilden, so daß die aromatische Carbonsäure oder deren Derivat vom System des Naphthalins, des Chinolins, des Isochinolins, des Indols, des Cumarons oder des Thionaphthens stammt.

Als Carbonsäure oder deren Derivat seien die Carbonsäure selbst, ihre Ester mit einem C_1 – C_4 -Alkohol, ihre Chloride, Bromide oder ihre Anhydride genannt.

Für den Fall, daß R^1 den Rest COR^4 bedeutet, handelt es sich um eine Dicarbonsäure oder ihr Derivat, woraus der entsprechende Dialdehyd erhalten wird.

Das geradkettige oder verzweigte C_1 – C_8 -Alkyl kann insbesondere in den aliphatischen Carbonsäuren oder deren Derivaten durch Halogen wie Fluor, Chlor, Brom, bevorzugt Fluor oder Chlor, durch Methoxy oder Ethoxy substituiert sein.

Für den Fall, daß bei den aliphatischen Carbonsäuren oder Derivaten ein oder mehrere Reste Phenyl bedeuten, gelangt man in die Reihe der araliphatischen Carbonsäuren.

Weiterhin können R^6 und R^7 gemeinsam Dimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen bedeuten, so daß man in die Reihe der cycloaliphatischen Carbonsäuren mit einem 3-, 5- oder 6-Ring gelangt. Bevorzugt können R^6 und R^7 gemeinsam Tetramethylen oder Pentamethylen bedeuten.

Unter den aromatischen Carbonsäuren und Derivaten sind solche der Formel



bevorzugt, in der

- R^{11} Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkoxy, R^{13} -substituiertes Phenyl, R^{13} -substituiertes Phenoxy, Hydroxy, Amino, NH -(C_1 – C_8 -alkyl), N -(C_1 – C_8 -alkyl) $_2$ oder Halogen bedeutet,
 R^{13} für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkoxy, Hydroxy oder Halogen steht,
 R^{14} Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Chlor bedeutet und
 X^2 für $-CH=CH-$ oder $-N=CH-$, bevorzugt für $-CH=CH-$ steht,
 Unter den aromatischen Carbonsäuren oder deren Derivaten sind solche der Formel



besonders bevorzugt, in der

- R^{21} Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_4 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_4 -Alkoxy, R^{23} -substituiertes Phenyl, R^{23} -substituiertes Phenoxy, Hydroxy, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Fluor oder Chlor ist,
 R^{23} für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_4 -Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_4 -Alkoxy, Hydroxy, Fluor oder Chlor steht, und
 R^{14} den oben genannten Bedeutungsumfang hat.
 Unter den aliphatischen Carbonsäuren und deren Derivaten sind solche der Formel



bevorzugt, in der

- R^{15} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
 R^{16} geradkettiges oder verzweigtes C_1 – C_8 -Alkyl oder Phenyl bedeutet,
 R^{17} Methyl oder Ethyl bedeutet,
 wobei weiterhin R^{16} und R^{17} gemeinsam Tetramethylen oder Pentamethylen bedeuten können, und
 R^{18} für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Chlor steht.

Besonders bevorzugte aromatische und aliphatische Carbonsäuren und deren Derivate sind Benzoesäure, Benzoesäuremethylester, tert.-Butyl-benzoesäure, Phenoxybenzoesäure, Pivalinsäure, Toluylsäure und m-Chlorbenzoesäure.

Die Gasphasenhydrierung wird in kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt, wobei man bei einer Temperatur von 300 bis 500°C, bevorzugt 325 bis 425°C, und einem Druck von 0,1 bis 10 bar, bevorzugt unter atmosphärischem Druck, arbeitet. Die Hydrierung wird mit molekularem Wasserstoff durchgeführt, dem ein Inertgas wie Argon oder Stickstoff zur Verdünnung zugesetzt werden kann. In gleicher Weise kann technischer Wasserstoff eingesetzt werden. Das molare Verhältnis der Carbonsäure oder ihres Derivats zu Wasserstoff liegt bei 1:1–500, bevorzugt 1:5–50. Sofern als Carbonsäurederivat ein Anhydrid eingesetzt wird, wird dies wie 2 Mol der Carbonsäure gerechnet.

Die aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren bzw. ihre Derivate können als Feststoff, als Schmelze oder als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol, Cyclohexan oder ähnlichem dem Fachmann bekannten, einem Verdampfer zugeführt werden, und danach in dampfförmiger Form dem erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorsystem zugeführt werden. Die Zufuhrgeschwindigkeit für die Carbonsäure oder deren Derivate beträgt 0,05 bis 2 h⁻¹ (LHSV = liquid hourly space velocity); die Zufuhrgeschwindigkeit des Wasserstoffs liegt bei 170 bis 3350 h⁻¹ (GHSV = gaseous hourly space velocity). Die erfindungsgemäß herstellbaren Aldehyde können als Aromatstoffe oder als Vorstufen für Wirkstoffe im Pflanzenschutz- oder Pharmabereich eingesetzt werden.

Beispiele 1–8

Herstellung der Katalysatoren

Zu einer eisgekühlten wässrigen Lösung von x Mol-% des Co-Metallsalzes tropfte man y Mol-% TiCl₄ zu. Die salzsaure Mischung wurde mit wässrigem Ammoniak (bei Cr, Zn, Mo, Mn) oder Natriumhydroxid- bzw. Natriumcarbonat-Lösung (bei Cu, Cd) auf pH 7 bis 9 gebracht. Die ausgefallenen Hydroxide wurden abgesaugt, gewaschen und im Vakuum bei 130°C getrocknet. Anschließend wurden sie bei 700°C (Cr, Mn, Zn, Cu) bzw. 550 bis 600°C (Cd, Mo) calciniert. Nach Zerkleinerung auf Teilchengrößen von 8 bis 18 mesh (1,00 bis 2,5 mm Durchm.) wurde der Katalysator für die Hydrierung eingesetzt. Im Fall von Beispiel 8 wurde AlCl₃ anstelle von TiCl₄ benutzt.

Mit diesen Katalysatoren wurde die Hydrierung von Benzoesäure unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Katalysator:	25 g (8–18 mesh)
Temperatur:	350°C
Versuchsdauer:	4 Stunden
Molverhältnis Säure/Wasserstoff:	1:30
Druck:	1 atm
Zufuhr rate Säure:	0,09 LHSV (h ⁻¹)
H ₂ :	550–620 GHSV (h ⁻¹)

Beispiel	Katalysator Zusammensetzung		Umsatz	Selektivität Aldehyd	Raum-Zeit- Ausbeute Mol · kg Kat. ⁻¹ · h ⁻¹
	y Mol-% TiO ₂	x Mol-% Mr	%	%	
1	90	10 (Cr)	79	95	0,602
2	95	5 (Cd)	91	86	0,627
3	90	10 (Zn)	23	92	0,170
4	95	5 (Mo)	81	48	0,310
5	95	5 (Cu)	72	56	0,320
6*	95	5 (Mn)	1,5	42	0,005
7*	80	20 (Mn)	4	70	0,020
8*	95 (Al)	5 (Cr)	4	88	0,027

*) Vergleich.

Beispiel 9 und 10

Die Durchführung entsprach der im Beispiel 1 (Katalysator, Temperatur, Druck und Versuchsdauer), jedoch wurden andere Ausgangsstoffe eingesetzt.

Säurederivat	LHSV	GHSV	Umsatz	Selektivität Aldehyd	Raum-Zeit- Ausbeute
			%	%	Mol · kg Kat. ⁻¹ · h ⁻¹
9 Benzoesäure- methylester	0,11	590	86	82	0,620
10 Benzoyl- chlorid	0,10	580	82	45	0,320

Beispiel 11

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch bei 370°C. Die Versuchsdauer wurde auf 18h verlängert.

Carboxylkomponente	LHSV	GHSV	Umsatz	Selektivität Aldehyd	Raum-Zeit- Ausbeute
			%	%	Mol · kg Kat. ⁻¹ · h ⁻¹
Benzoesäure	0,17	1000	84	95	1,2

Beispiele 12–18

Diese Beispiele wurden bei 370°C an einem TiO₂ (92,5%)/Cr₂O₃ (7,5%)-Katalysator in 4h durchgeführt.

Beispiele 19–21

Diese Beispiele wurden bei 370°C an einem TiO₂ (95%)/CdO (5%)-Katalysator in 4h durchgeführt.

Bsp.	Carboxyl-Komponente	LHSV	GHSV	Umsatz	Selektivität Aldehyd	Raumzeitausbeute
				%	%	Mol · Kg Kat. ⁻¹ · h ⁻¹
12	p-tert.-Butylbenzoesäure	0,15	700	68	90	0,550
13	o-Methylbenzoesäure	0,13	700	52	90	0,480
14	Trimethyllessigsäure	0,14	700	72	86	0,770
15	m-Phenoxybenzoesäure	0,16	700	78	85	0,550
16	m-Chlorbenzoesäure	0,08	350	70	56	0,260
17	p-Methoxybenzoesäure	0,17	700	58	84	0,630
18	Cyclohexancarbonsäure	0,17	700	70	88	0,840
19	p-tert.-Butylbenzoesäure	0,15	350	97	40	0,310
20	o-Methylbenzoesäure	0,16	350	79	46	0,460
21	Trimethyllessigsäure	0,14	350	84	66	0,680

Beispiel 22**Herstellung eines VO₂/Cr₂O₃ Katalysators**

y/2 mol Vanadiumpentoxid wurden in 20%iger wäßriger H₂SO₄-Lösung suspendiert. Die Suspension wurde in der Siedehitze mit gasförmigem Schwefeldioxid zum Vanadylsulfat reduziert. Die Vanadylsulfatlösung wurde mit einer Lösung vom x mol eines Chromsalzes in Wasser gemischt und anschließend mit NH₃-Lösung bei pH7–9 gefällt. Die ausgefallenen Hydroxide wurden filtriert und salzfrei gewaschen. Der Rückstand wurde 12h bei 110°C im Vakuum getrocknet und schließlich 6h bei 450°C (unter Inertgas) calciniert.

Man erhielt einen Katalysator, der y g-Äquivalente Vanadium und x g-Äquivalente Chrom enthält; für das folgende Beispiel wurden y = 80 und x = 20 eingestellt.

Beispiel 23

Hydrierung von Benzoesäure

Katalysator	$\text{VO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (80/20)
Substrat	Benzoesäure
Temperatur	380°C
Druck	1,013 bar
Versuchsdauer	30 h
Zufuhr rate Säure	0,15 LHSV (h^{-1})
Zufuhr rate Wasserstoff	800 GHSV (h^{-1})

Umsatz	Selektivität Aldehyd	Selektivität Toluol	Selektivität Benzol	Raum-Zeit- Ausbeute
56,5 %	85 %	11	1,5	0,63 mol/kg Kat · h