

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-153389

(P2016-153389A)

(43) 公開日 平成28年8月25日(2016.8.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 29/141 (2006.01)</b>	C07C 29/141	4G169
<b>C07C 31/125 (2006.01)</b>	C07C 31/125	4H006
<b>B01J 37/02 (2006.01)</b>	B01J 37/02 101E	4H039
<b>B01J 37/18 (2006.01)</b>	B01J 37/18	
<b>B01J 23/755 (2006.01)</b>	B01J 23/755 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 72 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-248289 (P2015-248289)	(71) 出願人	501073862 エボニック デグサ ゲーエムベーハー Evonik Degussa GmbH ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1-11 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(22) 出願日	平成27年12月21日 (2015.12.21)	(74) 代理人	100098682 弁理士 赤塚 賢次
(31) 優先権主張番号	14199938.3	(74) 代理人	100131255 弁理士 阪田 泰之
(32) 優先日	平成26年12月23日 (2014.12.23)	(74) 代理人	100125324 弁理士 渋谷 健
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロムを使用しないヒドロホルミル化混合物の水素化

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 少なくとも1種のアルデヒドと少なくとも1種の共存成分とを含む原料混合物を、水素の存在下において不均一系触媒と接触させ、水素化されたアルデヒドに対応する少なくとも1種のアルコールと少なくとも1種の副生成物とを含む生成物混合物を得る、アルデヒドの水素化によってアルコールを製造する方法において、Crを含まない水素化触媒の提供。

【解決手段】 水素化活性成分としてCu及びNiのみを担体材料に担持させた触媒を用いることにより、アルデヒドの水素化によるアルコールを製造する方法。担体材料を85～95重量%、Cuを5.3～8.4重量%、Niを2.2～3.9重量%で、Crを50重量ppm未満で、その他を1重量%からなる水素化触媒。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルデヒドの水素化によってアルコールを製造する方法であって、少なくとも 1 種のアルデヒドと少なくとも 1 種の共存成分とを含む原料混合物を、水素の存在下において不均一系触媒と接触させ、水素化されたアルデヒドに対応する少なくとも 1 種のアルコールと少なくとも 1 種の副生成物とを含む生成物混合物を得ることを含み、前記触媒が、担体材料と、前記担体材料に担持されたニッケル及び銅とを含み、

活性化後の前記触媒が以下の組成（ただし、各成分の合計は 100 重量%である）を有することを特徴とする方法。

担体材料：85～95 重量%

銅：5.3～8.4 重量%

ニッケル：2.2～3.9 重量%

クロム：50 重量 ppm 未満

その他：1 重量% 未満

## 【請求項 2】

前記担体材料が、酸化アルミニウム又は二酸化ケイ素又は酸化アルミニウムと二酸化ケイ素の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

シクロヘキサン浸漬法によって測定した前記担体材料の比細孔容積が 0.5～0.9 ml/g であり、ISO 9277 に準拠して測定した前記担体材料の比表面積（BET 表面積）が 240～280 m<sup>2</sup>/g であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

15×10<sup>5</sup>～25×10<sup>5</sup> Pa の圧力及び 140～180 の温度で実施され、前記圧力及び前記温度を、前記原料混合物及び前記生成物混合物が液相となるように選択することを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記水素を超化学量論量で存在させ、前記水素の濃度を、前記水素の少なくとも一部が前記液相に溶存した状態で存在するように選択することを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記原料混合物が、ヒドロホルミル化に由来する混合物であって、炭素原子数が n（n は、3～18 の自然数である）の複数のアルデヒドと、対応するアルコールと、高沸点成分と、を含むことを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記原料混合物が以下の組成（ただし、各成分の合計は 100 重量%である）を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

炭素原子数が 5 のアルデヒドの総含有量：80～100 重量%

炭素原子数が 5 のアルコールの総含有量：0～1 重量%

その他の炭化水素の総含有量：2～20 重量%

## 【請求項 8】

前記原料混合物が以下の組成（ただし、各成分の合計は 100 重量%である）を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

炭素原子数が 9 のアルデヒドの総含有量：25～75 重量%

炭素原子数が 9 のアルコールの総含有量：10～55 重量%

アセタールの総含有量：0.5～5.5 重量%

その他の炭化水素の総含有量：0～40 重量%

水：0～3 重量%

## 【請求項 9】

前記原料混合物が以下の組成（ただし、各成分の合計は 100 重量%である）を有する

10

20

30

40

50

ことを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

炭素原子数が 9 のアルデヒドの総含有量：15 ~ 65 重量%

炭素原子数が 9 のアルコールの総含有量：20 ~ 65 重量%

アセタールの総含有量：0.5 ~ 5.5 重量%

その他の炭化水素の総含有量：0 ~ 40 重量%

水：0 ~ 1 重量%

【請求項 10】

前記原料混合物が以下の組成（ただし、各成分の合計は 100 重量%である）を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

炭素原子数が 10 のアルデヒドの総含有量：50 ~ 100 重量%

炭素原子数が 10 のアルコールの総含有量：0 ~ 40 重量%

その他の炭化水素の総含有量：0 ~ 5 重量%

水の含有量：0.5 ~ 5 重量%

【請求項 11】

前記原料混合物が以下の組成（ただし、各成分の合計は 100 重量%である）を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

炭素原子数が 13 のアルデヒドの総含有量：60 ~ 85 重量%

炭素原子数が 13 のアルコールの総含有量：1 ~ 20 重量%

その他の炭化水素の総含有量：10 ~ 40 重量%

水の含有量：0.1 ~ 1 重量%

【請求項 12】

前記原料混合物が、少なくとも 2 つのヒドロホルミル化工程に由来する混合物であって、炭素原子数が  $n$  ( $n$  は、3 ~ 18 の自然数である) の複数のアルデヒドと、炭素原子数が  $m$  ( $m$  は、3 ~ 18 の自然数であって、 $n$  とは異なる) の複数のアルデヒドと、対応するアルコールと、高沸点成分と、を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

触媒の製造方法であって、

a) 担体材料を用意する工程と、

b) 炭酸水酸化銅 (II)、ヒドロキシ炭酸ニッケルペースト、炭酸アンモニウム、アンモニア及び水からなり、クロムを含まない溶液を前記担体材料に含浸させる工程と、

c) 含浸後の前記担体材料を、空気流内において 100 未満の温度で乾燥させる工程と、

d) 含浸及び乾燥後の前記担体材料を、空気流内において 450 未満の温度で焼成する工程と、

e) 含浸、乾燥及び焼成後の前記担体材料を、水素による還元によって *in situ* 又は *ex situ* で活性化させて活性触媒を得る工程と、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法によって製造された触媒の、請求項 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルデヒドの水素化によってアルコールを製造する方法であって、少なくとも 1 種のアルデヒドと少なくとも 1 種の共存成分とを含む原料混合物を、水素の存在下において不均一系触媒と接触させ、水素化されたアルデヒドに対応する少なくとも 1 種のアルコールと少なくとも 1 種の副生成物とを含む生成物混合物を得ることを含み、前記触媒が、担体材料と、前記担体材料に担持されたニッケル及び銅とを含む方法に関する。

【0002】

10

20

30

40

50

また、本発明は、前記触媒の製造並びに前記方法におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0003】

アルコールから水素を脱離させる（脱水素）ことによってアルデヒドを得ることができる。逆に、水素化（水素の添加）によってアルデヒドからアルコールを製造することができる。

【0004】

水素化は、工業技術において非常に頻繁に実施される反応である。アルデヒドの水素化は、オキシアルコールの製造において工業規模で実施されている。

【0005】

オキシアルコールは、ヒドロホルミル化（オキシ反応）の過程において製造されるアルコールである。ヒドロホルミル化では、オレフィン（アルケン）を合成用ガス（一酸化炭素と水素の混合物）と反応させてアルデヒドを得る。その後、水素化を実施してオキシアルコールを得る。オキシアルコールは、プラスチック用の界面活性剤及び／又は可塑剤を製造するための中間体として使用される。世界規模では、数百万トン／年のオキシアルコールが製造されている。

【0006】

ヒドロホルミル化によって得られるアルデヒドの水素化はオキシアルコールの製造に必要な工程であり、本発明は、工業規模において当該工程に使用可能な方法を提供することを目的とする。

【0007】

工業的には、オキシアルデヒドは、不均一系固定床触媒を使用して液相で水素化することが一般的である。工業的製造では処理量が多く、触媒によって反応速度と水素化選択性が左右されるため、触媒は製造プロセスにおいて非常に重要である。水素化対象のアルデヒドは、純粋な状態では存在せず、水素化において望ましくない副反応を生じさせると共に水素化触媒にダメージを与える多くの共存成分を含む、アルデヒドの構造異性体の混合物として存在するため、適当な触媒を選択することが重要である。水素化対象のアルデヒドを含む原料混合物の組成はヒドロホルミル化工程（上流の工程）によって決まるため、各ヒドロホルミル化工程に応じた水素化触媒を使用する必要がある。

【0008】

オキシアルデヒドを水素化する場合には、銅、クロム及びニッケルが活性成分として担持された担体材料を含む触媒が有用であることが実証されている。

【0009】

そのような触媒は、特許文献1に開示されている。特許文献1に開示されている触媒は、0.3～15重量%の銅と、0.3～15重量%のニッケルと、0.05～3.5重量%のクロムと、を含む。特許文献1では、多孔質二酸化ケイ素又は酸化アルミニウムを担体材料として使用している。

【0010】

特許文献2には、そのような触媒はコバルト接触ヒドロホルミル化によって通常生じる水（共存成分）によって影響を受けることが開示されている。例えば、水によって触媒の比表面積が減少し、触媒の表面構造が悪影響を受けることがある。そのため、コバルト接触ヒドロホルミル化によって得られるアルデヒド混合物の水素化には大きな制約がある。

【0011】

特許文献3には、担体材料へのバリウムの添加によるNi/Cu/Cr触媒の改良が開示されている。

【0012】

特許文献4には、2種類の異なるNi/Cu/Cr触媒を使用した2段階水素化によるオキシアルコールの製造が開示されている。

【0013】

ニッケル／銅／クロム触媒は工業規模でのオキシアルデヒドの水素化に有用であること

10

20

30

40

50

が実証されてはいるが、ニッケル／銅／クロム触媒に代わる触媒が求められている。その理由は、クロムが含まれていることにある。

【0014】

REACH規則の付属書XIVによれば、上述した触媒等のクロム含有物質は、欧州委員会による認可を得なければ欧州連合内において使用することはできない。認可の取得は非常に複雑なプロセスであり、かなりのコストがかかる。また、認可が得られるか否かを事前に予測することはできない。さらに、申請手続は5年毎に行う必要がある。

【0015】

このような厳格な条件を課す理由は、触媒に含まれるクロム(IV)化合物の発癌性が明らかになっているためである。上記条件は、水素化触媒を非活性化後に廃棄する必要がある場合並びにアルカリ金属クロム酸塩又はアルカリ金属二クロム酸塩の含浸によって水素化触媒を新たに製造する場合に適用される。

10

【0016】

従って、健康及びコスト上の理由から、オキシアルデヒドの水素化に使用することができる、クロムを含まない触媒が強く求められている。

【0017】

特許文献5には、クロムを含まない水素化触媒が開示されている。特許文献5では、担体材料として多孔質酸化アルミニウムを使用し、水素化活性成分としてニッケル又はコバルトを使用している。特許文献5の実施例によれば、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系がオキシアルデヒドの水素化に適していることが明らかになっている。しかしながら、これらの系の特性及び生産性については開示されていない。

20

【0018】

特許文献5に開示されているコバルト触媒の欠点は、350～450の比較的高い温度で還元する必要があることである。アルデヒドの水素化のための反応器は約200以下の温度で運転するように設計されているため、コバルト触媒の還元は通常は反応器内において(in situで)生じることはない。そのため、コバルト触媒をex situで還元し、保護雰囲気下で水素化反応器に導入する必要がある。このような操作は非常に複雑である。また、コバルトは比較的高価な材料である。

【0019】

ニッケル触媒を使用する場合には、約200でin situ反応を実施することができる。しかしながら、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系はさらなる反応を生じるため、非常に迅速に反応を完了させなければならない(特許文献5を参照)。これは、工業的な製造では困難な場合がある。

30

【0020】

すなわち、特許文献5に開示されているクロムを含まない水素化触媒は多くの欠点を有するため、従来のNi/Cu/Cr系の代替として使用することは困難である。

【0021】

特許文献6は、アルデヒドの水素化のための、クロムを含まない酸化銅／亜鉛系触媒を開示している。特許文献6では、カリウム、ニッケル及び／又はコバルト及びその他のアルカリ金属を水素化活性成分として使用している。特許文献6に開示されている系は、水素化活性物質のみからなる均一系触媒(uniform-composition catalyst)である。そのような均一系触媒は製造コストが非常に高く、工業的使用には適していない。

40

【0022】

このように、ヒドロホルミル化混合物の工業規模での水素化に適しており、製造が容易かつクロムを含まない触媒はこれまで知られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

【特許文献1】ドイツ特許出願公開第19842370A1号

50

- 【特許文献2】欧州特許第1219584B1号  
 【特許文献3】欧州特許第2180947B1号  
 【特許文献4】国際公開第2009/146988A1号  
 【特許文献5】欧州特許出願公開第1749572A1号  
 【特許文献6】ドイツ特許第3737277C2号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

本発明の目的は、上述した問題を解決することができる触媒を提供することにある。具体的には、分子鎖長が異なるアルデヒドの混合物、特に、複数のヒドロホルミル化工程によって得られ、C=C二重結合を有する物質も含み得るアルデヒドの混合物の水素化に適した触媒を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0025】

予期せぬことに、上記目的は、従来Cu/Ni/Cr系の製造においてクロムの使用を省略し、水素化活性成分として銅及びニッケルのみを担体材料に担持させた触媒を得ることによって達成することができることが判明した。

【0026】

従来は、クロムは水素化に必要な成分であると考えられていたため、上記知見は驚くべきものである。長期実験によれば、クロム含有量を0.05~3.5重量%と低くすると水素化の開始時に一定の利点が見られるが、クロムを含まないCu/ニッケル系の性能とクロムを含むCu/ニッケル系の性能は長期間にわたってほぼ同一であることが実証されている。すなわち、クロムを含まないCu/Ni系をヒドロホルミル化混合物の水素化に問題なく使用することができる。

20

【0027】

本発明は、アルデヒドの水素化によってアルコールを製造する方法であって、少なくとも1種のアルデヒドと少なくとも1種の共存成分を含む原料混合物を、水素の存在下において不均一系触媒と接触させ、水素化されたアルデヒドに対応する少なくとも1種のアルコールと少なくとも1種の副生成物を含む生成物混合物を得ることを含み、前記触媒が、担体材料と、前記担体材料に担持されたニッケル及び銅とを含み、

30

活性化後の前記触媒が以下の組成（ただし、各成分の合計は100重量%である）を有することを特徴とする方法を提供する。

【0028】

担体材料：85~95重量%、好ましくは88~92重量%

銅：5.3~8.4重量%、好ましくは6.5~7.0重量%

ニッケル：2.2~3.9重量%、好ましくは2.8~3.3重量%

クロム：50重量ppm未満、好ましくは5重量ppm未満

その他：1重量%未満

【図面の簡単な説明】

【0029】

40

【図1】転化選択性を示すグラフである。

【図2】転化選択性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明に係る触媒は、クロムを含まない。本願明細書において使用する「クロムを含まない」という表現は、触媒の製造時にクロムを積極的に使用していないこと、特に、クロム含有物質を担体材料に含浸させていないことを意味する。クロム含有物質としては、Cr(III)及びCr(VI)を含む化合物が挙げられる。

【0031】

現代の分析手法を使用した場合には、本発明に係る触媒から微量のクロムが検出される

50

可能性がある。しかしながら、それらのクロムは、例えば、製造、保管、輸送、混合又は使用時に触媒が接触する装置の鋼鉄に由来するものである。従って、そのようなクロムは、本発明に係る触媒に意図して添加されたものではない。

【0032】

本願明細書において、クロムを含まないことを数値で定義する必要がある限りにおいて、総重量に対して50重量ppm未満のクロムを含む触媒は「クロムを含まない」とみなすものとする。触媒は、5重量ppm未満のクロムを含むことが好ましい。なお、「ppm」という測定単位は「 $10^{-6}$ 」を意味する。本願明細書において、クロム含有量は、具体的にはCr(III)及びCr(VI)を含む物質の総含有量を意味する。

【0033】

本発明に係る触媒のクロム含有量は、少なくとも0.05重量%(500ppmに相当)のクロムを含む特許文献1に開示されている触媒と比較して1~2桁少ない。

【0034】

触媒の製造時に、アルカリ金属クロム酸塩又はアルカリ金属ニクロム酸塩を担体材料に含浸させる工程を省略することにより、クロムを含まない触媒を得ることができる。

【0035】

適当な担体材料は、原則として、水素化に対して不活性(すなわち、共反応を起こさない)であり、触媒活性を有する物質であるニッケル及び銅を担持することができる物質である。本発明の担持触媒は、均一系触媒とは異なり、活性材料が担持された不活性な担体材料を含む。適当な担体材料は市販されており、工業規模において実証済みの技術を使用して活性材料を塗布(コーティング)することができる。

【0036】

担体材料は、酸化アルミニウム又は二酸化ケイ素又は酸化アルミニウムと二酸化ケイ素の混合物(シリカ/アルミナ)であることが好ましい。

【0037】

担体材料としては、多孔質材料を使用することができる。担体材料の比細孔容積は、0.5~0.9ml/gである。比細孔容積は、シクロヘキサン浸漬法によって測定する。すなわち、担体材料のサンプルを容器に入れ、容器内を真空にする。次に、真空下の容器内のサンプルを秤量する。その後、サンプルの細孔内がシクロヘキサンで満たされるように予め容量分析によって測定した量のシクロヘキサンで容器内を満たす。そして、シクロヘキサンをサンプル内に浸透させる。次に、シクロヘキサンを除去し、除去されたシクロヘキサンの量を容量分析によって測定する。使用したシクロヘキサンの量との差を細孔内に浸透したシクロヘキサンの量(細孔容積)とみなす。その後、細孔容積とサンプルの重量との関係を算出する。これにより、担体の比細孔容積が得られる。

【0038】

担体材料としては、 $240 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積(BET表面積)を有する材料を使用することができる。比表面積は、ISO 9277に準拠して測定する。

【0039】

本発明に係る方法では、 $15 \times 10^5 \sim 25 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力及び140~180の温度で水素化を実施し、前記圧力及び前記温度を、前記原料混合物及び前記生成物混合物が液相となるように選択することができる。これにより、処理強度を高めることができる。

【0040】

水素は、完全な水素化が生じるように、水素化時に超化学量論量(superstoichiometric amount)で存在させることができる。水素の濃度は、水素の少なくとも一部が液相に溶存した状態で存在するように選択することができる。この場合には、流動性(flow dynamic)が気泡によって大きく悪影響を受けることはない。

【0041】

本発明によれば、オキソアルデヒドに対応するアルコールに水素化することができる。

10

20

30

40

50

原料混合物は、ヒドロホルミル化に由来する混合物であって、炭素原子数が  $n$  ( $n$  は、 $3 \sim 18$  の自然数である) の複数のアルデヒドと、対応するアルコールと、高沸点成分と、を含むことができる。

## 【0042】

原料混合物は、以下の組成 A ~ E (各成分の合計は 100 重量%である) のいずれかを有することが好ましい。

## 【0043】

## 組成 A

炭素原子数が 5 のアルデヒドの総含有量：80 ~ 100 重量%

炭素原子数が 5 のアルコールの総含有量：0 ~ 1 重量%

その他の炭化水素の総含有量：2 ~ 20 重量%

## 【0044】

## 組成 B

炭素原子数が 9 のアルデヒドの総含有量：25 ~ 75 重量%

炭素原子数が 9 のアルコールの総含有量：10 ~ 55 重量%

アセタールの総含有量：0.5 ~ 5.5 重量%

その他の炭化水素の総含有量：0 ~ 40 重量%

水：0 ~ 3 重量%

## 【0045】

## 組成 C

炭素原子数が 9 のアルデヒドの総含有量：15 ~ 65 重量%

炭素原子数が 9 のアルコールの総含有量：20 ~ 65 重量%

アセタールの総含有量：0.5 ~ 5.5 重量%

その他の炭化水素の総含有量：0 ~ 40 重量%

水：0 ~ 1 重量%

## 【0046】

## 組成 D

炭素原子数が 10 のアルデヒドの総含有量：50 ~ 100 重量%

炭素原子数が 10 のアルコールの総含有量：0 ~ 40 重量%

その他の炭化水素の総含有量：0 ~ 5 重量%

水の含有量：0.5 ~ 5 重量%

## 【0047】

## 組成 E

炭素原子数が 13 のアルデヒドの総含有量：60 ~ 85 重量%

炭素原子数が 13 のアルコールの総含有量：1 ~ 20 重量%

その他の炭化水素の総含有量：10 ~ 40 重量%

水の含有量：0.1 ~ 1 重量%

## 【0048】

本発明の触媒は、混合水素化にも適している (すなわち、2 以上の異なるヒドロホルミル化工程によって得られる混合物からなる原料混合物を処理することができる) という点で特に有利である。そのため、少なくとも 2 つのヒドロホルミル化工程を並行して実施する場合には、各オキシプラントのヒドロホルミル化混合物を混合し、本発明の触媒を使用した水素化工程によってそれらを水素化することができる。これにより、水素化プラントの資本コストを節減することができる。例えば、第 1 のオキシプラントで炭素原子数が  $n$  ( $n$  は、 $3 \sim 18$  の自然数である) のアルデヒドを製造し、第 2 のオキシプラントで炭素原子数が  $m$  ( $m$  は、 $3 \sim 18$  の自然数であって、 $n$  とは異なる) のアルデヒドを製造する場合には、水素化に供する原料混合物は、炭素原子数が  $n$  の複数のアルデヒドと、炭素原子数が  $m$  の複数のアルデヒドと、対応するアルコールと、高沸点成分と、を含む。少なくとも 2 つの異なるヒドロホルミル化工程によって得られる原料混合物を水素化することが特に好ましい。

10

20

30

40

50



## 【0049】

本発明に関連して使用するクロムを含まない触媒は、以下の工程によって製造することができる。

a) 担体材料を用意する工程。

b) 炭酸水酸化銅 (II)、ヒドロキシ炭酸ニッケルペースト、炭酸アンモニウム、アンモニア及び水からなり、クロムを含まない溶液を前記担体材料に含浸させる工程。

c) 含浸後の前記担体材料を、空気流内において100 未満の温度で乾燥させる工程。

d) 含浸及び乾燥後の前記担体材料を、空気流内において450 未満の温度で焼成する工程。

e) 含浸、乾燥及び焼成後の前記担体材料を、水素による還元によって *in situ* 又は *ex situ* で活性化させて活性触媒を得る工程。

10

## 【0050】

本発明では、上記製造方法 (より正確には、クロムを含まない溶液による含浸) によって製造される、クロムを含まない触媒を使用する。そのため、上記製造方法も本発明の一部をなすものである。

## 【0051】

また、本発明は、上述したように製造した触媒の、アルデヒドの水素化処理における使用を提供する。

## 【実施例】

## 【0052】

20

以下、実施例を参照して本発明についてさらに具体的に説明する。

## 【0053】

## 実施例 0

成形された多孔質酸化アルミニウム担体 (押出成形品、直径: 約 1.2 mm、BET 表面積: 約 260 m<sup>2</sup> / g、細孔容積: 約 0.7 mL / g) に、ニッケル及び銅化合物を含むアンモニア水溶液を含浸させる。含浸用水溶液は、炭酸水酸化銅 (II)、ヒドロキシ炭酸ニッケルペースト、炭酸アンモニウム、アンモニア水及び水を使用して調製する。含浸は、噴霧含浸、真空含浸又は大気圧下での浸漬等の一般的な方法で実施することができる。含浸用溶液の量は、細孔が部分的又は完全に含浸用溶液で満たされるか、担体が過剰量の溶液に浸漬されるように選択する。含浸後、材料を空気流内において (100 未満の温度で) 乾燥させる。乾燥後の前駆体を空気流内において (450 未満の温度で) 焼成する。その結果として、ニッケル及び銅は酸化アルミニウムマトリックス内において酸化物として存在することになる。焼成後の触媒前駆体は、6.5 ~ 7.0 % の銅と、2.8 ~ 3.3 % のニッケルと、を含む。触媒前駆体は、反応器内での活性化 (例えば、水素による酸化ニッケル及び銅化合物の還元) によって触媒活性を示す状態に転化される (すなわち、活性化の実施前には触媒活性を示さない)。

30

## 【0054】

## 実施例 1

ジブテンのコバルト接触ヒドロホルミル化で得られた反応混合物を、180 及び 25 パール (絶対圧) の循環装置内において、150 g の触媒を使用して液相において連続的に水素化した。0.90 L / h の出発材料を 24 L / h の流量 (circulation) で処理した。オフガスの量は 5 L / h (STP) だった。実施例 0 に従って製造した、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体材料に担持させたクロムを含まない Ni / Cu 触媒を使用した。使用した原料混合物の組成を表 1 に示す。

40

## 【0055】

## 【表 1】

C<sub>9</sub>アルデヒドを含む原料混合物の組成

成分 含有量 (質量%)	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	エーテル <sup>[f]</sup>	エステル <sup>[g]</sup>	アセタール <sup>[h]</sup>	水	残部
	5.5	0.1	69.2	0.3	21.7	0.0	0.8	1.6	0.7	0.0

[a] HC:炭化水素; [b]:中間物(interim run); [c]:C<sub>9</sub>アルデヒド; [d]:C<sub>9</sub>ホルメート; [e]:C<sub>9</sub>アルコール;  
[f]:C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>エーテル; [g]:C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>エステル; [h]:C<sub>9</sub>-C<sub>9</sub>アセタール

## 【0056】

生成物混合物の組成を表2に示す。

## 【0057】

## 【表 2】

## 実施例1で得られた生成物混合物の組成(単位:質量%)

t[h]	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	エーテル <sup>[f]</sup>	エステル <sup>[g]</sup>	アセタール <sup>[h]</sup>	残部
18	5.3	0.1	2.0	0.0	89.5	0.0	0.7	2.3	0.0
25	5.3	0.1	2.1	0.0	90.0	0.0	0.6	1.8	0.1
42	5.2	0.1	2.2	0.0	89.8	0.0	0.6	1.9	0.1
49	5.3	0.1	2.3	0.0	89.6	0.0	0.6	1.9	0.1
66	5.3	0.1	2.3	0.0	89.4	0.0	0.6	2.0	0.1
73	5.2	0.1	2.4	0.0	89.5	0.0	0.6	2.0	0.1
89	5.4	0.1	2.6	0.0	89.1	0.0	0.6	2.1	0.1
97	5.4	0.1	2.5	0.0	89.0	0.0	0.6	2.2	0.1
162	5.4	0.1	2.8	0.0	88.6	0.0	0.6	2.4	0.1
169	5.4	0.1	2.8	0.0	88.6	0.0	0.6	2.3	0.1
186	5.4	0.1	2.7	0.0	89.3	0.0	0.6	1.9	0.1
193	5.4	0.1	2.8	0.0	89.1	0.0	0.6	1.9	0.1
210	5.4	0.1	2.8	0.0	89.0	0.0	0.6	2.0	0.1
217	5.4	0.1	2.9	0.0	89.0	0.0	0.6	1.9	0.1
234	5.3	0.1	3.0	0.0	88.8	0.0	0.6	2.0	0.1
241	5.3	0.1	3.0	0.0	88.9	0.0	0.6	2.0	0.1
258	5.4	0.1	3.1	0.0	88.7	0.0	0.6	2.0	0.1
265	5.4	0.1	3.0	0.0	88.6	0.0	0.6	2.1	0.1
330	5.4	0.1	3.3	0.0	88.3	0.0	0.6	2.2	0.0
337	5.4	0.1	3.2	0.0	88.9	0.0	0.6	1.8	0.0
354	5.3	0.1	3.2	0.0	89.3	0.0	0.6	1.5	0.0
361	5.3	0.1	3.2	0.0	89.3	0.0	0.6	1.4	0.0
378	5.3	0.1	3.2	0.0	89.3	0.0	0.6	1.5	0.0
385	5.3	0.1	3.3	0.0	89.2	0.0	0.6	1.4	0.0
402	5.3	0.1	3.4	0.0	89.1	0.0	0.6	1.5	0.0
409	5.3	0.1	3.5	0.0	89.1	0.0	0.6	1.4	0.0
426	5.3	0.1	3.6	0.0	88.9	0.0	0.6	1.4	0.0
433	5.3	0.1	3.5	0.0	88.9	0.0	0.6	1.5	0.0
498	5.4	0.1	3.9	0.0	88.5	0.0	0.6	1.6	0.0
505	5.4	0.1	3.8	0.0	88.6	0.0	0.6	1.5	0.0
522	5.4	0.1	3.9	0.0	88.3	0.0	0.6	1.6	0.1
529	5.6	0.1	3.9	0.0	88.2	0.0	0.6	1.6	0.0
546	5.4	0.1	4.0	0.0	88.2	0.0	0.6	1.6	0.0
553	5.4	0.1	4.0	0.0	88.2	0.0	0.6	1.6	0.0
570	5.4	0.1	4.1	0.0	88.0	0.0	0.6	1.8	0.0
577	5.5	0.1	4.1	0.0	87.8	0.0	0.6	1.8	0.0
594	5.4	0.1	4.2	0.0	87.9	0.0	0.6	1.8	0.0
601	5.4	0.1	4.2	0.0	87.8	0.0	0.6	1.8	0.0
666	5.4	0.1	4.4	0.0	87.6	0.0	0.6	1.9	0.0
673	5.4	0.1	4.4	0.0	87.3	0.0	0.6	2.2	0.0
690	5.3	0.0	4.5	0.0	87.6	0.0	0.6	1.9	0.0
697	5.4	0.0	4.5	0.0	87.5	0.0	0.6	1.9	0.1
714	5.3	0.0	4.6	0.0	87.5	0.0	0.6	1.9	0.0

[a] HC:炭化水素; [b]:中間物(intermediate run); [c]:C<sub>9</sub>アルデヒド; [d]:C<sub>9</sub>ホルメート; [e]:C<sub>9</sub>アルコール; [f]:C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>エーテル; [g]:C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>エステル; [h]:C<sub>9</sub>-C<sub>9</sub>アセタール

## 【0058】

転化選択性を示すグラフを図1に示す。

## 【0059】

## 実施例2

実施例1と同じ原料混合物及び装置を使用した。本発明に係るクロムを含まない触媒を使用した。

## 【0060】

得られた生成物混合物の組成を表3に示す。

## 【0061】

10

20

30

40

【表 3】

## 実施例 2 で得られた生成物混合物の組成

t[h]	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	Al <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	エーテル <sup>[f]</sup>	エステル <sup>[g]</sup>	アセタール <sup>[h]</sup>	残部
18	5.8	0.0	2.2	0.5	89.1	0.0	0.2	1.8	0.3
25	5.8	0.0	2.4	0.4	88.4	0.0	0.7	2.0	0.2
41	5.8	0.0	2.5	0.5	88.1	0.0	0.6	2.2	0.3
49	6.2	0.0	2.6	0.6	87.5	0.0	0.5	2.3	0.3
66	6.2	0.0	2.6	0.6	87.3	0.0	0.7	2.3	0.3
73	6.5	0.0	2.9	0.7	85.9	0.0	0.9	2.8	0.2
90	6.5	0.0	2.8	0.6	86.6	0.0	0.5	2.8	0.1
97	6.5	0.0	3.0	0.7	86.0	0.0	0.8	2.9	0.2
162	6.3	0.0	3.5	0.7	85.3	0.0	0.6	3.5	0.1
169	6.5	0.0	3.3	0.7	85.6	0.0	0.6	3.2	0.1
186	6.6	0.0	3.3	0.7	85.7	0.0	0.5	3.2	0.1
193	6.5	0.0	3.3	0.7	85.7	0.0	0.5	3.3	0.0
210	6.6	0.0	3.4	0.7	85.7	0.0	0.5	3.0	0.0
217	6.3	0.0	3.5	0.7	85.4	0.0	0.5	3.6	0.0
234	5.8	0.0	3.4	0.5	87.3	0.0	0.4	2.6	0.0
241	5.8	0.0	3.4	0.5	87.1	0.0	0.6	2.3	0.2
260	5.7	0.0	3.4	0.4	87.3	0.0	0.6	2.3	0.2
330	5.8	0.0	4.2	0.5	85.9	0.0	0.6	2.3	0.7
337	5.8	0.0	4.1	0.4	86.4	0.0	0.6	2.6	0.0
354	5.9	0.0	4.2	0.4	86.4	0.0	0.5	2.5	0.0
361	5.8	0.0	4.4	0.5	86.0	0.0	0.7	2.5	0.2
378	5.9	0.0	4.4	0.3	86.3	0.0	0.5	2.6	0.0
385	6.0	0.0	4.4	0.3	86.2	0.0	0.5	2.6	0.0
402	6.0	0.0	4.5	0.3	85.7	0.0	0.5	2.8	0.0
409	6.0	0.0	4.7	0.4	86.5	0.0	0.2	2.1	0.0
426	5.9	0.0	4.7	0.4	86.1	0.0	0.6	2.5	0.0
433	5.9	0.0	5.0	0.4	86.5	0.0	0.0	2.2	0.0
498	5.9	0.0	5.1	0.3	85.6	0.0	0.5	2.6	0.0
505	5.9	0.0	5.3	0.3	85.3	0.0	0.6	2.7	0.0
522	5.8	0.0	5.6	0.5	84.8	0.0	0.6	2.6	0.0
529	5.9	0.0	5.3	0.4	85.2	0.0	0.6	2.7	0.0
546	5.7	0.0	5.6	0.6	84.8	0.0	0.6	2.6	0.0
553	5.7	0.0	5.8	0.6	84.5	0.0	0.5	2.8	0.0
570	5.5	0.0	5.4	0.3	85.8	0.0	0.4	2.5	0.0
577	5.7	0.0	5.6	0.3	85.6	0.0	0.3	2.4	0.0
593	5.7	0.0	5.9	0.4	85.1	0.0	0.4	2.4	0.0
601	5.7	0.0	5.7	0.3	85.4	0.0	0.4	2.5	0.1
673	5.6	0.0	5.9	0.3	85.5	0.0	0.6	2.1	0.1
690	5.7	0.0	6.0	0.3	84.6	0.0	0.6	2.8	0.0
714	5.7	0.0	4.5	0.3	86.3	0.0	0.6	2.4	0.1
721	5.6	0.0	4.4	0.2	86.4	0.0	0.6	2.7	0.0
738	5.5	0.0	4.4	0.2	86.5	0.0	0.7	2.7	0.0
837	5.7	0.0	4.9	0.2	86.1	0.0	0.3	2.4	0.4
845	5.7	0.0	5.0	0.3	85.9	0.0	0.4	2.4	0.4
862	5.5	0.0	5.0	0.2	86.1	0.0	0.3	2.4	0.4
869	5.5	0.0	5.2	0.3	85.8	0.0	0.0	2.8	0.3
886	5.6	0.0	5.2	0.3	86.1	0.0	0.1	2.3	0.4
893	5.6	0.0	5.4	0.2	85.9	0.0	0.2	2.4	0.4
908	5.6	0.0	5.4	0.2	85.9	0.0	0.2	2.4	0.4
916	5.6	0.0	5.6	0.3	84.9	0.0	0.4	2.7	0.3
933	5.7	0.0	5.6	0.3	85.0	0.0	0.4	2.7	0.3
941	5.4	0.0	5.6	0.2	85.8	0.0	0.2	2.4	0.3
1006	5.6	0.0	6.3	0.0	85.1	0.0	0.3	2.3	0.3
1013	5.7	0.0	6.3	0.0	85.2	0.0	0.3	2.2	0.3
1030	5.4	0.0	6.1	0.0	86.6	0.0	0.0	1.8	0.0
1037	5.7	0.0	8.9	0.0	81.8	0.0	0.5	3.1	0.0
1054	5.8	0.0	9.0	0.0	81.6	0.0	0.5	3.1	0.0
1063	5.5	0.0	5.8	0.0	85.0	0.0	0.5	3.2	0.0
1077	5.5	0.0	5.8	0.0	85.0	0.0	0.5	3.1	0.0
1085	5.6	0.0	5.9	0.0	84.9	0.0	0.5	3.1	0.0
1100	5.6	0.0	6.0	0.0	84.2	0.0	0.5	3.6	0.0
1109	5.7	0.0	6.1	0.0	84.0	0.0	0.4	3.7	0.1
1170	5.7	0.0	6.2	0.0	84.0	0.0	0.4	3.7	0.1

10

20

30

40

## 【0062】

転化選択性を示すグラフを図 2 に示す。

## 【0063】

## 実施例 3

ジブテンのロジウム触媒ヒドロホルミル化で得られた反応混合物を、180 及び 25 バール（絶対圧）の循環装置内において、150 g の触媒を使用して液相において連続的に水素化した。0.1 L/h の出発材料を 20 L/h の流量で循環させた。オフガスの量は 0.5 L/h（STP）だった。実施例 0 に従って製造した、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体材料に担持させたクロムを含まない Ni/Cu 触媒を使用した。使用した原料混合物の組成を表 4

50

に示す。

【 0 0 6 4 】

【 表 4 】

C<sub>9</sub>アルデヒドを含む原料混合物の組成

成分 含有量 (質量%)	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	エーテル <sup>[f]</sup>	エステル <sup>[g]</sup>	アセタール <sup>[h]</sup>	水	残部
	6.5	0.1	90.3	0.6	2.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0

[ a ] HC : 炭化水素 ; [ b ] : 中間物 ; [ c ] : C<sub>9</sub>アルデヒド ; [ d ] : C<sub>9</sub>ホルメート ; [ e ] : C<sub>9</sub>アルコール ; [ f ] : C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>エーテル ;  
[ g ] : C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>エステル ; [ h ] : C<sub>9</sub>-C<sub>9</sub>アセタール

【 0 0 6 5 】

生成物混合物の組成を表 5 に示す。

【 0 0 6 6 】

【 表 5 】

生成物混合物の組成

t [h]	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	エーテル <sup>[f]</sup>	エステル <sup>[g]</sup>	アセタール <sup>[h]</sup>	水	残部
0	6.4	0.1	59.1	0.0	32.9	0.5	0.7	0.2	0.0	0.1
1	6.3	0.1	0.9	0.0	91.8	0.3	0.4	0.2	0.0	0.1
2	6.4	0.1	0.0	0.0	92.4	0.3	0.4	0.2	0.0	0.1
3	6.4	0.1	0.1	0.0	92.4	0.4	0.4	0.1	0.0	0.1
5	6.3	0.1	0.1	0.0	92.3	0.4	0.7	0.0	0.0	0.1
22	6.4	0.1	0.0	0.0	92.4	0.5	0.5	0.0	0.0	0.1
46	6.4	0.0	0.0	0.0	92.5	0.6	0.4	0.0	0.0	0.0
70	6.4	0.0	0.0	0.0	91.9	1.3	0.4	0.0	0.0	0.0
142	6.4	0.2	0.0	0.1	91.0	1.9	0.3	0.0	0.0	0.0
166	6.4	0.0	0.0	0.0	91.3	2.0	0.3	0.0	0.0	0.0
190	6.4	0.3	0.0	0.1	90.4	2.4	0.3	0.0	0.0	0.0
214	6.4	0.0	0.0	0.0	91.0	2.2	0.3	0.0	0.0	0.0
238	6.4	0.0	0.0	0.0	90.9	2.3	0.3	0.0	0.0	0.0
310	6.3	0.1	0.0	0.0	90.7	2.6	0.3	0.0	0.0	0.0
335	6.2	0.1	0.0	0.0	90.8	2.7	0.2	0.0	0.0	0.0
358	6.2	0.1	0.0	0.0	90.7	2.8	0.2	0.0	0.0	0.0
382	6.2	0.0	0.0	0.0	90.7	2.8	0.2	0.0	0.0	0.0
406	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0
478	6.1	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
502	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
526	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
550	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
575	6.1	0.1	0.0	0.0	90.6	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
646	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
670	6.2	0.1	0.0	0.0	90.8	2.8	0.1	0.0	0.0	0.0
694	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
718	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
743	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
814	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0
838	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0
863	6.2	0.1	0.0	0.0	90.7	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0
982	6.3	0.1	0.0	0.0	90.7	2.8	0.1	0.0	0.0	0.0
1009	6.4	0.1	0.0	0.0	92.3	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0
1054	6.2	0.1	0.0	0.0	90.9	2.7	0.1	0.0	0.0	0.0

【 0 0 6 7 】

実施例 4

純粋な 1 - ノナールを、180 及び  $25 \times 10^5$  Pa (絶対圧) のトリクルベッド装置内において、3 g の触媒を使用して液相において連続的に水素化した。0.12 L/h の出発材料を処理した。オフガスの量は 20 L/h (STP) だった。実施例 0 に従って製造した、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体材料に担持させたクロムを含まない Ni/Cu 触媒を使用した。ただし、触媒は、物質移動を考慮して粉末として使用した。なお、工業用ペレットとして使用することも可能である。生成物混合物の組成を表 6 に示す。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

【表 6】

実施例 4 で得られた生成物混合物の組成

t[h]	HC	AL	FOR	OL	エーテル	酸	モノ水素化エナール	エステル	エナール	水素化エナール	アセタール	HB
18	0.21	0.09	0.05	85.73	0.49	0.12	0.01	2.29	0.27	4.86	0.06	5.08
42	0.18	0.05	0.04	86.75	0.27	0.10	0.01	2.42	0.19	4.59	0.07	4.60
66	0.16	0.04	0.04	85.39	0.36	0.11	0.00	2.83	0.18	5.19	0.09	4.68
144	0.26	0.03	0.04	83.86	0.89	0.08	0.00	3.13	0.36	4.97	0.16	4.97
162	0.24	0.10	0.04	84.55	0.85	0.05	0.00	3.05	0.30	4.69	0.15	4.91
186	0.20	0.05	0.04	83.42	0.78	0.03	0.00	3.56	0.27	5.23	0.13	4.98
210	0.20	0.05	0.04	82.93	0.78	0.03	0.00	3.88	0.29	5.49	0.15	4.70
234	0.19	0.04	0.04	82.52	0.85	0.03	0.00	3.94	0.27	5.44	0.17	5.14
306	0.19	0.04	0.04	82.85	0.78	0.02	0.00	3.93	0.24	5.32	0.17	5.07
330	0.18	0.04	0.00	83.41	0.80	0.03	0.00	4.02	0.23	5.40	0.18	4.29
354	0.17	0.04	0.00	82.53	0.81	0.02	0.00	4.16	0.21	5.56	0.18	4.96

t : 時間、HC : その他の炭化水素、AL : アルデヒド、FOR : ホルメート、OL : アルコール、HB : 高沸点成分

10

20

30

40

【 0 0 6 9 】

実施例 5 ( 比較例 )

50

実施例 4 と同じ出発材料及び条件を使用して、実施例 4 と同様にして実験を行った。ただし、特許文献 1 の実施例に記載されている触媒と同様なクロム含有触媒を使用した。生成物混合物の組成を表 7 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 7】

実施例 5 で得られた生成物混合物の組成

t [h]	HC	AL	FOR	OL	エーテル	酸	モノ水素化エナール	エステル	エナール	水素化エナール	アセタール	HB
18.0	0.16	0.39	0.04	83.39	0.41	0.03	0.00	2.49	0.36	4.89	0.08	6.86
42.0	0.16	0.07	0.03	84.82	0.39	0.02	0.01	2.41	0.23	4.09	0.26	6.71
66.0	0.15	0.05	0.03	84.77	0.45	0.02	0.01	2.52	0.20	4.53	0.14	6.16
138.0	0.29	0.71	0.04	83.45	0.70	0.16	0.00	2.62	0.51	4.05	0.19	6.22
144.0	0.20	0.02	0.03	84.28	0.77	0.05	0.00	2.64	0.28	4.10	0.11	6.57
162.0	0.21	0.05	0.03	84.85	0.72	0.02	0.00	2.60	0.27	4.07	0.12	6.07
186.0	0.18	0.05	0.03	83.48	0.69	0.03	0.00	3.09	0.25	4.67	0.16	5.98
210.0	0.17	0.04	0.03	83.14	0.69	0.02	0.00	3.37	0.23	4.79	0.17	5.88
234.0	0.17	0.04	0.04	84.37	0.68	0.02	0.00	3.17	0.21	4.37	0.15	5.43
306.0	0.19	0.04	0.00	83.27	0.71	0.02	0.00	3.54	0.07	4.71	0.18	5.76
330.0	0.18	0.03	0.00	82.68	0.73	0.02	0.00	3.81	0.08	5.06	0.19	5.69
354.0	0.18	0.04	0.00	83.00	0.72	0.02	0.00	3.67	0.07	4.91	0.19	5.64

t : 時間、HC : その他の炭化水素、AL : アルデヒド、FOR : ホルメート、OL : アルコール、HB : 高沸点成分

10

20

30

40

【 0 0 7 1 】

実施例 6

50

ブテンのコバルト接触ヒドロホルミル化で得られた反応混合物を、120 及び25バール（絶対圧）のトリクルベッド装置内において、3gの触媒を使用して液相において連続的に水素化した。0.12L/hの出発材料を使用した。オフガスの量は20L/h（STP）だった。実施例0に従って製造した、 $Al_2O_3$ 担体材料に担持させたクロムを含まないNi/Cu触媒を使用した。ただし、触媒は、物質移動を考慮して粉末として使用した。なお、工業用ペレットとして使用することも可能である。生成物混合物の組成を表8に示す。なお、開始材料混合物の組成は、表8における時間 $t = 0$ の組成に対応する。

【0072】



【表 8】

実施例 6 で得られた生成物混合物の組成

t[h]	アルカン	2-メチル-1-ブタナール	n-ペンタナール	2-メチル-1-ブタノール	n-ペンタノール	2-メチル-1-ブタノール	n-ペンタノール	ペンタン酸	2-プロピル-2-ヘプテナール	不明
0	0.57	4.59	86.66	0.00	0.12	0.12	0.12	0.12	1.29	4.57
16.4	0.08	0.10	0.29	4.32	75.71	4.32	75.71	0.15	5.40	11.60
88.7	0.09	0.01	0.01	4.71	83.60	4.71	83.60	0.00	0.41	10.08
114.1	0.09	0.05	0.15	4.61	82.57	4.61	82.57	0.15	0.74	10.24
138.3	0.09	0.14	1.74	4.18	76.17	4.18	76.17	0.20	0.77	13.29
184.8	0.09	0.33	2.57	4.03	75.13	4.03	75.13	0.22	0.70	14.74
256.6	0.09	0.14	0.59	4.51	82.42	4.51	82.42	0.24	0.15	10.10
286.7	0.09	0.16	0.76	4.41	82.12	4.41	82.12	0.26	0.07	10.90

**実施例 7 (比較例)**

実施例 6 と同じ出発材料及び条件を使用して、実施例 6 と同様にして実験を行った。ただし、特許文献 1 の実施例に記載されている触媒と同様なクロム含有触媒を使用した。生成物混合物の組成を表 9 に示す。なお、開始材料混合物の組成は、表 9 における時間  $t = 0$  の組成に対応する。

【 0 0 7 4 】

【表 9】

実施例 7 で得られた生成物混合物の組成

t[h]	アルカン	2-メチル-1-ブタナール	n-ペンタナール	2-メチル-1-ブタノール	n-ペンタノール	ペンタン酸	2-プロピル-2-ヘプテナール	不明
0	0.57	4.59	86.66	0.00	0.12	0.12	1.29	不明
16.4	0.02	0.06	0.39	1.09	19.23	0.00	1.02	4.57
88.7	0.11	0.18	0.90	4.46	79.31	0.19	0.56	3.14
114.1	0.11	0.12	0.26	4.52	79.57	0.21	0.63	12.34
138.3	0.12	0.30	1.33	4.26	78.78	0.21	0.57	12.73
184.8	0.11	0.56	2.45	3.94	77.56	0.27	0.64	11.57
256.6	0.13	1.09	4.18	3.48	77.77	0.26	1.18	11.68
286.7	0.13	1.28	5.80	3.31	76.24	0.27	1.06	7.28
								9.45

10

20

30

40

【 0 0 7 5 】

実施例 8

50

バレルアルデヒドと2-プロピルヘプタナールの混合物を、実施例0に従って製造した触媒を使用して連続的に水素化した。触媒の量は60.9gとした。温度は180とし、圧力は $25 \times 10^5$  Paとした。出発材料は0.12 L/hで供給した。流量は45 L/hに調節した。取り出されたオフガスの量は1 L/分(STP)だった。生成物混合物の組成を表10に示す。なお、開始材料混合物の組成は、表10における時間 $t = 0$ の組成に対応する。

【0076】

【表 10 - 1】

実施例 8 で得られた生成物混合物の組成

t [h]	2-メチル ブタナール	n-ペンタ ナール	2-Me-1 -ブタノール	n-ペンタ ノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me- 2-Pr- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr- ヘキサノール	2-Pr-2 -ヘプテ ナール (1) (直鎖状)	2-Pr-2 -ヘプテ ナール (2) (分岐状)	2-PH- オール	2-PHE- オール	不明
0	1.64	13.18	0.01	0.14	1.91	0.95	0.00	0.00	0.00	81.50	0.00	0.00	0.67
0	8.87	70.84	0.04	0.78	10.37	5.22	0.06	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	3.55
0	0.01	0.07	1.66	12.64	0.01	0.40	1.73	0.26	0.47	0.04	81.91	0.00	0.80
17	0.01	0.11	1.69	13.07	0.01	0.33	1.73	0.13	0.66	0.06	81.49	0.00	0.72
89	0.01	0.06	1.71	13.26	0.02	0.42	1.73	0.07	0.32	0.02	81.75	0.00	0.62
96	0.01	0.06	1.71	13.20	0.02	0.44	1.73	0.07	0.33	0.03	81.77	0.00	0.62
113	0.01	0.06	1.71	13.19	0.02	0.43	1.73	0.07	0.32	0.02	81.81	0.00	0.62
120	0.01	0.06	1.71	13.19	0.02	0.43	1.73	0.07	0.32	0.02	81.80	0.00	0.62
137	0.01	0.06	1.72	13.22	0.02	0.44	1.73	0.08	0.32	0.02	81.75	0.00	0.63
144	0.01	0.06	1.72	13.21	0.02	0.44	1.73	0.07	0.32	0.02	81.76	0.00	0.63
161	0.01	0.06	1.71	13.20	0.02	0.45	1.73	0.07	0.32	0.03	81.77	0.00	0.63
167	0.01	0.06	1.72	13.29	0.02	0.46	1.73	0.07	0.31	0.02	81.67	0.00	0.63
188	0.01	0.06	1.72	13.28	0.03	0.45	1.73	0.07	0.32	0.02	81.68	0.00	0.62
192	0.01	0.06	1.71	13.25	0.03	0.46	1.73	0.07	0.33	0.03	81.70	0.00	0.62
257	0.01	0.07	1.71	13.27	0.03	0.48	1.73	0.07	0.34	0.03	81.66	0.00	0.61
281	0.01	0.05	1.69	10.87	0.03	0.50	1.78	0.06	0.36	0.03	84.01	0.00	0.61
288	0.01	0.05	1.69	10.59	0.03	0.39	1.79	0.06	0.35	0.03	84.42	0.00	0.61
306	0.01	0.05	1.62	13.38	0.03	0.48	0.07	1.73	0.06	0.35	81.65	0.00	0.59
312	0.01	0.05	1.68	10.34	0.03	0.51	1.79	0.06	0.36	0.03	84.54	0.00	0.61
329	0.01	0.05	1.68	10.36	0.01	0.51	1.79	0.05	0.37	0.03	84.54	0.00	0.59
335	0.01	0.06	1.68	10.40	0.01	0.51	1.79	0.05	0.37	0.03	84.50	0.00	0.59
359	0.01	0.07	1.71	13.33	0.01	0.49	1.73	0.06	0.35	0.03	81.61	0.00	0.60
425	0.01	0.08	1.73	14.45	0.01	0.50	1.70	0.06	0.37	0.03	80.49	0.00	0.57
432	0.01	0.07	1.73	14.42	0.01	0.51	1.71	0.06	0.37	0.03	80.50	0.00	0.57
473	0.01	0.07	1.72	13.25	0.01	0.53	1.73	0.06	0.38	0.03	81.62	0.00	0.59
480	0.01	0.07	1.72	13.25	0.01	0.52	1.73	0.06	0.38	0.03	81.64	0.00	0.58
497	0.01	0.07	1.72	13.25	0.01	0.53	1.73	0.06	0.38	0.03	81.65	0.00	0.57
504	0.01	0.07	1.72	13.34	0.01	0.52	1.73	0.06	0.37	0.03	81.57	0.00	0.57
593	0.01	0.08	1.71	13.46	0.01	0.54	1.72	0.06	0.40	0.03	81.41	0.00	0.57
601	0.01	0.08	1.71	13.46	0.01	0.54	1.72	0.06	0.40	0.03	81.42	0.00	0.56
617	0.01	0.08	1.71	13.46	0.01	0.55	0.06	1.73	0.39	0.03	81.55	0.00	0.42
637	0.02	0.05	3.11	9.38	0.04	0.53	3.48	0.05	0.40	0.03	82.34	0.00	0.58
644	0.02	0.05	3.25	9.00	0.04	0.53	3.65	0.05	0.40	0.03	82.40	0.00	0.58
661	0.02	0.05	3.35	8.68	0.04	0.54	3.79	0.04	0.40	0.03	82.46	0.00	0.59
684	0.02	0.08	3.20	12.43	0.03	0.55	3.47	0.05	0.40	0.03	79.18	0.00	0.57
692	0.02	0.08	3.18	12.93	0.03	0.53	3.43	0.06	0.40	0.03	78.74	0.00	0.58
780	0.02	0.03	3.36	6.86	0.04	0.57	3.87	0.05	0.44	0.03	84.12	0.00	0.60

10

20

30

40

【表 10 - 2】

t [h]	2-メチル ブタナール	n-ペンタ ナール	2-Me-1 -ブタノール	n-ペンタ ノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me- 2-Pr- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr- ヘキサノール	2-Pr-2 -ヘプテ ナール (1) (直鎖状)	2-Pr-2 -ヘプテ ナール (2) (分岐状)	2-PH- オール	2-PHE- オール	不明
787	0.02	0.03	3.39	6.03	0.04	0.58	3.94	0.04	0.44	0.03	84.85	0.00	0.61	
804	0.02	0.03	3.42	5.36	0.04	0.59	3.99	0.03	0.44	0.03	85.42	0.00	0.63	
807	0.02	0.03	3.42	5.27	0.04	0.58	3.99	0.03	0.43	0.03	85.51	0.00	0.63	
824	0.02	0.07	3.34	7.97	0.04	0.56	3.80	0.04	0.40	0.03	83.10	0.00	0.63	
832	0.02	0.09	3.30	11.29	0.04	0.54	3.63	0.05	0.40	0.03	80.00	0.00	0.62	
848	0.02	0.09	3.30	14.31	0.04	0.54	3.51	0.06	0.40	0.03	77.12	0.00	0.58	
855	0.02	0.09	3.30	14.71	0.03	0.53	3.50	0.06	0.40	0.03	76.76	0.00	0.57	
944	0.02	0.09	3.29	15.15	0.04	0.55	3.48	0.06	0.41	0.03	76.32	0.00	0.55	
968	0.02	0.08	3.62	13.57	0.04	0.57	3.59	0.06	0.42	0.03	77.45	0.00	0.54	
976	0.02	0.08	3.65	13.27	0.04	0.57	3.61	0.06	0.43	0.03	77.70	0.00	0.54	
992	0.02	0.08	3.70	13.19	0.04	0.58	3.62	0.06	0.43	0.03	77.72	0.00	0.54	
1088	0.03	0.08	3.72	13.05	0.04	0.60	3.62	0.06	0.45	0.03	77.77	0.00	0.53	
1096	0.03	0.08	3.73	13.05	0.04	0.61	3.63	0.06	0.44	0.03	77.77	0.00	0.53	
1112	0.03	0.08	3.72	13.04	0.04	0.61	3.63	0.06	0.45	0.03	77.77	0.00	0.53	
1120	0.03	0.08	3.74	13.00	0.04	0.61	3.63	0.06	0.46	0.04	77.80	0.00	0.53	
1136	0.03	0.08	3.77	12.98	0.04	0.60	3.64	0.05	0.45	0.03	77.80	0.00	0.53	
1143	0.03	0.09	3.77	12.99	0.04	0.61	3.64	0.05	0.47	0.04	77.75	0.00	0.52	
1160	0.03	0.08	3.76	13.01	0.04	0.60	3.64	0.05	0.45	0.03	77.79	0.00	0.52	
1184	0.03	0.09	3.77	12.99	0.04	0.61	3.64	0.05	0.46	0.03	77.77	0.00	0.53	
1191	0.03	0.08	3.77	12.98	0.04	0.60	3.64	0.05	0.45	0.03	77.80	0.00	0.53	
1256	0.03	0.09	3.77	12.97	0.04	0.61	3.63	0.05	0.47	0.03	77.79	0.00	0.53	
1264	0.03	0.09	3.77	12.97	0.04	0.61	3.64	0.05	0.47	0.04	77.77	0.00	0.53	
1280	0.03	0.09	3.76	12.98	0.04	0.62	3.64	0.05	0.47	0.04	77.77	0.00	0.53	
1287	0.03	0.08	3.76	12.82	0.04	0.62	3.65	0.05	0.47	0.04	77.92	0.00	0.53	
1304	0.03	0.08	3.75	12.64	0.04	0.61	3.65	0.05	0.46	0.04	78.13	0.00	0.52	
1311	0.03	0.08	3.75	12.63	0.04	0.61	3.66	0.05	0.47	0.04	78.11	0.00	0.53	
1328	0.03	0.09	3.75	12.62	0.05	0.62	3.65	0.05	0.48	0.04	78.07	0.00	0.56	
1335	0.03	0.08	3.75	12.62	0.04	0.62	3.66	0.05	0.47	0.04	78.12	0.00	0.52	
1352	0.03	0.09	3.75	12.63	0.04	0.62	3.66	0.05	0.49	0.04	78.08	0.00	0.53	
1424	0.03	0.09	3.60	13.01	0.04	0.64	3.12	0.06	0.49	0.04	78.28	0.00	0.60	
1432	0.03	0.09	3.60	13.01	0.04	0.64	3.12	0.06	0.49	0.04	78.30	0.00	0.59	
1448	0.03	0.09	3.60	13.02	0.04	0.64	3.12	0.06	0.49	0.04	78.29	0.00	0.60	
1455	0.03	0.09	3.59	12.99	0.04	0.64	3.12	0.06	0.48	0.04	78.34	0.00	0.60	
1472	0.03	0.09	3.58	12.98	0.04	0.64	3.12	0.06	0.50	0.04	78.33	0.00	0.60	
1502	0.03	0.09	3.58	13.02	0.04	0.63	3.05	0.09	0.49	0.04	78.22	0.00	0.72	
1519	0.03	0.09	3.56	13.03	0.04	0.63	3.01	0.07	0.50	0.04	78.38	0.00	0.63	
1590	0.03	0.09	3.54	13.13	0.03	0.65	2.95	0.07	0.52	0.05	78.33	0.00	0.62	
1597	0.03	0.09	3.53	13.10	0.03	0.65	2.95	0.06	0.51	0.04	78.38	0.00	0.62	
1614	0.03	0.09	3.54	13.14	0.04	0.65	2.95	0.06	0.51	0.04	78.32	0.00	0.62	
1621	0.03	0.09	3.53	13.12	0.04	0.63	2.93	0.07	0.51	0.04	78.39	0.00	0.62	

10

20

30

40

【表 10 - 3】

t[h]	2-メチル ブタナール	n-ペンタ ナール	2-Me-1 -ブタノール	n-ペンタ ノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me- 2-Pr- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr- ヘキサノール	2-Pr-2 -ヘプテ ナール(1) (直鎖状)	2-Pr-2 -ヘプテ ナール(2) (分岐状)	2-PH- オール	2-PHE- オール	不明
1638	0.03	0.09	3.53	13.20	0.04	0.65	2.91	0.07	0.51	0.04	78.31	0.00	0.63	
1646	0.03	0.10	3.54	13.23	0.04	0.65	2.91	0.06	0.53	0.04	78.24	0.00	0.63	
1662	0.03	0.10	3.53	13.22	0.04	0.67	2.90	0.06	0.53	0.04	78.12	0.00	0.78	
1691	0.03	0.09	3.52	13.09	0.04	0.65	2.90	0.07	0.53	0.05	78.26	0.00	0.78	
1698	0.03	0.09	3.52	13.11	0.03	0.67	2.90	0.07	0.54	0.04	78.42	0.00	0.62	
1758	0.03	0.10	3.51	13.15	0.04	0.68	2.90	0.06	0.55	0.04	78.34	0.00	0.61	
1781	0.03	0.10	3.53	13.15	0.04	0.68	2.90	0.06	0.55	0.04	78.33	0.00	0.61	
1793	0.03	0.10	3.53	13.13	0.04	0.68	2.90	0.07	0.56	0.05	78.34	0.00	0.61	
1806	0.03	0.10	3.52	13.11	0.04	0.68	2.90	0.06	0.55	0.05	78.33	0.00	0.61	
1813	0.03	0.10	3.53	13.13	0.04	0.67	2.90	0.07	0.55	0.05	78.39	0.00	0.62	
1829	0.03	0.10	3.52	13.08	0.04	0.67	2.90	0.07	0.55	0.05	78.40	0.00	0.60	
1854	0.03	0.09	3.52	13.10	0.03	0.68	2.89	0.07	0.56	0.04	78.38	0.00	0.61	
1865	0.03	0.10	3.52	13.09	0.03	0.67	2.89	0.07	0.58	0.05	78.35	0.00	0.60	
1926	0.03	0.10	3.52	13.09	0.04	0.69	2.89	0.07	0.57	0.05	78.37	0.00	0.61	
1954	0.03	0.10	3.52	13.08	0.04	0.69	2.90	0.06	0.59	0.05	78.30	0.00	0.61	
1961	0.03	0.10	3.53	13.11	0.04	0.68	2.90	0.06	0.58	0.05	78.41	0.00	0.61	
1974	0.03	0.10	3.50	13.03	0.04	0.68	2.89	0.07	0.58	0.05	78.44	0.00	0.60	
1998	0.03	0.10	3.50	13.01	0.04	0.68	2.89	0.07	0.58	0.05	78.41	0.00	0.61	
2022	0.03	0.10	3.50	13.03	0.04	0.69	2.89	0.07	0.60	0.05	78.26	0.00	0.61	
2093	0.03	0.10	3.51	13.15	0.04	0.69	2.89	0.07	0.59	0.05	78.22	0.00	0.60	
2117	0.03	0.10	3.51	13.19	0.04	0.71	2.89	0.07	0.54	0.05	78.44	0.00	0.62	
2141	0.03	0.09	3.50	13.11	0.04	0.63	2.90	0.07	0.54	0.04	78.45	0.00	0.62	
2165	0.03	0.09	3.50	13.08	0.03	0.64	2.90	0.08	0.54	0.04	78.21	0.00	0.64	
2189	0.03	0.10	3.54	13.19	0.04	0.67	2.89	0.09	0.56	0.05	78.33	0.00	0.63	
2261	0.03	0.11	3.37	13.08	0.04	0.78	2.86	0.08	0.64	0.05	78.33	0.00	0.63	
2285	0.03	0.11	3.38	13.11	0.04	0.76	2.86	0.08	0.64	0.05	78.31	0.00	0.64	
2309	0.03	0.11	3.33	13.11	0.04	0.74	2.85	0.08	0.63	0.05	78.39	0.00	0.64	
2333	0.03	0.11	3.34	13.15	0.04	0.75	2.85	0.07	0.65	0.05	78.33	0.00	0.64	
2358	0.03	0.11	3.33	13.13	0.04	0.76	2.85	0.07	0.64	0.05	78.35	0.00	0.64	
2429	0.03	0.11	3.31	13.00	0.04	0.76	2.84	0.08	0.66	0.05	78.49	0.00	0.63	
2453	0.03	0.11	3.31	13.03	0.04	0.77	2.85	0.07	0.65	0.05	78.45	0.00	0.64	
2477	0.03	0.11	3.30	12.98	0.04	0.76	2.85	0.07	0.65	0.05	78.50	0.00	0.65	
2501	0.03	0.11	3.30	12.97	0.04	0.76	2.85	0.07	0.66	0.05	78.52	0.00	0.64	
2525	0.03	0.11	3.27	12.90	0.04	0.76	2.85	0.08	0.65	0.05	78.62	0.00	0.64	
2597	0.03	0.11	3.29	13.04	0.05	0.79	2.84	0.07	0.68	0.05	78.41	0.00	0.64	
2621	0.03	0.11	3.30	13.06	0.04	0.79	2.84	0.07	0.68	0.05	78.38	0.00	0.64	
2645	0.03	0.11	3.29	13.07	0.05	0.79	2.84	0.07	0.68	0.05	78.37	0.00	0.64	
2669	0.03	0.11	3.30	13.09	0.05	0.78	2.84	0.07	0.68	0.05	78.34	0.00	0.65	
2696	0.03	0.11	3.29	13.07	0.05	0.78	2.83	0.08	0.68	0.05	78.38	0.00	0.64	
2716	0.03	0.11	3.30	13.15	0.04	0.78	2.83	0.07	0.67	0.05	78.32	0.00	0.63	

10

20

30

40

【表 10 - 4】

t [h]	2-メチル ブタナール	n-ペンタ ナール	2-Me-1 -ブタノール	n-ペンタ ノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサナール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサナール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr- ヘキサノール	2-Pr-2 -ヘプテ ナール(1) (直鎖状)	2-Pr-2 -ヘプテ ナール(2) (分岐状)	2-PH- オール	2-PHE- オール	不明
2740	0.03	0.11	3.30	13.11	0.05	0.80	2.83	0.07	0.69	0.05	78.33	0.00	0.63
2764	0.03	0.11	3.30	13.13	0.05	0.81	2.83	0.07	0.69	0.05	78.29	0.00	0.63
2788	0.03	0.12	3.30	13.11	0.05	0.80	2.84	0.07	0.69	0.05	78.31	0.00	0.63
2860	0.03	0.12	3.29	13.02	0.05	0.82	2.84	0.07	0.70	0.05	78.38	0.00	0.63
2884	0.03	0.12	3.30	13.05	0.05	0.82	2.84	0.07	0.72	0.05	78.32	0.00	0.63
2908	0.03	0.12	3.30	13.12	0.05	0.82	2.83	0.07	0.71	0.05	78.26	0.00	0.63
2932	0.03	0.12	3.31	13.16	0.05	0.84	2.83	0.07	0.72	0.06	78.19	0.00	0.63
2956	0.03	0.12	3.30	13.13	0.05	0.83	2.84	0.07	0.72	0.05	78.24	0.00	0.62
3028	0.03	0.12	3.29	13.34	0.05	0.81	2.84	0.08	0.71	0.05	78.06	0.00	0.62
3076	0.03	0.12	3.29	13.43	0.04	0.81	2.84	0.07	0.72	0.06	77.87	0.06	0.64
3100	0.03	0.13	3.28	13.45	0.04	0.86	2.83	0.07	0.74	0.06	77.83	0.08	0.61
3124	0.03	0.13	3.28	13.45	0.04	0.88	2.83	0.07	0.77	0.06	77.75	0.08	0.63
3196	0.03	0.12	3.25	13.12	0.04	0.88	2.85	0.07	0.77	0.06	78.09	0.09	0.61
3220	0.03	0.13	3.25	13.13	0.04	0.88	2.85	0.07	0.78	0.06	78.10	0.09	0.59
3244	0.03	0.13	3.23	13.15	0.04	0.89	2.85	0.07	0.78	0.06	78.18	0.00	0.59
3268	0.03	0.13	3.23	13.17	0.05	0.91	2.86	0.07	0.79	0.06	78.03	0.09	0.58
3292	0.03	0.13	3.23	13.15	0.05	0.91	2.86	0.07	0.79	0.06	78.03	0.08	0.60
3364	0.03	0.08	3.10	7.81	0.05	0.94	3.06	0.06	0.85	0.06	83.23	0.08	0.64
3388	0.03	0.07	3.11	7.82	0.05	0.94	3.06	0.06	0.85	0.06	83.23	0.09	0.62
3412	0.03	0.09	3.11	8.89	0.05	0.94	3.02	0.06	0.85	0.06	82.19	0.08	0.62
3436	0.03	0.09	3.13	9.17	0.05	0.95	3.01	0.06	0.85	0.06	81.89	0.09	0.62
3555	0.03	0.11	3.16	11.17	0.05	0.96	2.91	0.07	0.85	0.06	80.00	0.00	0.62
3580	0.03	0.04	3.03	5.09	0.05	1.01	3.15	0.05	0.95	0.07	85.88	0.00	0.63
3604	0.03	0.04	3.01	4.17	0.05	1.00	3.18	0.05	0.93	0.07	86.82	0.00	0.65
3628	0.03	0.04	3.00	4.07	0.05	1.00	3.19	0.05	0.93	0.07	86.90	0.00	0.67
3700	0.04	0.17	3.27	15.95	0.05	0.96	2.76	0.08	0.84	0.06	75.18	0.08	0.57
3724	0.04	0.18	3.27	15.99	0.05	0.96	2.75	0.08	0.85	0.06	75.14	0.08	0.56
3748	0.04	0.12	3.19	12.16	0.05	1.00	2.90	0.07	0.90	0.07	78.84	0.08	0.58
3772	0.04	0.12	3.17	11.30	0.05	0.99	2.93	0.07	0.90	0.07	79.70	0.09	0.58
3796	0.04	0.12	3.16	11.22	0.05	1.00	2.93	0.07	0.90	0.07	79.77	0.09	0.59
3868	0.04	0.15	3.22	13.58	0.05	1.00	2.84	0.08	0.89	0.07	77.41	0.08	0.58
3892	0.04	0.15	3.22	13.60	0.05	1.00	2.84	0.08	0.90	0.07	77.41	0.09	0.57
4016	0.02	0.09	3.22	13.47	0.04	0.63	2.88	0.10	0.51	0.03	78.41	0.00	0.60

10

20

30

40

【0077】

実施例9(比較例)

50



実施例 8 と同じ出発材料及び条件を使用して、実施例 8 と同様にして実験を行った。ただし、特許文献 1 の実施例に記載されている触媒と同様なクロム含有触媒を使用した。生成物混合物の組成を表 1 1 に示す。なお、開始材料混合物の組成は、表 1 1 における時間  $t = 0$  の組成に対応する。

【 0 0 7 8 】

【表 11 - 1】

実施例9で得られた生成物混合物の組成

t [h]	2-メチル ブタノール	n-ペンタ ノール	2-Me-1 ブタノール	n-ペンタ ノール	4-Me-2 ヘキサノール	4-Me-2 ヘキサノール	4-Me-2 ヘキサノール	4-Me-2 ヘキサノール	2-Pr-2 ヘプタノール(1) (直鎖状)	2-Pr-2 ヘプタノール(2) (分岐状)	2-Pr-1 ヘプタノール	2-Pr-1E ヘプタノール	不明
0	1.64	13.15	0.01	0.16	1.91	1.00	0.00	0.00	0.00	81.66	0.00	0.00	0.47
18	0.02	0.13	1.71	13.23	0.05	0.71	0.09	0.71	0.75	0.07	80.96	0.08	0.49
26	0.01	0.11	1.72	13.31	0.05	0.71	0.09	0.71	0.58	0.05	81.10	0.05	0.51
42	0.02	0.13	1.71	13.32	0.05	0.72	0.09	0.71	0.71	0.06	80.92	0.00	0.56
50	0.01	0.10	1.72	13.35	0.04	0.73	0.09	0.71	0.54	0.04	81.08	0.00	0.57
66	0.02	0.11	1.72	13.33	0.04	0.75	0.09	0.71	0.60	0.05	80.99	0.00	0.58
73	0.01	0.11	1.72	13.34	0.04	0.76	0.09	0.71	0.53	0.04	81.06	0.00	0.59
138	0.02	0.11	1.72	13.33	0.01	0.82	0.09	0.71	0.58	0.04	80.95	0.00	0.63
146	0.02	0.11	1.71	13.32	0.04	0.82	0.09	0.71	0.57	0.04	80.96	0.00	0.59
163	0.02	0.11	1.72	13.41	0.01	0.83	0.09	0.71	0.57	0.04	80.86	0.00	0.63
170	0.02	0.12	1.72	13.42	0.01	0.84	0.09	0.71	0.59	0.04	80.83	0.00	0.62
187	0.02	0.12	1.72	13.44	0.04	0.86	0.09	0.71	0.59	0.04	80.80	0.00	0.58
194	0.02	0.12	1.72	13.41	0.04	0.86	0.08	0.71	0.68	0.06	80.72	0.00	0.58
210	0.02	0.12	1.72	13.42	0.03	0.87	0.08	0.71	0.61	0.05	80.79	0.00	0.58
217	0.02	0.11	1.72	13.43	0.04	0.87	0.08	0.71	0.59	0.05	80.80	0.00	0.59
238	0.02	0.12	1.71	13.40	0.03	0.87	0.08	0.71	0.61	0.05	80.81	0.00	0.59
242	0.02	0.12	1.72	13.42	0.04	0.88	0.08	0.71	0.60	0.05	80.73	0.00	0.59
306	0.02	0.12	1.72	13.44	0.03	0.92	0.08	0.70	0.64	0.05	80.70	0.00	0.58
331	0.02	0.13	1.70	12.49	0.04	1.07	0.10	0.75	0.75	0.05	81.31	0.05	0.57
338	0.02	0.13	1.70	12.56	0.04	1.07	0.09	0.74	0.74	0.05	81.28	0.04	0.56
354	0.02	0.13	1.71	12.62	0.04	1.07	0.08	0.73	0.73	0.05	81.24	0.04	0.55
361	0.02	0.13	1.70	12.64	0.04	1.08	0.08	0.72	0.72	0.05	81.23	0.04	0.55
379	0.02	0.14	1.72	13.77	0.04	1.08	0.08	0.71	0.71	0.05	80.16	0.00	0.54
385	0.02	0.14	1.72	13.89	0.04	1.08	0.13	0.71	0.71	0.05	79.95	0.04	0.54
450	0.02	0.15	1.72	14.07	0.04	1.11	0.08	0.70	0.69	0.05	79.85	0.00	0.53
458	0.02	0.14	1.72	14.09	0.04	1.10	0.08	0.69	0.69	0.05	79.86	0.00	0.53
498	0.02	0.14	1.72	13.50	0.04	1.17	0.08	0.73	0.73	0.05	80.82	0.00	0.54
522	0.02	0.14	1.72	13.44	0.04	1.18	0.08	0.73	0.73	0.05	80.56	0.00	0.53
530	0.02	0.15	1.71	13.41	0.04	1.18	0.08	0.81	0.81	0.06	80.29	0.00	0.54
619	0.02	0.15	1.71	13.34	0.04	1.21	0.08	0.74	0.74	0.06	80.43	0.00	0.53
626	0.02	0.14	1.71	13.34	0.04	1.21	0.08	0.74	0.74	0.06	80.44	0.00	0.53
643	0.02	0.15	1.71	13.34	0.04	1.22	0.08	0.76	0.76	0.06	80.40	0.00	0.53
660	0.03	0.14	2.58	13.20	0.06	1.15	0.09	0.70	0.70	0.05	78.75	0.00	0.56
667	0.03	0.14	2.76	13.18	0.07	1.16	0.08	0.72	0.72	0.06	78.28	0.04	0.56
684	0.03	0.14	2.89	13.15	0.07	1.19	0.08	0.72	0.72	0.06	78.03	0.04	0.55
708	0.04	0.16	3.00	14.02	0.07	1.19	0.08	0.72	0.72	0.06	76.95	0.05	0.55
715	0.04	0.16	3.04	14.23	0.07	1.22	0.08	0.72	0.72	0.05	76.63	0.05	0.54

10

20

30

40

【表 1 1 - 2】

t [h]	2-メチル- ブタナール	n-ペンタ ナール	2-Me-1 -ブタノール	n-ペンタ ノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキセナール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサナール	4-Me-2 -Pr- ヘキセノール	4-Me-2 -Pr- ヘキサノール	2-Pr-2 -ヘプテ ナール(1) (直鎖状)	2-Pr-2 -ヘプテ ナール(2) (分岐状)	2-PH- オール	2-PHE - オール	不明
780	0.04	0.16	3.13	14.41	0.07	1.27	3.27	0.08	0.72	0.05	76.21	0.05	0.52
804	0.04	0.12	3.27	11.33	0.08	1.33	3.54	0.07	0.80	0.06	78.77	0.05	0.53
811	0.04	0.12	3.31	10.50	0.08	1.34	3.61	0.06	0.79	0.06	79.51	0.05	0.53
828	0.04	0.11	3.34	9.88	0.08	1.35	3.67	0.06	0.79	0.06	80.03	0.04	0.54
835	0.04	0.11	3.35	9.82	0.08	1.35	3.67	0.06	0.80	0.06	80.05	0.05	0.54
852	0.04	0.12	3.34	9.79	0.08	1.36	3.68	0.06	0.80	0.06	80.08	0.05	0.54
859	0.04	0.12	3.34	9.82	0.08	1.37	3.67	0.06	0.78	0.06	80.07	0.05	0.55
876	0.04	0.20	3.27	15.20	0.08	1.30	3.39	0.07	0.74	0.06	75.08	0.05	0.52
883	0.04	0.20	3.27	15.81	0.08	1.33	3.38	0.07	0.75	0.06	74.49	0.05	0.51
972	0.05	0.20	3.28	16.33	0.08	1.30	3.36	0.08	0.76	0.06	73.94	0.05	0.49
996	0.05	0.17	3.54	14.47	0.08	1.37	3.47	0.07	0.78	0.06	75.39	0.05	0.50
1004	0.05	0.17	3.62	13.86	0.08	1.38	3.50	0.07	0.77	0.06	75.89	0.05	0.50
1020	0.05	0.17	3.67	13.55	0.08	1.40	3.52	0.07	0.79	0.06	76.09	0.04	0.51
1116	0.05	0.17	3.72	13.05	0.08	1.44	3.54	0.07	0.80	0.06	76.45	0.06	0.50
1124	0.05	0.17	3.72	13.08	0.08	1.45	3.54	0.07	0.81	0.06	76.41	0.05	0.51
1140	0.05	0.18	3.67	13.42	0.08	1.44	3.52	0.07	0.82	0.06	76.13	0.05	0.50
1148	0.05	0.17	3.65	13.48	0.08	1.45	3.52	0.07	0.82	0.06	76.08	0.05	0.50
1164	0.05	0.17	3.71	13.16	0.08	1.48	3.54	0.07	0.80	0.06	76.33	0.05	0.50
1171	0.05	0.17	3.72	13.13	0.09	1.49	3.54	0.07	0.84	0.07	76.28	0.05	0.50
1188	0.06	0.17	3.72	13.08	0.09	1.50	3.54	0.07	0.82	0.06	76.34	0.05	0.50
1212	0.05	0.17	3.73	12.99	0.08	1.51	3.54	0.07	0.81	0.06	76.42	0.05	0.50
1219	0.05	0.17	3.74	12.99	0.09	1.52	3.55	0.07	0.82	0.06	76.41	0.05	0.50
1284	0.06	0.18	3.73	12.96	0.09	1.55	3.54	0.07	0.83	0.06	76.39	0.05	0.50
1292	0.05	0.17	3.74	12.97	0.08	1.53	3.54	0.07	0.81	0.06	76.42	0.05	0.50
1308	0.06	0.18	3.73	12.96	0.09	1.55	3.54	0.06	0.84	0.06	76.38	0.05	0.51
1315	0.06	0.18	3.73	12.87	0.09	1.55	3.54	0.07	0.84	0.06	76.46	0.05	0.50
1332	0.06	0.18	3.73	12.69	0.09	1.57	3.56	0.07	0.89	0.08	76.54	0.05	0.50
1339	0.06	0.17	3.74	12.70	0.09	1.58	3.56	0.06	0.83	0.06	76.60	0.05	0.50
1356	0.06	0.18	3.74	12.68	0.09	1.59	3.56	0.06	0.85	0.06	76.59	0.05	0.50
1363	0.06	0.17	3.73	12.66	0.09	1.58	3.56	0.06	0.82	0.06	76.65	0.05	0.50
1380	0.06	0.17	3.73	12.65	0.09	1.59	3.56	0.06	0.86	0.07	76.61	0.05	0.50
1452	0.05	0.18	3.57	12.95	0.08	1.61	3.07	0.08	0.86	0.07	76.88	0.05	0.57
1460	0.06	0.18	3.58	12.97	0.08	1.62	3.07	0.08	0.85	0.07	76.85	0.05	0.57
1476	0.06	0.18	3.57	12.95	0.08	1.61	3.06	0.08	0.87	0.07	76.85	0.05	0.56
1483	0.06	0.18	3.58	12.96	0.08	1.62	3.06	0.08	0.87	0.07	76.85	0.05	0.56
1500	0.06	0.18	3.57	12.96	0.08	1.63	3.06	0.08	0.87	0.07	76.83	0.05	0.56
1520	0.06	0.19	3.54	13.02	0.08	1.66	2.95	0.08	0.88	0.07	76.84	0.05	0.55
1528	0.06	0.19	3.53	13.03	0.08	1.66	2.93	0.08	0.88	0.07	76.85	0.05	0.58
1546	0.06	0.19	3.53	13.03	0.07	1.67	2.93	0.08	0.89	0.07	76.85	0.05	0.58
1616	0.06	0.19	3.51	13.12	0.08	1.70	2.86	0.09	0.90	0.07	76.80	0.06	0.58

10

20

30

40

【表 1 1 - 3】

t [h]	2-メチル- ブタナール	n-ペンタ ナール	2-Me-1 -ブタノール	n-ペンタ ノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサナール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサナール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサナール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	2-Pr-2 -ヘプタ ナール (1) (直鎖状)	2-Pr-2 -ヘプタ ナール (2) (分岐状)	2-PH- オール	2-PHE -オール	不明
1624	0.06	0.19	3.51	13.11	0.08	1.71	2.86	0.09	0.90	0.07	76.79	0.06	0.59	
1640	0.06	0.20	3.50	13.10	0.08	1.72	2.86	0.09	0.92	0.07	76.77	0.06	0.58	
1648	0.06	0.19	3.50	13.13	0.07	1.72	2.85	0.09	0.87	0.07	76.82	0.06	0.58	
1665	0.06	0.20	3.50	13.18	0.07	1.72	2.83	0.08	0.91	0.07	76.73	0.05	0.59	
1672	0.06	0.20	3.50	13.20	0.07	1.73	2.83	0.09	0.90	0.07	76.71	0.05	0.59	
1688	0.06	0.20	3.50	13.19	0.08	1.74	2.82	0.09	0.92	0.07	76.69	0.06	0.59	
1717	0.06	0.19	3.48	13.09	0.07	1.74	2.82	0.09	0.91	0.07	76.84	0.06	0.58	
1724	0.06	0.20	3.49	13.12	0.08	1.75	2.82	0.09	0.95	0.09	76.71	0.05	0.59	
1784	0.06	0.20	3.49	13.14	0.08	1.78	2.81	0.09	0.95	0.07	76.67	0.06	0.58	
1808	0.06	0.20	3.49	13.09	0.08	1.79	2.81	0.09	0.95	0.07	76.73	0.06	0.58	
1820	0.06	0.20	3.50	13.10	0.08	1.80	2.81	0.09	0.92	0.07	76.74	0.06	0.58	
1832	0.06	0.21	3.49	13.08	0.08	1.81	2.81	0.09	0.97	0.07	76.70	0.06	0.58	
1840	0.06	0.20	3.49	13.07	0.08	1.81	2.82	0.09	0.94	0.07	76.73	0.06	0.58	
1856	0.06	0.20	3.49	13.07	0.08	1.82	2.80	0.08	0.94	0.07	76.74	0.06	0.58	
1880	0.06	0.20	3.48	13.05	0.07	1.82	2.79	0.09	0.96	0.07	76.75	0.06	0.60	
1891	0.06	0.21	3.48	13.05	0.08	1.82	2.80	0.09	0.99	0.08	76.71	0.07	0.57	
1952	0.06	0.21	3.49	13.06	0.08	1.87	2.80	0.09	0.98	0.08	76.65	0.07	0.58	
1981	0.06	0.21	3.48	13.05	0.08	1.88	2.80	0.09	0.99	0.08	76.65	0.06	0.57	
1988	0.06	0.21	3.49	13.04	0.08	1.89	2.81	0.09	1.00	0.08	76.61	0.07	0.58	
2001	0.06	0.21	3.47	12.99	0.08	1.88	2.78	0.09	0.99	0.08	76.72	0.07	0.58	
2024	0.06	0.21	3.49	13.04	0.08	1.91	2.80	0.08	0.97	0.07	76.64	0.06	0.58	
2048	0.06	0.21	3.47	13.01	0.08	1.92	2.80	0.09	1.01	0.08	76.62	0.07	0.57	
2120	0.06	0.22	3.48	13.05	0.08	1.96	2.80	0.09	1.04	0.08	76.52	0.07	0.57	
2144	0.07	0.22	3.48	13.04	0.08	1.97	2.80	0.09	1.03	0.08	76.51	0.07	0.57	
2168	0.06	0.21	3.47	13.17	0.08	1.89	2.83	0.09	0.99	0.08	76.49	0.07	0.57	
2192	0.06	0.21	3.48	13.10	0.08	1.92	2.81	0.09	1.01	0.08	76.51	0.07	0.57	
2216	0.06	0.21	3.47	13.00	0.08	1.93	2.80	0.09	1.00	0.08	76.61	0.07	0.58	
2288	0.07	0.22	3.36	13.03	0.07	2.01	2.76	0.10	1.08	0.08	76.55	0.08	0.59	
2312	0.06	0.22	3.36	13.04	0.09	2.01	2.77	0.10	1.06	0.07	76.55	0.07	0.60	
2315	0.06	0.22	3.35	13.01	0.08	1.91	2.79	0.13	1.02	0.08	76.62	0.06	0.67	
2331	0.06	0.22	3.32	13.04	0.08	2.01	2.76	0.10	1.05	0.08	76.59	0.07	0.61	
2355	0.06	0.22	3.31	13.06	0.08	2.03	2.75	0.10	1.06	0.08	76.56	0.07	0.60	
2379	0.06	0.22	3.31	13.05	0.08	2.03	2.75	0.10	1.07	0.09	76.51	0.07	0.64	
2451	0.06	0.22	3.27	12.95	0.08	2.08	2.75	0.10	1.08	0.08	76.64	0.07	0.61	
2475	0.07	0.23	3.28	12.96	0.08	2.10	2.75	0.10	1.08	0.08	76.60	0.07	0.61	
2499	0.06	0.22	3.27	12.93	0.08	2.10	2.74	0.10	1.07	0.08	76.65	0.07	0.61	
2523	0.07	0.23	3.26	12.89	0.09	2.12	2.74	0.10	1.09	0.08	76.65	0.07	0.61	
2547	0.07	0.23	3.27	12.91	0.08	2.14	2.74	0.10	1.10	0.08	76.60	0.07	0.61	
2619	0.07	0.23	3.26	12.97	0.08	2.16	2.73	0.10	1.10	0.08	76.54	0.07	0.61	
2643	0.07	0.24	3.26	12.96	0.08	2.18	2.73	0.10	1.14	0.09	76.47	0.08	0.61	

【表 1 1 - 4】

t [h]	2-メチル- ブタナール	n-ペンタ ナール	2-Me-1 -ブタノール	n-ペンタ ノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr-2- ヘキサノール	4-Me-2 -Pr- ヘキサノール	2-Pr-2 -ヘブテ ナール (1) (直鎖状)	2-Pr-2 -ヘブテ ナール (2) (分岐状)	2-PH- オール	2-PHE -オール	不明
2667	0.07	0.24	3.25	12.97	0.09	2.20	2.73	0.10	1.14	0.09	76.43	0.08	0.61
2691	0.07	0.23	3.26	13.00	0.09	2.21	2.73	0.10	1.09	0.08	76.45	0.08	0.61
2716	0.07	0.24	3.26	12.98	0.08	2.23	2.73	0.10	1.15	0.09	76.39	0.08	0.61
2787	0.07	0.24	3.25	13.02	0.08	2.25	2.72	0.10	1.16	0.09	76.32	0.08	0.61
2811	0.07	0.25	3.26	13.02	0.08	2.26	2.73	0.10	1.16	0.09	76.31	0.08	0.61
2835	0.07	0.24	3.25	13.02	0.08	2.27	2.72	0.10	1.16	0.09	76.30	0.08	0.61
2859	0.07	0.25	3.26	13.04	0.08	2.29	2.72	0.10	1.17	0.09	76.24	0.08	0.61
2883	0.07	0.25	3.25	13.01	0.08	2.30	2.72	0.10	1.18	0.09	76.25	0.08	0.61
2955	0.07	0.25	3.25	13.06	0.08	2.32	2.71	0.10	1.22	0.09	76.14	0.09	0.61
2979	0.07	0.25	3.26	13.06	0.08	2.35	2.72	0.10	1.17	0.09	76.13	0.09	0.61
3003	0.07	0.25	3.25	13.06	0.08	2.36	2.71	0.10	1.19	0.09	76.14	0.09	0.61
3027	0.07	0.26	3.23	12.99	0.08	2.38	2.71	0.11	1.22	0.10	76.15	0.09	0.60
3051	0.07	0.27	3.24	13.22	0.09	2.44	2.70	0.10	1.26	0.09	75.82	0.09	0.59
3123	0.08	0.27	3.23	13.29	0.09	2.46	2.71	0.10	1.25	0.09	75.74	0.14	0.58
3171	0.07	0.27	3.24	13.33	0.09	2.47	2.70	0.10	1.26	0.09	75.65	0.14	0.59
3195	0.07	0.27	3.23	13.32	0.09	2.50	2.70	0.11	1.29	0.10	75.59	0.16	0.57
3218	0.07	0.27	3.23	13.32	0.09	2.53	2.71	0.10	1.26	0.09	75.70	0.14	0.59
3290	0.08	0.27	3.21	13.23	0.09	2.46	2.72	0.11	1.28	0.09	75.82	0.14	0.58
3327	0.07	0.27	3.19	13.11	0.09	2.51	2.73	0.11	1.28	0.09	75.83	0.14	0.58
3349	0.08	0.27	3.18	13.11	0.09	2.54	2.72	0.10	1.29	0.09	75.79	0.15	0.58
3445	0.07	0.18	3.09	9.04	0.10	2.68	2.86	0.08	1.36	0.10	79.68	0.15	0.60
3469	0.08	0.19	3.08	8.96	0.10	2.69	2.87	0.09	1.43	0.10	79.66	0.15	0.61
3493	0.08	0.44	3.25	16.40	0.09	2.43	2.60	0.11	1.19	0.09	72.47	0.15	0.72
3517	0.08	0.45	3.35	20.46	0.09	2.49	2.45	0.13	1.20	0.09	68.52	0.14	0.56
3637	0.01	0.44	3.31	18.83	0.09	2.67	2.50	0.13	1.31	0.09	69.89	0.15	0.56
3661	0.08	0.16	3.10	9.56	0.10	2.94	2.83	0.10	1.49	0.11	78.78	0.16	0.59
3685	0.08	0.15	3.03	6.83	0.11	2.98	2.94	0.08	1.56	0.11	81.36	0.14	0.62
3709	0.08	0.15	3.01	6.61	0.11	3.00	2.94	0.08	1.56	0.11	81.59	0.15	0.61
3781	0.09	0.45	3.30	18.89	0.10	2.80	2.48	0.13	1.34	0.10	69.60	0.16	0.57
3805	0.09	0.47	3.29	18.89	0.10	2.83	2.48	0.13	1.39	0.10	69.52	0.15	0.56
3829	0.09	0.39	3.24	16.82	0.10	2.92	2.55	0.12	1.44	0.10	71.50	0.16	0.56
3853	0.09	0.38	3.21	15.85	0.10	2.96	2.59	0.12	1.43	0.10	72.43	0.16	0.57
3877	0.09	0.39	3.21	15.76	0.11	3.00	2.59	0.12	1.50	0.11	72.40	0.16	0.57
3949	0.09	0.39	3.20	15.63	0.11	3.08	2.58	0.12	1.49	0.10	72.45	0.18	0.57
3973	0.10	0.40	3.20	15.60	0.11	3.13	2.59	0.13	1.51	0.11	72.38	0.17	0.58
3997	0.09	0.36	3.18	14.45	0.11	3.20	2.62	0.12	1.58	0.11	73.41	0.18	0.59
4117	0.10	0.37	3.15	13.73	0.12	3.43	2.63	0.11	1.65	0.11	73.82	0.19	0.58

10

20

30

40

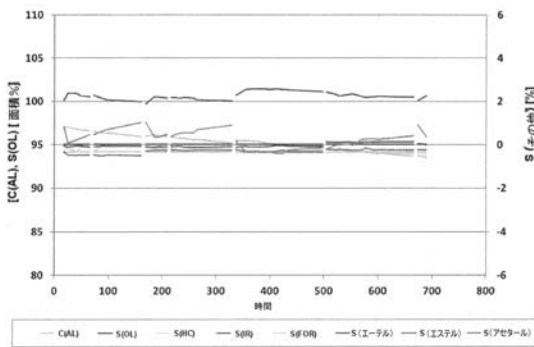
50

【 0 0 7 9 】

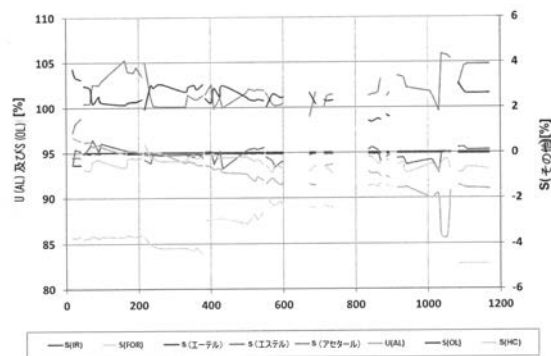
論 議

実施例によれば、本発明に係るクロムを含まない触媒は、オキソアルデヒドの水素化に適していることが実証された。

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	
(72)発明者 フロリアン クラソヴォスキ ドイツ連邦共和国 4 5 7 2 1	ハルターン アム ゼー	ウィーラントストラーセ 1 4
(72)発明者 ロバート フランク ドイツ連邦共和国 4 5 7 7 2	マール	ウェルディンガーストラーセ 3
(72)発明者 マルク ベッケル ドイツ連邦共和国 4 4 3 5 9	ドルトムント	ウォダグストラーセ 1 7
(72)発明者 トーマス クヴァント ドイツ連邦共和国 4 5 7 7 2	マール	ホックフェルトストラーセ 3 8
(72)発明者 フランク ゲイレン ドイツ連邦共和国 4 5 7 2 1	ハルターン アム ゼー	ヴェゼラーストラーセ 5 5 エー
Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BB02A BB02B BC31A BC31B BC68A BC68B CB02 CB70 DA05 EA01Y EA02Y EB18Y EC03X EC03Y EC07X EC07Y FA02 FB14 FB20 FB30 FB44 FC07 FC08 4H006 AA02 AC41 BA05 BA21 BA55 BC10 BC11 BC14 BC31 BE20 FE11 4H039 CA60 CB20		

## 【 外国語明細書 】

201300372(A+B)

1

**Chromium-free hydrogenation of hydroformylation mixtures**

5 The invention relates to a process for the preparation of alcohols by hydrogenation of aldehydes, in which a use mixture comprising at least one aldehyde and at least one accompanying component is brought into contact, in the presence of hydrogen, with a heterogeneous catalyst, giving a product mixture which comprises at least the alcohol corresponding to the hydrogenated aldehyde, and at least one by-product, where the catalyst comprises a support material, and nickel and copper are applied thereto.

10 Furthermore, the invention relates to the preparation of the associated catalyst and its use in the process.

The elimination of hydrogen (dehydrogenation) from an alcohol gives an aldehyde. Conversely, alcohols can be prepared from aldehydes by hydrogenation (addition of hydrogen).

15 Hydrogenation in general is a reaction carried out very frequently in industrial technology. But also specifically the hydrogenation of aldehydes is practised on an industrial scale, namely in the production of so-called oxo alcohols.

Oxo alcohols are alcohols which are produced in the course of hydroformylation (oxo reaction). During the hydroformylation, an olefin (alkene) is reacted with a synthesis gas (this is a mixture of carbon monoxide and hydrogen) to give an aldehyde. Subsequent hydrogenation gives the actual oxo alcohol. Oxo alcohols serve as intermediates for producing surfactants and/or plasticizers for plastic. Worldwide, several million tons of oxo alcohols are produced every year.

20 Since the hydrogenation of the aldehydes obtained by the hydroformylation is a necessary step in the production of oxo alcohols, the present invention deals with a process that is of relevance on an industrial scale.

In industrial practice, oxo aldehydes are generally hydrogenated in the liquid phase on heterogeneous fixed-bed catalysts. On account of the large throughput amounts, the catalyst is attributed the decisive importance for the process since it determines the reaction rate and also the selectivity of the hydrogenation. The selection of a suitable catalyst is not trivial since the aldehydes to be hydrogenated never occur in pure form, but as a mixture of structural isomeric aldehydes which is always accompanied by a large number of troublesome accompanying components which firstly bring about secondary reactions undesired in the hydrogenation and secondly damage the hydrogenation catalyst. Since the composition of the use mixture comprising the aldehydes to be hydrogenated is determined by the upstream hydroformylation, the hydrogenation catalyst has to be precisely adapted to the particular hydroformylation.



201300372(A+B)

2

For the hydrogenation of oxo aldehydes, catalysts that have proven useful are those which comprise a support material on which copper, chromium and nickel are applied as active components.

A corresponding catalyst is disclosed in DE19842370A1. It comprises copper and nickel, in each case in a concentration range from 0.3 to 15% by weight and chromium in a weight fraction of from  
5 0.05% by weight to 3.5% by weight. The support material used is porous silicon dioxide or aluminium oxide.

EP1219584B1 reveals that such a catalyst also manages with the accompanying component water, which is to be expected in particular during the co-catalysed hydroformylation. Water is critical since it can have a lasting negative influence on the surface structure of the catalyst by, for example,  
10 reducing the specific surface area. For this reason, the aldehyde mixtures originating from the cobalt-catalysed hydroformylation are particularly demanding to hydrogenate.

A further development of this Ni/Cu/Cr catalyst consists in adding barium to the support material (EP2180947B1).

WO2009/146988A1 deals with the two-stage hydrogenation of oxo alcohols over two different  
15 Ni/Cu/Cr catalysts.

Although the nickel/copper/chromium catalysts have proven useful in the industrially practised hydrogenation of oxo aldehydes, there is still the need for an alternative. The reason for this is the chromium present.

According to Annex XIV of the REACH regulation, chromium-containing substances such as the  
20 catalysts described above may only be used in the European Union after authorization by the Commission. The granting of authorization is associated with great complexity and high costs; moreover, granting of authorization cannot be expected a priori. Moreover, the application procedure has to be repeated every five years.

The reason for these strict conditions is the undisputed carcinogenicity of the chromium(IV)  
25 compounds present in the catalyst. These are firstly relevant when hydrogenation catalyst has to be disposed of following deactivation and, secondly, when it is newly produced by impregnation with alkali metal chromates or alkali metal dichromates.

For health and cost reasons there is therefore a great need for a chromium-free alternative to the hydrogenation of oxo aldehydes.

30 Chromium-free hydrogenation catalysts are disclosed in EP1749572A1. The support material used is porous aluminium oxide and the hydrogenation-active components are nickel or cobalt. The examples reveal that an Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or a Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system is suitable for the hydrogenation of oxo aldehydes; the properties and productivity of these systems, however, has not been investigated.

201300372(A+B)

3

The disadvantage of the cobalt catalysts shown in EP1749572A1 consists in the fact that they in any case have to be reduced at relatively high temperatures of 350°C to 450°C. This usually does not take place in-situ in the reactor since the reactors for the aldehyde hydrogenation are designed only for a temperature of up to about 200°C. Consequently, the cobalt catalysts have to be reduced ex situ and then be incorporated into the hydrogenation reactor under a protective atmosphere. This is very complex. Moreover, cobalt is a comparatively expensive material.

For the nickel catalysts, approx. 200°C could just suffice for an in situ reaction. However, EP1749572A1 mentions that the Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system favours the further reaction and the reaction must therefore be ended very quickly. That is not always easy to accomplish in industrial use.

- 10 The chromium-free hydrogenation catalysts shown in EP1749572A1 have overall so many disadvantages that they are not real alternatives to the classic Ni/Cu/Cr systems.

DE3737277C2 discloses a chromium-free catalyst for the hydrogenation of aldehydes which is based on copper/zinc oxides. Potassium, nickel and/or cobalt and additionally an alkali metal are present as further hydrogenation-active metals. This system is a so-called uniform-composition catalyst which consists exclusively of the hydrogenation-active materials. Such uniform-composition catalysts are very expensive to produce and are therefore too costly for industrial use.

After all of this, it has hitherto not been possible to find a chromium-free catalyst which is suitable for the hydrogenation of hydroformylation mixtures on an industrial scale and which can be produced easily.

- 20 The object of the invention therefore consists in indicating such a catalyst. In particular, the same catalyst should be suitable for hydrogenating aldehyde mixtures with different chain lengths, in particular those which originate from different hydroformylations and can also comprise substances with C=C double bonds.

Surprisingly, this object was achieved by omitting the chromium during the preparation of a classic Cu/Ni/Cr system, such that a catalyst is obtained on whose support material only copper and nickel occur as hydrogenation-active components, but not chromium.

This finding is surprising since in the past it has always been assumed that chromium is a necessary component for such hydrogenation tasks. In fact, long-term experiments demonstrate that although a small chromium content of 0.05% by weight to 3.5% by weight offers definite advantages in the start-up range, over the long term the performance of chromium-free and chromium-containing Cu/Ni systems is approximately the same. For this reason, there are no longer any concerns against using chromium-free Cu/Ni systems in the hydrogenation of hydroformylation mixtures.

Consequently, the invention provides a process for the preparation of alcohols by hydrogenation of aldehydes, in which a use mixture comprising at least one aldehyde, and at least one accompanying component is brought into contact, in the presence of hydrogen, with a heterogeneous catalyst,

201300372(A+B)

4

giving a product mixture which comprises at least the alcohol corresponding to the hydrogenated aldehyde, and at least one by-product, where the catalyst comprises a support material, and nickel and copper applied thereto, where the catalyst in activated form has the following composition adding up to 100% by weight:

- 5 support material: from 85% by weight to 95% by weight,  
preferably from 88% by weight to 92% by weight;
- copper: from 5.3% by weight to 8.4% by weight,  
preferably from 6.5% by weight to 7.0% by weight;
- nickel: from 2.2% by weight to 3.9% by weight,  
10 preferably from 2.8% by weight to 3.3% by weight;
- chromium: less than 50 ppm by weight, preferably less than 5 ppm by weight;
- others: less than 1% by weight.

Such a catalyst can be referred to as chromium-free. In this connection, "free from chromium" means that no chromium was actively used during the preparation of the catalyst, in particular that the  
15 support material has not been impregnated with chromium-containing substances. As chromium-containing substances, compounds comprising Cr-III and Cr-VI are especially noteworthy.

On account of the analysis possibilities nowadays, it cannot be excluded that traces of chromium will be detected in the catalyst according to the invention. These could originate, for example, from the steel of the apparatuses with which the catalyst comes into contact during its preparation, its storage,  
20 its transportation, its incorporation or its use. However, this is not desired chromium content.

Insofar as freedom from chromium according to the invention should be defined with a numerical value, then a catalyst which, based on its total weight, comprises less than 50 ppm by weight of chromium is considered to be "chromium-free" in the context of this invention. Preferably, the catalyst even comprises less than 5 ppm by weight of chromium. The measurement unit ppm is understood  
25 here as  $10^{-6}$ . The stated limiting values for chromium refer in particular to the total content of substances which comprise Cr-III and Cr-VI.

Compared to the catalyst known from DE19842370A1, which comprises at least 0.05% by weight (corresponding to 500 ppm) of chromium, the chromium content of a catalyst according to the invention is one to two orders of magnitude less.

30 By dispensing with an impregnation of the support material with alkali metal chromates or alkali metal dichromates during the preparation of the catalyst, it is possible to ensure the required freedom from chromium.

Suitable support materials are in principle those substances which exhibit inert behaviour (i.e. do not co-react) in the hydrogenation and are capable of supporting the catalytically active substances

201300372(A+B)

5

nickel and copper. Differently to a uniform-composition catalyst, the support catalyst described here consequently comprises the inert support material on which the active material is applied. Suitable support materials are commercially available and can be coated with the active materials on an industrial scale with the help of proven technology.

- 5 The support material is preferably aluminium oxide or silicon dioxide, or it is a mixture of aluminium oxide and silicon dioxide (silica/alumina).

The support material should be porous. The specific pore volume of the support material should be between 0.5 ml/g and 0.9 ml/g. The value of the specific pore volume is determined by the cyclohexane immersion method. For this, a sample of the support material is placed into a vessel and the vessel is evacuated. The sample in the air-free vessel is weighed. Then, the vessel is flooded with an amount of cyclohexane, measured volumetrically beforehand, such that the sample is impregnated in it. The cyclohexane is allowed to penetrate into the sample. Then, the cyclohexane is shaken off and the amount shaken off is measured volumetrically. The difference compared to the amount of cyclohexane poured in corresponds to the amount that has penetrated into the pores, i.e. the pore volume. This pore volume is then related to the weight of the sample. This gives the specific pore volume of the support.

The specific surface area of the support material (BET surface area) should be between 240 m<sup>2</sup>/g to 280 m<sup>2</sup>/g. The specific surface area is determined by ISO method 9277.

- 20 The hydrogenation should be carried out at a pressure between 15\*10<sup>5</sup> Pa and 25\*10<sup>5</sup> Pa and at a temperature between 140°C and 180°C, pressure and temperature being selected such that use mixture and product mixture are present in a liquid phase. This increases the process intensity.

The hydrogen should be present in the hydrogenation in a superstoichiometric amount in order to permit complete hydrogenation. However, the concentration of the hydrogen should be selected such that at least some of the hydrogen is present dissolved in the liquid phase. As a result, the flow dynamic is not so greatly adversely affected by gas bubbles.

According to the invention, oxo aldehydes are hydrogenated to the corresponding alcohols. Consequently, the use mixture originates from a hydroformylation and as such has a plurality of aldehydes with the same number n of carbon atoms, and corresponding alcohols and high boilers, where n is a natural number between three and eighteen.

- 30 Preferably, the use mixture has one of the following specifications A to E, with the specified compositions in each case adding up to 100% by weight:

Specification A:

total fraction of the aldehydes having five carbon atoms: 80% by weight to 100% by weight;

total fraction of the alcohols having five carbon atoms: 0% by weight to 1% by weight;

201300372(A+B)

6

total fraction of other hydrocarbons: 2% by weight to 20% by weight.

Specification B:

total fraction of the aldehydes having nine carbon atoms: 25% by weight to 75% by weight;

total fraction of the alcohols having nine carbon atoms: 10% by weight to 55% by weight;

5 total fraction of acetals: 0.5% by weight to 5.5% by weight;

total fraction of further hydrocarbons: 0% by weight to 40% by weight;

water: 0% by weight to 3% by weight.

Specification C:

total fraction of the aldehydes having nine carbon atoms: 15% by weight to 65% by weight;

10 total fraction of the alcohols having nine carbon atoms: 20% by weight to 65% by weight;

total fraction of acetals: 0.5% by weight to 5.5% by weight;

total fraction of further hydrocarbons: 0% by weight to 40% by weight;

water: 0% by weight to 1% by weight.

Specification D:

15 total fraction of the aldehydes having ten carbon atoms: 50% by weight to 100% by weight;

total fraction of the alcohols having ten carbon atoms: 0% by weight to 40% by weight;

total fraction of further hydrocarbons: 0% by weight to 5% by weight;

fraction of water: 0.5% by weight to 5% by weight.

Specification E:

20 total fraction of the aldehydes having thirteen carbon atoms: 60% by weight to 85% by weight;

total fraction of the alcohols having thirteen carbon atoms: 1% by weight to 20% by weight;

total fraction of further hydrocarbons: 10% by weight to 40% by weight;

fraction of water: 0.1% by weight to 1% by weight.

25 A particular advantage of the found catalyst consists in the fact that it is also suitable for mixed hydrogenation, i.e. can process a use mixture which is composed of two or more different

201300372(A+B)

7

hydroformylation discharges. Thus, at sites where at least two hydroformylations are operated in parallel, it is possible to combine the hydroformylation mixtures of both oxo plants and to hydrogenate them in a hydrogenation process over the catalyst found here. This saves capital costs for the hydrogenation plant. If the first oxo plant produces for example aldehydes having  $n$  carbon atoms and the second oxo plant produces aldehydes having  $m$  carbon atoms, then the combined use mixture for the hydrogenation comprises a plurality of aldehydes with the same number  $n$  of carbon atoms and a plurality of aldehydes with the same number  $m$  of carbon atoms, and also in each corresponding alcohols and high boilers, where  $n$  and  $m$  are different natural numbers between three and eighteen. The hydrogenation of such a use mixture originating from at least two different hydroformylations is particularly preferred.

The chromium-free catalyst used according to the invention is prepared as follows:

- a) provision of a support material;
- b) impregnation of the support material with a chromium-free solution of copper(II) hydroxide carbonate, nickel hydroxycarbonate paste, ammonium carbonate, ammonia and water;
- 15 c) drying of the impregnated support material in the stream of air at temperatures below 100°C;
- d) calcinations of the dried, impregnated support material in the stream of air at temperatures below 450°C;
- e) activation of the calcined, dried, impregnated support material by reduction with hydrogen to give the active catalyst, where the activation takes place in situ or ex situ.
- 20

Such a preparation process is likewise part of the invention since the catalyst used according to the invention attains its freedom from chromium by virtue of this procedure, more precisely by virtue of the chromium-free impregnation.

The use of a catalyst prepared in this way in a process for the hydrogenation of aldehydes is thus likewise provided by the invention.

The invention will now be explained in more detail by reference to examples.

#### Example 0

A moulded porous aluminium oxide support (extrudates with a diameter of about 1.2 mm, a BET surface area of about 260 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of about 0.7 ml/g) is impregnated with an ammoniacal aqueous solution containing nickel and copper compounds. The aqueous impregnation solution is obtained from copper(II) hydroxide carbonate, nickel hydroxycarbonate paste, ammonium carbonate, aqueous ammonia solution and water. The impregnation can take place by various

201300372(A+B)

8

customary methods, e.g. spray impregnation, vacuum impregnation or steeping at atmospheric pressure. The impregnation can take place such that the amount of solution is chosen such that the pores are filled partly or completely with impregnation solution or the support is impregnated in an excess of solution. After the impregnation, the material is dried in the stream of air (at temperatures

5 below 100°C). The dried precursor is then calcined in the stream of air (at temperatures of 450°C). Afterwards, nickel and copper are present in oxidic form in the aluminium oxide matrix. After the calcination, the catalyst precursor comprises 6.5 -7.0% copper, 2.8 - 3.3% nickel. The catalyst precursor is only converted to the actual catalytically active form after activation in the reactor, e.g. by a reduction of the oxidic nickel and copper compounds with hydrogen.

10

**Example 1**

A reaction discharge from the cobalt-catalysed hydroformylation of dibutene was hydrogenated continuously in a circulation apparatus at 180°C and 25 bar absolute over 150 g of catalyst in the liquid phase. 0.90 l of starting material were pushed through per hour for a circulation of 24 l/h. The

15 amount of off-gas was 5 l/h (STP). A chromium-free Ni/Cu catalyst on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support material prepared according to Example 0 was used. The composition of the use material used is shown in Table 1.

201300372(A+B)

9

**Table 1:** Composition of the use mixture comprising C9 aldehydes

Component	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	Ethers <sup>[f]</sup>	Esters <sup>[g]</sup>	Acetals <sup>[h]</sup>	Water	Remainder
Content [% by mass]	5.5	0.1	69.2	0.3	21.7	0.0	0.8	1.6	0.7	0.0

[a] HC: Hydrocarbon; [b] Interim run; [c]: C<sub>9</sub>-aldehydes; [d]: C<sub>9</sub>-formates; [e]: C<sub>9</sub>-alcohols; [f]: C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>-ethers; [g]: C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>-esters; [h]: C<sub>9</sub>-C<sub>9</sub>-acetals

The composition of the product mixture is shown in Table 2.

5 **Table 2:** Composition of the product mixture according to Example 1 (data in % by mass)

t [h]	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	Ethers <sup>[f]</sup>	Esters <sup>[g]</sup>	Acetals <sup>[h]</sup>	Remainder
18	5.3	0.1	2.0	0.0	89.5	0.0	0.7	2.3	0.0
25	5.3	0.1	2.1	0.0	90.0	0.0	0.6	1.8	0.1
42	5.2	0.1	2.2	0.0	89.8	0.0	0.6	1.9	0.1
49	5.3	0.1	2.3	0.0	89.6	0.0	0.6	1.9	0.1
66	5.3	0.1	2.3	0.0	89.4	0.0	0.6	2.0	0.1
73	5.2	0.1	2.4	0.0	89.5	0.0	0.6	2.0	0.1
89	5.4	0.1	2.6	0.0	89.1	0.0	0.6	2.1	0.1
97	5.4	0.1	2.5	0.0	89.0	0.0	0.6	2.2	0.1
162	5.4	0.1	2.8	0.0	88.6	0.0	0.6	2.4	0.1
169	5.4	0.1	2.8	0.0	88.6	0.0	0.6	2.3	0.1
186	5.4	0.1	2.7	0.0	89.3	0.0	0.6	1.9	0.1
193	5.4	0.1	2.8	0.0	89.1	0.0	0.6	1.9	0.1
210	5.4	0.1	2.8	0.0	89.0	0.0	0.6	2.0	0.1
217	5.4	0.1	2.9	0.0	89.0	0.0	0.6	1.9	0.1
234	5.3	0.1	3.0	0.0	88.8	0.0	0.6	2.0	0.1
241	5.3	0.1	3.0	0.0	88.9	0.0	0.6	2.0	0.1
258	5.4	0.1	3.1	0.0	88.7	0.0	0.6	2.0	0.1
265	5.4	0.1	3.0	0.0	88.6	0.0	0.6	2.1	0.1
330	5.4	0.1	3.3	0.0	88.3	0.0	0.6	2.2	0.0
337	5.4	0.1	3.2	0.0	88.9	0.0	0.6	1.8	0.0
354	5.3	0.1	3.2	0.0	89.3	0.0	0.6	1.5	0.0
361	5.3	0.1	3.2	0.0	89.3	0.0	0.6	1.4	0.0
378	5.3	0.1	3.2	0.0	89.3	0.0	0.6	1.5	0.0
385	5.3	0.1	3.3	0.0	89.2	0.0	0.6	1.4	0.0
402	5.3	0.1	3.4	0.0	89.1	0.0	0.6	1.5	0.0
409	5.3	0.1	3.5	0.0	89.1	0.0	0.6	1.4	0.0
426	5.3	0.1	3.6	0.0	88.9	0.0	0.6	1.4	0.0



201300372(A+B)

10

433	5.3	0.1	3.5	0.0	88.9	0.0	0.6	1.5	0.0
498	5.4	0.1	3.9	0.0	88.5	0.0	0.6	1.6	0.0
505	5.4	0.1	3.8	0.0	88.6	0.0	0.6	1.5	0.0
522	5.4	0.1	3.9	0.0	88.3	0.0	0.6	1.6	0.1
529	5.6	0.1	3.9	0.0	88.2	0.0	0.6	1.6	0.0
546	5.4	0.1	4.0	0.0	88.2	0.0	0.6	1.6	0.0
553	5.4	0.1	4.0	0.0	88.2	0.0	0.6	1.6	0.0
570	5.4	0.1	4.1	0.0	88.0	0.0	0.6	1.8	0.0
577	5.5	0.1	4.1	0.0	87.8	0.0	0.6	1.8	0.0
594	5.4	0.1	4.2	0.0	87.9	0.0	0.6	1.8	0.0
601	5.4	0.1	4.2	0.0	87.8	0.0	0.6	1.8	0.0
666	5.4	0.1	4.4	0.0	87.6	0.0	0.6	1.9	0.0
673	5.4	0.1	4.4	0.0	87.3	0.0	0.6	2.2	0.0
690	5.3	0.0	4.5	0.0	87.6	0.0	0.6	1.9	0.0
697	5.4	0.0	4.5	0.0	87.5	0.0	0.6	1.9	0.1
714	5.3	0.0	4.6	0.0	87.5	0.0	0.6	1.9	0.0

[a] HC: hydrocarbons; [b]: Intermediate run; [c]: C<sub>9</sub>-aldehydes; [d]: C<sub>9</sub>-formates; [e]: C<sub>9</sub>-alcohols; [f]: C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>-ethers; [g]: C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>-esters; [h]: C<sub>9</sub>-C<sub>9</sub>-acetals

An associated conversion selectivity diagram is shown in Figure 1.

## 5 Example 2

The same use mixture and the same apparatus as in Example 1 were used. A chromium-free catalyst according to the invention was used.

The composition of the resulting product mixture is shown in Table 3.

Table 3: Composition of the production mixture according to Example 2

t [h]	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	Ethers <sup>[f]</sup>	Esters <sup>[g]</sup>	Acetals <sup>[h]</sup>	remainder
18	5.8	0.0	2.2	0.5	89.1	0.0	0.2	1.8	0.3
25	5.8	0.0	2.4	0.4	88.4	0.0	0.7	2.0	0.2
41	5.8	0.0	2.5	0.5	88.1	0.0	0.6	2.2	0.3
49	6.2	0.0	2.6	0.6	87.5	0.0	0.5	2.3	0.3
66	6.2	0.0	2.6	0.6	87.3	0.0	0.7	2.3	0.3
73	6.5	0.0	2.9	0.7	85.9	0.0	0.9	2.8	0.2
90	6.5	0.0	2.8	0.6	86.6	0.0	0.5	2.8	0.1
97	6.5	0.0	3.0	0.7	86.0	0.0	0.8	2.9	0.2
162	6.3	0.0	3.5	0.7	85.3	0.0	0.6	3.5	0.1

201300372(A+B)

11

169	6.5	0.0	3.3	0.7	85.6	0.0	0.6	3.2	0.1
186	6.6	0.0	3.3	0.7	85.7	0.0	0.5	3.2	0.1
193	6.5	0.0	3.3	0.7	85.7	0.0	0.5	3.3	0.0
210	6.6	0.0	3.4	0.7	85.7	0.0	0.5	3.0	0.0
217	6.3	0.0	3.5	0.7	85.4	0.0	0.5	3.6	0.0
234	5.8	0.0	3.4	0.5	87.3	0.0	0.4	2.6	0.0
241	5.8	0.0	3.4	0.5	87.1	0.0	0.6	2.3	0.2
260	5.7	0.0	3.4	0.4	87.3	0.0	0.6	2.3	0.2
330	5.8	0.0	4.2	0.5	85.9	0.0	0.6	2.3	0.7
337	5.8	0.0	4.1	0.4	86.4	0.0	0.6	2.6	0.0
354	5.9	0.0	4.2	0.4	86.4	0.0	0.5	2.5	0.0
361	5.8	0.0	4.4	0.5	86.0	0.0	0.7	2.5	0.2
378	5.9	0.0	4.4	0.3	86.3	0.0	0.5	2.6	0.0
385	6.0	0.0	4.4	0.3	86.2	0.0	0.5	2.6	0.0
402	6.0	0.0	4.5	0.3	85.7	0.0	0.5	2.8	0.0
409	6.0	0.0	4.7	0.4	86.5	0.0	0.2	2.1	0.0
426	5.9	0.0	4.7	0.4	86.1	0.0	0.6	2.5	0.0
433	5.9	0.0	5.0	0.4	86.5	0.0	0.0	2.2	0.0
498	5.9	0.0	5.1	0.3	85.6	0.0	0.5	2.6	0.0
505	5.9	0.0	5.3	0.3	85.3	0.0	0.6	2.7	0.0
522	5.8	0.0	5.6	0.5	84.8	0.0	0.6	2.6	0.0
529	5.9	0.0	5.3	0.4	85.2	0.0	0.6	2.7	0.0
546	5.7	0.0	5.6	0.6	84.8	0.0	0.6	2.6	0.0
553	5.7	0.0	5.8	0.6	84.5	0.0	0.5	2.8	0.0
570	5.5	0.0	5.4	0.3	85.8	0.0	0.4	2.5	0.0
577	5.7	0.0	5.6	0.3	85.6	0.0	0.3	2.4	0.0
593	5.7	0.0	5.9	0.4	85.1	0.0	0.4	2.4	0.0
601	5.7	0.0	5.7	0.3	85.4	0.0	0.4	2.5	0.1
673	5.6	0.0	5.9	0.3	85.5	0.0	0.6	2.1	0.1
690	5.7	0.0	6.0	0.3	84.6	0.0	0.6	2.8	0.0
714	5.7	0.0	4.5	0.3	86.3	0.0	0.6	2.4	0.1
721	5.6	0.0	4.4	0.2	86.4	0.0	0.6	2.7	0.0
738	5.5	0.0	4.4	0.2	86.5	0.0	0.7	2.7	0.0
837	5.7	0.0	4.9	0.2	86.1	0.0	0.3	2.4	0.4
845	5.7	0.0	5.0	0.3	85.9	0.0	0.4	2.4	0.4
862	5.5	0.0	5.0	0.2	86.1	0.0	0.3	2.4	0.4
869	5.5	0.0	5.2	0.3	85.8	0.0	0.0	2.8	0.3
886	5.6	0.0	5.2	0.3	86.1	0.0	0.1	2.3	0.4
893	5.6	0.0	5.4	0.2	85.9	0.0	0.2	2.4	0.4

201300372(A+B)

12

908	5.6	0.0	5.4	0.2	85.9	0.0	0.2	2.4	0.4
916	5.6	0.0	5.6	0.3	84.9	0.0	0.4	2.7	0.3
933	5.7	0.0	5.6	0.3	85.0	0.0	0.4	2.7	0.3
941	5.4	0.0	5.6	0.2	85.8	0.0	0.2	2.4	0.3
1006	5.6	0.0	6.3	0.0	85.1	0.0	0.3	2.3	0.3
1013	5.7	0.0	6.3	0.0	85.2	0.0	0.3	2.2	0.3
1030	5.4	0.0	6.1	0.0	86.6	0.0	0.0	1.8	0.0
1037	5.7	0.0	8.9	0.0	81.8	0.0	0.5	3.1	0.0
1054	5.8	0.0	9.0	0.0	81.6	0.0	0.5	3.1	0.0
1063	5.5	0.0	5.8	0.0	85.0	0.0	0.5	3.2	0.0
1077	5.5	0.0	5.8	0.0	85.0	0.0	0.5	3.1	0.0
1085	5.6	0.0	5.9	0.0	84.9	0.0	0.5	3.1	0.0
1100	5.6	0.0	6.0	0.0	84.2	0.0	0.5	3.6	0.0
1109	5.7	0.0	6.1	0.0	84.0	0.0	0.4	3.7	0.1
1170	5.7	0.0	6.2	0.0	84.0	0.0	0.4	3.7	0.1

Figure 2 shows a corresponding conversion-selectivity diagram

### Example 3

- 5 A reaction discharge from the rhodium-catalysed hydroformylation of dibutene was continuously hydrogenated in a circulation apparatus at 180°C and 25 bar absolute over 150 g of catalyst in the liquid phase. Per hour, 0.1 l of starting material were pushed through for a circulation of 20 l/h. The amount of off-gas was 0.5 l/h (STP). A chromium-free Ni/Cu catalyst on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support material produced according to Example 0 was used. The composition of the use mixture used is shown in
- 10 Table 4.

Table 4: Composition of the use mixture comprising C9-aldehydes

Component	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	Ethers <sup>[f]</sup>	Esters <sup>[g]</sup>	Acetals <sup>[h]</sup>	Water	Remainder
content [% by mass]	6.5	0.1	90.3	0.6	2.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0

[a] HC: hydrocarbons; [b]: Intermediate run; [c]: C<sub>9</sub>-aldehydes; [d]: C<sub>9</sub>-formates; [e]: C<sub>9</sub>-alcohols; [f]: C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>-ethers; [g]: C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>-esters; [h]: C<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>-acetals.

15

The course over time of the composition of the product mixture is shown in Tabelle 5:

201300372(A+B)

13

Table 5: Course over time of the composition of the product mixture

t [h]	HC <sup>[a]</sup>	IR <sup>[b]</sup>	AL <sup>[c]</sup>	FOR <sup>[d]</sup>	OL <sup>[e]</sup>	Ethers <sup>[f]</sup>	Esters <sup>[a]</sup>	Acetals <sup>[r]</sup>	Water	Remainder
0	6.4	0.1	59.1	0.0	32.9	0.5	0.7	0.2	0.0	0.1
1	6.3	0.1	0.9	0.0	91.8	0.3	0.4	0.2	0.0	0.1
2	6.4	0.1	0.0	0.0	92.4	0.3	0.4	0.2	0.0	0.1
3	6.4	0.1	0.1	0.0	92.4	0.4	0.4	0.1	0.0	0.1
5	6.3	0.1	0.1	0.0	92.3	0.4	0.7	0.0	0.0	0.1
22	6.4	0.1	0.0	0.0	92.4	0.5	0.5	0.0	0.0	0.1
46	6.4	0.0	0.0	0.0	92.5	0.6	0.4	0.0	0.0	0.0
70	6.4	0.0	0.0	0.0	91.9	1.3	0.4	0.0	0.0	0.0
142	6.4	0.2	0.0	0.1	91.0	1.9	0.3	0.0	0.0	0.0
166	6.4	0.0	0.0	0.0	91.3	2.0	0.3	0.0	0.0	0.0
190	6.4	0.3	0.0	0.1	90.4	2.4	0.3	0.0	0.0	0.0
214	6.4	0.0	0.0	0.0	91.0	2.2	0.3	0.0	0.0	0.0
238	6.4	0.0	0.0	0.0	90.9	2.3	0.3	0.0	0.0	0.0
310	6.3	0.1	0.0	0.0	90.7	2.6	0.3	0.0	0.0	0.0
335	6.2	0.1	0.0	0.0	90.8	2.7	0.2	0.0	0.0	0.0
358	6.2	0.1	0.0	0.0	90.7	2.8	0.2	0.0	0.0	0.0
382	6.2	0.0	0.0	0.0	90.7	2.8	0.2	0.0	0.0	0.0
406	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0
478	6.1	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
502	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
526	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
550	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
575	6.1	0.1	0.0	0.0	90.6	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
646	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
670	6.2	0.1	0.0	0.0	90.8	2.8	0.1	0.0	0.0	0.0
694	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
718	6.2	0.1	0.0	0.0	90.5	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
743	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	3.0	0.2	0.0	0.0	0.0
814	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0
838	6.2	0.1	0.0	0.0	90.6	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0
863	6.2	0.1	0.0	0.0	90.7	2.9	0.2	0.0	0.0	0.0
982	6.3	0.1	0.0	0.0	90.7	2.8	0.1	0.0	0.0	0.0
1009	6.4	0.1	0.0	0.0	92.3	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0
1054	6.2	0.1	0.0	0.0	90.9	2.7	0.1	0.0	0.0	0.0

201300372(A+B)

14

**Example 4**

Pure 1-nonanal was hydrogenated continuously in a trickle-bed apparatus at a temperature of 180°C and a pressure of  $25 \times 10^5$  Pa absolute over 3 g of catalyst in the liquid phase. Per hour, 0.12 l of starting material were pushed through. The amount of off-gas was 20 l/h (STP). A chromium-free Ni/Cu catalyst on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support material prepared according to Example 0 was used. However, the catalyst was used as powder in order to counteract mass transfer problems. Scaleability to industrial pellets, however, was further given. The course over time of the composition of the product mixture is shown in Table 6:

Table 6: Course over time of the composition of the product mixture according to Example 4

t [h]	HC	AL	FOR	OL	Ethers	Acid	Mono-hydrogenated enal	Esters	Enal	Hydrogenated enal	Acetals	HB
18	0.21	0.09	0.05	85.73	0.49	0.12	0.01	2.29	0.27	4.86	0.06	5.08
42	0.18	0.05	0.04	86.75	0.27	0.10	0.01	2.42	0.19	4.59	0.07	4.60
66	0.16	0.04	0.04	85.39	0.36	0.11	0.00	2.83	0.18	5.19	0.09	4.68
144	0.26	0.03	0.04	83.86	0.89	0.08	0.00	3.13	0.36	4.97	0.16	4.97
162	0.24	0.10	0.04	84.55	0.85	0.05	0.00	3.05	0.30	4.69	0.15	4.91
186	0.20	0.05	0.04	83.42	0.78	0.03	0.00	3.56	0.27	5.23	0.13	4.98
210	0.20	0.05	0.04	82.93	0.78	0.03	0.00	3.88	0.29	5.49	0.15	4.70
234	0.19	0.04	0.04	82.52	0.85	0.03	0.00	3.94	0.27	5.44	0.17	5.14
306	0.19	0.04	0.04	82.85	0.78	0.02	0.00	3.93	0.24	5.32	0.17	5.07
330	0.18	0.04	0.00	83.41	0.80	0.03	0.00	4.02	0.23	5.40	0.18	4.29
354	0.17	0.04	0.00	82.53	0.81	0.02	0.00	4.16	0.21	5.56	0.18	4.96

10

t: time, HC: other hydrocarbons, AL: aldehydes, FOR: formates, OL: alcohol, HB: high boilers

**Example 5 (not according to the invention)**

The experiment described in Example 4 was carried out analogously with the same starting material and under the same conditions. However, a chromium-containing catalyst was used as was also used for the experiments described in DE19842370A1. The course over time of the composition of the product mixture is shown in Table 7:

15

201300372(A+B)

15

Table 7: Course over time of the composition of the product mixture according to Example 5

t [h]	HC	AL	FOR	OL	Ethers	Acid	Mono-hydrogenated enal	Esters	Enal	Hydrogenated enal	Acetals	HB
18.0	0.16	0.39	0.04	83.39	0.41	0.03	0.00	2.49	0.36	4.89	0.08	6.86
42.0	0.16	0.07	0.03	84.82	0.39	0.02	0.01	2.41	0.23	4.09	0.26	6.71
66.0	0.15	0.05	0.03	84.77	0.45	0.02	0.01	2.52	0.20	4.53	0.14	6.16
138.0	0.29	0.71	0.04	83.45	0.70	0.16	0.00	2.62	0.51	4.05	0.19	6.22
144.0	0.20	0.02	0.03	84.28	0.77	0.05	0.00	2.64	0.28	4.10	0.11	6.57
162.0	0.21	0.05	0.03	84.85	0.72	0.02	0.00	2.60	0.27	4.07	0.12	6.07
186.0	0.18	0.05	0.03	83.48	0.69	0.03	0.00	3.09	0.25	4.67	0.16	5.98
210.0	0.17	0.04	0.03	83.14	0.69	0.02	0.00	3.37	0.23	4.79	0.17	5.88
234.0	0.17	0.04	0.04	84.37	0.68	0.02	0.00	3.17	0.21	4.37	0.15	5.43
306.0	0.19	0.04	0.00	83.27	0.71	0.02	0.00	3.54	0.07	4.71	0.18	5.76
330.0	0.18	0.03	0.00	82.68	0.73	0.02	0.00	3.81	0.08	5.06	0.19	5.69
354.0	0.18	0.04	0.00	83.00	0.72	0.02	0.00	3.67	0.07	4.91	0.19	5.64

t: time, HC: other hydrocarbons, AL: aldehydes, FOR: formates, OL: alcohol, HB: high boilers

#### 5 Example 6

A reaction discharge from the cobalt-catalysed hydroformylation of butene was continuously hydrogenated in a trickle-bed apparatus at 120°C and 25 bar absolute over 3 g of catalyst in the liquid phase. Per hour, 0.12 l of starting material were used. The amount of off-gas was 20 l/h (STP).

A chromium-free Ni/Cu catalyst on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support material produced according to Example 0 was used. However, the catalyst was used as powder in order to counteract mass transfer problems. Scaleability to technical pellets, however, was further given. The course over time of the composition of the product mixture is shown in Table 8; the composition of the starting material mixture corresponds here to the table entry at time t = 0.

201300372(A+B)

16

Table 8: Course over time of the composition of the product mixture according to Example 6

t [h]	Alkanes	2-Methyl-1-butanal	n-Pentanal	2-Methyl-1-butanol	n-Pentanol	Pentanoic acid	2-Propyl-2-he
0	0.57	4.59	86.66	0.00	0.12	0.12	
16.4	0.08	0.10	0.29	4.32	75.71	0.15	
88.7	0.09	0.01	0.01	4.71	83.60	0.00	
114.1	0.09	0.05	0.15	4.61	82.57	0.15	
138.3	0.09	0.14	1.74	4.18	76.17	0.20	
184.8	0.09	0.33	2.57	4.03	75.13	0.22	
256.6	0.09	0.14	0.59	4.51	82.42	0.24	
286.7	0.09	0.16	0.76	4.41	82.12	0.26	

**Example 7 (not according to the invention)**

- 5 The experiment described in Example 6 was carried out analogously with the same starting material and under the same conditions. However, a chromium-containing catalyst was used as was also used for the experiments described in DE19842370A1. The course over time of the composition of the product mixture is shown in Table 9; the composition of the starting material mixture corresponds here to the table entry at time t = 0.

t [h]	Alkanes	2-Methyl-1-butanal	n-Pentanal	2-Methyl-1-butanol	n-Pentanol	Pentanoic acid	2-Propyl-2-hept
0	0.57	4.59	86.66	0.00	0.12	0.12	
16.4	0.02	0.06	0.39	1.09	19.23	0.00	
88.7	0.11	0.18	0.90	4.46	79.31	0.19	
114.1	0.11	0.12	0.26	4.52	79.57	0.21	
138.3	0.12	0.30	1.33	4.26	78.78	0.21	
184.8	0.11	0.56	2.45	3.94	77.56	0.27	
256.6	0.13	1.09	4.18	3.48	77.77	0.26	
286.7	0.13	1.28	5.80	3.31	76.24	0.27	

10

Table 9: Course over time of the composition of the product mixture according to Example 7

**Example 8**

- 15 A mixture of valeraldehyde and 2-propylheptanal was subjected to a continuous hydrogenation over a catalyst produced according to Example 0. The amount of catalyst was 60.9 g. The temperature was 180°C, the pressure  $25 \cdot 10^5$  Pa. The starting material feed was 0.12 l/h. The circulation was adjusted to 45 l/h. The amount of off-gas withdrawn was 1 l/min (STP). The course over time of the composition of the product mixture is shown in Table 10; the composition of the starting material mixture corresponds here to the table entry at time t = 0.

Table 10: Course over time of the composition of the product mixture according to Example 8

t [h]	2-Methylbutanal	n-Pentanal	2-Me-1-Butanol	n-Pentanol	4-Me-2-Pr-2-Hexenal	4-Me-2-Pr-2-Hexenal	4-Me-2-Pr-2-Hexenal	4-Me-2-Pr-2-Hexenal	4-Me-2-Pr-2-Hexenal	2-Pr-2-Heptenal (1) unbr.	2-Pr-2-Heptenal (2) br.	2-PH-ol	2-PHE-ol	Unkno wn
0	1.64	13.18	0.01	0.14	1.91	0.95	0.00	0.00	0.00	0.00	81.50	0.00	0.00	0.67
0	8.87	70.84	0.04	0.78	10.37	5.22	0.06	0.00	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	3.55
0	0.01	0.07	1.66	12.64	0.01	0.40	1.73	0.26	0.47	0.04	81.91	0.00	0.00	0.80
17	0.01	0.11	1.69	13.07	0.01	0.33	1.73	0.13	0.66	0.06	81.49	0.00	0.00	0.72
89	0.01	0.06	1.71	13.26	0.02	0.42	1.73	0.07	0.32	0.02	81.75	0.00	0.00	0.62
96	0.01	0.06	1.71	13.20	0.02	0.44	1.73	0.07	0.33	0.03	81.77	0.00	0.00	0.62
11	0.01	0.06	1.71	13.19	0.02	0.43	1.73	0.07	0.32	0.02	81.81	0.00	0.00	0.62
12	0.01	0.06	1.71	13.19	0.02	0.43	1.73	0.07	0.32	0.02	81.80	0.00	0.00	0.62
13	0.01	0.06	1.72	13.22	0.02	0.44	1.73	0.08	0.32	0.02	81.75	0.00	0.00	0.63
14	0.01	0.06	1.72	13.21	0.02	0.44	1.73	0.07	0.32	0.02	81.76	0.00	0.00	0.63
16	0.01	0.06	1.71	13.20	0.02	0.45	1.73	0.07	0.32	0.03	81.77	0.00	0.00	0.63
16	0.01	0.06	1.72	13.29	0.02	0.46	1.73	0.07	0.31	0.02	81.67	0.00	0.00	0.63
18	0.01	0.06	1.72	13.28	0.03	0.45	1.73	0.07	0.32	0.02	81.68	0.00	0.00	0.62
19	0.01	0.06	1.71	13.25	0.03	0.46	1.73	0.07	0.33	0.03	81.70	0.00	0.00	0.62
25	0.01	0.07	1.71	13.27	0.03	0.48	1.73	0.07	0.34	0.03	81.66	0.00	0.00	0.61
28	0.01	0.05	1.69	10.87	0.03	0.50	1.78	0.06	0.36	0.03	84.01	0.00	0.00	0.61
28	0.01	0.05	1.69	10.59	0.03	0.39	1.79	0.06	0.35	0.03	84.42	0.00	0.00	0.61
30	0.01	0.05	1.62	13.38	0.03	0.48	0.07	1.73	0.06	0.35	81.65	0.00	0.00	0.59



18

201300372(A+B)

31	2	0.01	0.05	1.68	10.34	0.03	0.51	1.79	0.06	0.36	0.03	84.54	0.00	0.61
32	9	0.01	0.05	1.68	10.36	0.01	0.51	1.79	0.05	0.37	0.03	84.54	0.00	0.59
33	5	0.01	0.06	1.68	10.40	0.01	0.51	1.79	0.05	0.37	0.03	84.50	0.00	0.59
35	9	0.01	0.07	1.71	13.33	0.01	0.49	1.73	0.06	0.35	0.03	81.61	0.00	0.60
42	5	0.01	0.08	1.73	14.45	0.01	0.50	1.70	0.06	0.37	0.03	80.49	0.00	0.57
43	2	0.01	0.07	1.73	14.42	0.01	0.51	1.71	0.06	0.37	0.03	80.50	0.00	0.57
47	3	0.01	0.07	1.72	13.25	0.01	0.53	1.73	0.06	0.38	0.03	81.62	0.00	0.59
48	0	0.01	0.07	1.72	13.25	0.01	0.52	1.73	0.06	0.38	0.03	81.64	0.00	0.58
49	7	0.01	0.07	1.72	13.25	0.01	0.53	1.73	0.06	0.38	0.03	81.65	0.00	0.57
50	4	0.01	0.07	1.72	13.34	0.01	0.52	1.73	0.06	0.37	0.03	81.57	0.00	0.57
59	3	0.01	0.08	1.71	13.46	0.01	0.54	1.72	0.06	0.40	0.03	81.41	0.00	0.57
60	1	0.01	0.06	1.71	13.46	0.01	0.54	1.72	0.06	0.40	0.03	81.42	0.00	0.56
61	7	0.01	0.08	1.71	13.46	0.01	0.55	0.06	1.73	0.39	0.03	81.55	0.00	0.42
63	7	0.02	0.05	3.11	9.38	0.04	0.53	3.48	0.05	0.40	0.03	82.34	0.00	0.58
64	4	0.02	0.05	3.25	9.00	0.04	0.53	3.65	0.05	0.40	0.03	82.40	0.00	0.58
66	1	0.02	0.05	3.35	8.68	0.04	0.54	3.79	0.04	0.40	0.03	82.46	0.00	0.59
68	4	0.02	0.08	3.20	12.43	0.03	0.55	3.47	0.05	0.40	0.03	79.18	0.00	0.57
69	2	0.02	0.08	3.18	12.93	0.03	0.53	3.43	0.06	0.40	0.03	78.74	0.00	0.58

201300372(A+B)

19

78	0	0.02	0.03	3.36	6.86	0.04	0.57	3.87	0.05	0.44	0.03	84.12	0.00	0.60
78	7	0.02	0.03	3.39	6.03	0.04	0.58	3.94	0.04	0.44	0.03	84.85	0.00	0.61
80	4	0.02	0.03	3.42	5.36	0.04	0.59	3.99	0.03	0.44	0.03	85.42	0.00	0.63
80	7	0.02	0.03	3.42	5.27	0.04	0.58	3.99	0.03	0.43	0.03	85.51	0.00	0.63
82	4	0.02	0.07	3.34	7.97	0.04	0.56	3.80	0.04	0.40	0.03	83.10	0.00	0.63
83	2	0.02	0.09	3.30	11.29	0.04	0.54	3.63	0.05	0.40	0.03	80.00	0.00	0.62
84	8	0.02	0.09	3.30	14.31	0.04	0.54	3.51	0.06	0.40	0.03	77.12	0.00	0.58
85	5	0.02	0.09	3.30	14.71	0.03	0.53	3.50	0.06	0.40	0.03	76.76	0.00	0.57
94	4	0.02	0.09	3.29	15.15	0.04	0.55	3.48	0.06	0.41	0.03	76.32	0.00	0.55
96	8	0.02	0.08	3.62	13.57	0.04	0.57	3.59	0.06	0.42	0.03	77.45	0.00	0.54
97	6	0.02	0.08	3.65	13.27	0.04	0.57	3.61	0.06	0.43	0.03	77.70	0.00	0.54
99	2	0.02	0.08	3.70	13.19	0.04	0.58	3.62	0.06	0.43	0.03	77.72	0.00	0.54
10	88	0.03	0.08	3.72	13.05	0.04	0.60	3.62	0.06	0.45	0.03	77.77	0.00	0.53
10	96	0.03	0.08	3.73	13.05	0.04	0.61	3.63	0.06	0.44	0.03	77.77	0.00	0.53
11	12	0.03	0.08	3.72	13.04	0.04	0.61	3.63	0.06	0.45	0.03	77.77	0.00	0.53
11	20	0.03	0.08	3.74	13.00	0.04	0.61	3.63	0.06	0.46	0.04	77.80	0.00	0.53
11	36	0.03	0.08	3.77	12.98	0.04	0.60	3.64	0.05	0.45	0.03	77.80	0.00	0.53
11	43	0.03	0.09	3.77	12.99	0.04	0.61	3.64	0.05	0.47	0.04	77.75	0.00	0.52

201300372(A+B)

11	0.03	0.08	3.76	13.01	0.04	0.60	3.64	0.05	0.45	0.03	77.79	0.00	0.52
60	0.03	0.09	3.77	12.99	0.04	0.61	3.64	0.05	0.46	0.03	77.77	0.00	0.53
11	0.03	0.08	3.77	12.98	0.04	0.60	3.64	0.05	0.45	0.03	77.80	0.00	0.53
84	0.03	0.09	3.77	12.97	0.04	0.61	3.63	0.05	0.47	0.03	77.79	0.00	0.53
11	0.03	0.09	3.77	12.97	0.04	0.61	3.64	0.05	0.47	0.04	77.77	0.00	0.53
12	0.03	0.09	3.76	12.98	0.04	0.62	3.64	0.05	0.47	0.04	77.77	0.00	0.53
56	0.03	0.08	3.76	12.82	0.04	0.62	3.65	0.05	0.47	0.04	77.92	0.00	0.53
12	0.03	0.08	3.75	12.64	0.04	0.61	3.65	0.05	0.46	0.04	78.13	0.00	0.52
64	0.03	0.08	3.75	12.63	0.04	0.61	3.66	0.05	0.47	0.04	78.11	0.00	0.53
11	0.03	0.09	3.75	12.62	0.05	0.62	3.65	0.05	0.48	0.04	78.07	0.00	0.56
13	0.03	0.08	3.75	12.62	0.04	0.62	3.66	0.05	0.47	0.04	78.12	0.00	0.52
28	0.03	0.09	3.75	12.63	0.04	0.62	3.66	0.05	0.49	0.04	78.08	0.00	0.53
13	0.03	0.09	3.60	13.01	0.04	0.64	3.12	0.06	0.49	0.04	78.28	0.00	0.60
24	0.03	0.09	3.60	13.01	0.04	0.64	3.12	0.06	0.49	0.04	78.30	0.00	0.59
14	0.03	0.09	3.60	13.02	0.04	0.64	3.12	0.06	0.49	0.04	78.29	0.00	0.60
32	0.03	0.09	3.59	12.99	0.04	0.64	3.12	0.06	0.48	0.04	78.34	0.00	0.60
14	0.03	0.09	3.58	12.98	0.04	0.64	3.12	0.06	0.50	0.04	78.33	0.00	0.60
48	0.03	0.09	3.58	13.02	0.04	0.63	3.05	0.09	0.49	0.04	78.22	0.00	0.72
14	0.03	0.09	3.58	13.02	0.04	0.63	3.05	0.09	0.49	0.04	78.22	0.00	0.72

201300372(A+B)

21

15	0.03	0.09	3.56	13.03	0.04	0.63	3.01	0.07	0.50	0.04	78.38	0.00	0.63
19	0.03	0.09	3.54	13.13	0.03	0.65	2.95	0.07	0.52	0.05	78.33	0.00	0.62
15	0.03	0.09	3.53	13.10	0.03	0.65	2.95	0.06	0.51	0.04	78.38	0.00	0.62
90	0.03	0.09	3.54	13.14	0.04	0.65	2.95	0.06	0.51	0.04	78.32	0.00	0.62
15	0.03	0.09	3.53	13.12	0.04	0.63	2.93	0.07	0.51	0.04	78.39	0.00	0.62
97	0.03	0.09	3.53	13.20	0.04	0.65	2.91	0.07	0.51	0.04	78.31	0.00	0.63
14	0.03	0.09	3.54	13.23	0.04	0.65	2.91	0.06	0.53	0.04	78.24	0.00	0.63
16	0.03	0.10	3.54	13.22	0.04	0.67	2.90	0.06	0.53	0.04	78.12	0.00	0.78
21	0.03	0.09	3.52	13.09	0.04	0.65	2.90	0.07	0.53	0.05	78.26	0.00	0.78
16	0.03	0.09	3.52	13.11	0.03	0.66	2.90	0.06	0.51	0.04	78.42	0.00	0.62
38	0.03	0.09	3.51	13.15	0.04	0.67	2.90	0.07	0.54	0.04	78.34	0.00	0.61
16	0.03	0.10	3.53	13.15	0.04	0.68	2.90	0.06	0.55	0.04	78.31	0.00	0.61
91	0.03	0.09	3.53	13.13	0.04	0.68	2.90	0.06	0.55	0.04	78.33	0.00	0.61
16	0.03	0.10	3.52	13.11	0.04	0.68	2.90	0.07	0.56	0.05	78.34	0.00	0.61
98	0.03	0.09	3.53	13.13	0.04	0.67	2.90	0.06	0.55	0.05	78.33	0.00	0.61
17	0.03	0.10	3.51	13.08	0.04	0.67	2.90	0.06	0.55	0.05	78.33	0.00	0.62
58	0.03	0.10	3.52	13.10	0.03	0.67	2.90	0.07	0.55	0.05	78.39	0.00	0.62
17	0.03	0.09	3.52	13.10	0.03	0.68	2.89	0.07	0.55	0.05	78.40	0.00	0.60
81	0.03	0.10	3.52	13.09	0.03	0.67	2.89	0.07	0.56	0.04	78.38	0.00	0.61
17	0.03	0.10	3.52	13.09	0.03	0.67	2.89	0.07	0.56	0.04	78.38	0.00	0.61
93	0.03	0.10	3.52	13.09	0.03	0.67	2.89	0.07	0.56	0.04	78.38	0.00	0.61
18	0.03	0.10	3.52	13.09	0.03	0.67	2.89	0.07	0.56	0.04	78.38	0.00	0.61
06	0.03	0.10	3.52	13.11	0.04	0.68	2.90	0.07	0.56	0.05	78.34	0.00	0.61
18	0.03	0.10	3.53	13.13	0.04	0.67	2.90	0.06	0.55	0.05	78.33	0.00	0.62
13	0.03	0.10	3.52	13.13	0.04	0.67	2.90	0.06	0.55	0.05	78.33	0.00	0.62
18	0.03	0.10	3.52	13.08	0.04	0.67	2.90	0.07	0.55	0.05	78.39	0.00	0.62
29	0.03	0.10	3.52	13.10	0.03	0.68	2.89	0.07	0.55	0.05	78.40	0.00	0.60
18	0.03	0.09	3.52	13.10	0.03	0.68	2.89	0.07	0.55	0.05	78.40	0.00	0.60
54	0.03	0.09	3.52	13.10	0.03	0.68	2.89	0.07	0.55	0.05	78.40	0.00	0.60
18	0.03	0.10	3.52	13.09	0.03	0.67	2.89	0.07	0.56	0.04	78.38	0.00	0.61
65	0.03	0.10	3.52	13.09	0.03	0.67	2.89	0.07	0.56	0.04	78.38	0.00	0.61

19	0.03	0.10	3.52	13.09	0.04	0.69	2.89	0.07	0.58	0.05	78.35	0.00	0.60
26	0.03	0.10	3.52	13.08	0.04	0.69	2.90	0.06	0.57	0.05	78.37	0.00	0.61
19	0.03	0.10	3.53	13.11	0.04	0.68	2.90	0.06	0.59	0.05	78.30	0.00	0.61
54	0.03	0.10	3.50	13.03	0.04	0.69	2.89	0.07	0.58	0.05	78.41	0.00	0.61
19	0.03	0.10	3.50	13.01	0.04	0.68	2.89	0.07	0.58	0.05	78.44	0.00	0.60
74	0.03	0.10	3.50	13.03	0.04	0.69	2.89	0.07	0.58	0.05	78.41	0.00	0.61
19	0.03	0.10	3.50	13.03	0.04	0.69	2.89	0.07	0.58	0.05	78.41	0.00	0.61
20	0.03	0.10	3.51	13.15	0.04	0.69	2.89	0.07	0.60	0.05	78.26	0.00	0.61
22	0.03	0.10	3.51	13.19	0.04	0.71	2.89	0.07	0.59	0.05	78.22	0.00	0.60
20	0.03	0.09	3.50	13.11	0.04	0.63	2.90	0.07	0.54	0.05	78.44	0.00	0.62
93	0.03	0.09	3.50	13.08	0.03	0.64	2.90	0.08	0.54	0.04	78.45	0.00	0.62
21	0.03	0.10	3.54	13.19	0.04	0.67	2.89	0.09	0.56	0.05	78.21	0.00	0.64
17	0.03	0.11	3.37	13.08	0.04	0.78	2.86	0.08	0.64	0.05	78.33	0.00	0.63
21	0.03	0.11	3.38	13.11	0.04	0.76	2.86	0.08	0.64	0.05	78.31	0.00	0.64
41	0.03	0.11	3.33	13.11	0.04	0.74	2.85	0.08	0.63	0.05	78.39	0.00	0.64
21	0.03	0.11	3.34	13.15	0.04	0.75	2.85	0.07	0.65	0.05	78.33	0.00	0.64
89	0.03	0.11	3.33	13.13	0.04	0.76	2.85	0.07	0.64	0.05	78.35	0.00	0.64
22	0.03	0.11	3.31	13.00	0.04	0.76	2.84	0.08	0.66	0.05	78.49	0.00	0.63
61	0.03	0.11	3.31	13.03	0.04	0.77	2.85	0.07	0.65	0.05	78.45	0.00	0.64



201300372(A+B)

24

30	0.03	0.12	3.29	13.43	0.04	0.83	2.84	0.07	0.72	0.06	77.87	0.06	0.64
76	0.03	0.13	3.28	13.45	0.04	0.86	2.83	0.07	0.74	0.06	77.83	0.08	0.61
31	0.03	0.13	3.28	13.45	0.04	0.88	2.83	0.07	0.77	0.06	77.75	0.08	0.63
24	0.03	0.12	3.25	13.12	0.04	0.88	2.85	0.07	0.77	0.06	78.09	0.09	0.61
96	0.03	0.13	3.25	13.13	0.04	0.88	2.85	0.07	0.78	0.06	78.10	0.09	0.59
32	0.03	0.13	3.23	13.15	0.04	0.89	2.85	0.07	0.78	0.06	78.18	0.00	0.59
20	0.03	0.13	3.23	13.17	0.05	0.91	2.86	0.07	0.79	0.06	78.03	0.09	0.58
44	0.03	0.13	3.23	13.15	0.05	0.91	2.86	0.07	0.79	0.06	78.03	0.08	0.60
32	0.03	0.08	3.10	7.81	0.05	0.94	3.06	0.06	0.85	0.06	83.23	0.08	0.64
92	0.03	0.07	3.11	7.82	0.05	0.94	3.06	0.06	0.85	0.06	83.23	0.09	0.62
33	0.03	0.09	3.11	8.89	0.05	0.94	3.02	0.06	0.85	0.06	82.19	0.08	0.62
88	0.03	0.09	3.13	9.17	0.05	0.95	3.01	0.06	0.85	0.06	81.89	0.09	0.62
34	0.03	0.11	3.16	11.17	0.05	0.96	2.91	0.07	0.85	0.06	80.00	0.00	0.62
12	0.03	0.04	3.03	5.09	0.05	1.01	3.15	0.06	0.95	0.07	85.88	0.00	0.53
34	0.03	0.04	3.01	4.17	0.05	1.00	3.18	0.05	0.93	0.07	86.82	0.00	0.65
36	0.03	0.04	3.00	4.07	0.05	1.00	3.19	0.05	0.93	0.07	86.90	0.00	0.67
04	0.04	0.17	3.27	15.95	0.05	0.96	2.76	0.08	0.84	0.06	75.18	0.08	0.57
28	0.04	0.18	3.27	15.99	0.05	0.96	2.75	0.08	0.85	0.06	75.14	0.08	0.56

201300372(A+B)

25

37	0.04	0.12	3.19	12.16	0.05	1.00	2.90	0.07	0.90	0.07	78.84	0.08	0.58
48	0.04	0.12	3.17	11.30	0.05	0.99	2.93	0.07	0.90	0.07	79.70	0.09	0.58
37	0.04	0.12	3.16	11.22	0.05	1.00	2.93	0.07	0.90	0.07	79.77	0.09	0.59
96	0.04	0.12	3.22	13.58	0.05	1.00	2.84	0.08	0.89	0.07	77.41	0.08	0.58
38	0.04	0.15	3.22	13.60	0.05	1.00	2.84	0.08	0.90	0.07	77.41	0.09	0.57
68	0.02	0.09	3.22	13.47	0.04	0.63	2.88	0.10	0.51	0.03	78.41	0.00	0.60



201300372(A+B)

26

**Example 9 (not according to the invention)**

The experiment described in Example 8 was carried out analogously with the same starting material and under the same conditions. However, a chromium-containing catalyst was used as was also used for the experiments described in DE19842370A1. The course over time of the composition of the product mixture is shown in Table 11; the composition of the starting material mixture corresponds here to the table entry at time  $t = 0$ .

Table 11: Course over time of the composition of the product mixture according to Example 9

t [h]	2-Methyl-bu n-Penta		2-Me-1-Bu n-Penta		4-Me-2-Pr-2-H		4-Me-2-Pr-2-H		4-Me-2-Pr-2-H		2-Pr-2-Hep		2-PH		2-PHE	Unkno
	anal	nal	tanol	nol	exanal	exanal	exanal	exanol	exanol	exanol	linear	branched	-ol	-ol		
0	1.64	13.15	0.01	0.16	1.91	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	81.66	0.00	0.00	0.00	0.47
18	0.02	0.13	1.71	13.23	0.05	0.71	1.71	0.09	0.75	0.09	0.75	0.07	80.96	0.08	0.08	0.49
26	0.01	0.11	1.72	13.31	0.05	0.71	1.71	0.09	0.71	0.09	0.58	0.05	81.10	0.05	0.05	0.51
42	0.02	0.13	1.71	13.32	0.05	0.72	1.71	0.09	0.71	0.09	0.71	0.06	80.92	0.00	0.00	0.56
50	0.01	0.10	1.72	13.35	0.04	0.73	1.71	0.09	0.73	0.09	0.54	0.04	81.08	0.00	0.00	0.57
66	0.02	0.11	1.72	13.33	0.04	0.75	1.71	0.09	0.75	0.09	0.60	0.05	80.99	0.00	0.00	0.58
73	0.01	0.11	1.72	13.34	0.04	0.76	1.71	0.09	0.76	0.09	0.53	0.04	81.06	0.00	0.00	0.59
13	0.02	0.11	1.72	13.33	0.01	0.82	1.71	0.09	0.82	0.09	0.58	0.04	80.95	0.00	0.00	0.63
14	0.02	0.11	1.71	13.32	0.04	0.82	1.71	0.09	0.82	0.09	0.57	0.04	80.96	0.00	0.00	0.59
16	0.02	0.11	1.72	13.41	0.01	0.83	1.71	0.09	0.83	0.09	0.57	0.04	80.86	0.00	0.00	0.63
17	0.02	0.12	1.72	13.42	0.01	0.84	1.71	0.09	0.84	0.09	0.59	0.04	80.83	0.00	0.00	0.62
0	0.02	0.12	1.72	13.44	0.04	0.86	1.71	0.09	0.86	0.09	0.59	0.04	80.80	0.00	0.00	0.58
18	0.02	0.12	1.72	13.44	0.04	0.86	1.71	0.08	0.86	0.08	0.68	0.06	80.72	0.00	0.00	0.58
7	0.02	0.12	1.72	13.42	0.03	0.87	1.71	0.08	0.87	0.08	0.61	0.05	80.79	0.00	0.00	0.58
21	0.02	0.12	1.72	13.42	0.04	0.87	1.71	0.08	0.87	0.08	0.61	0.05	80.79	0.00	0.00	0.58
21	0.02	0.12	1.72	13.43	0.04	0.87	1.71	0.08	0.87	0.08	0.59	0.05	80.80	0.00	0.00	0.59
7	0.02	0.12	1.71	13.40	0.03	0.87	1.71	0.08	0.87	0.08	0.61	0.05	80.81	0.00	0.00	0.59
23	0.02	0.12	1.72	13.42	0.04	0.88	1.71	0.08	0.88	0.08	0.60	0.05	80.78	0.00	0.00	0.59
8	0.02	0.12	1.72	13.42	0.03	0.92	1.70	0.08	0.92	0.08	0.64	0.05	80.70	0.00	0.00	0.58
24	0.02	0.13	1.70	12.49	0.04	1.07	1.72	0.10	1.07	0.10	0.75	0.05	81.31	0.05	0.05	0.57
2	0.02	0.12	1.72	13.44	0.03	0.92	1.70	0.08	0.92	0.08	0.64	0.05	80.70	0.00	0.00	0.58
30	0.02	0.12	1.70	12.49	0.04	1.07	1.72	0.10	1.07	0.10	0.75	0.05	81.31	0.05	0.05	0.57
6	0.02	0.13	1.70	12.49	0.04	1.07	1.72	0.10	1.07	0.10	0.75	0.05	81.31	0.05	0.05	0.57
33	0.02	0.13	1.70	12.49	0.04	1.07	1.72	0.10	1.07	0.10	0.75	0.05	81.31	0.05	0.05	0.57



















201300372(A+B)

36

**Conclusion**

The examples show that the catalyst prepared chromium-free is suitable for hydrogenating oxo  
5 aldehydes.

201300372(A+B)

37

**Claims**

1. Process for the preparation of alcohols by hydrogenation of aldehydes, in which use mixture  
5 comprising at least one aldehyde and at least one accompanying component is brought into contact, in the presence of hydrogen, with a heterogeneous catalyst, giving a product mixture which comprises at least the alcohol corresponding to the hydrogenated aldehyde, and at least one by-product, where the catalyst comprises a support material, and nickel and copper applied thereto,
- 10 characterized in that
- the catalyst in activated form has the following composition adding up to 100% by weight:
- |                   |  |
|-------------------|--|
| support material: | from 85% by weight to 95% by weight;   |
| copper:           | from 5.3% by weight to 8.4% by weight; |
| nickel:           | from 2.2% by weight to 3.9% by weight. |
| 15 chromium:      | less than 50 ppm by weight;            |
| others:           | less than 1% by weight.                |
2. Process according to Claim 1, characterized in that the support material is aluminium oxide or silicon dioxide or a mixture of aluminium oxide and silicon dioxide.
3. Process according to Claim 1 or Claim 2, characterized in that the specific pore volume of the  
20 support material is between 0.5 ml/g to 0.9 ml/g, determined by the cyclohexane immersion method, and that the specific surface area of the support material (BET surface area) is between 240 m<sup>2</sup>/g to 280 m<sup>2</sup>/g, determined by ISO method 9277.
4. Process according to Claim 1 or according to one of Claims 2 to 3, characterized in that it is carried out at a pressure between 15\*10<sup>5</sup> Pa and 25\*10<sup>5</sup> Pa and at a temperature between  
25 140°C and 180°C, the pressure and temperature being selected such that use mixture and product mixture are present in a liquid phase.
5. Process according to Claim 4, characterized in that the hydrogen is present in a superstoichiometric amount, the concentration of the hydrogen being selected such that at least some of the hydrogen is present dissolved in the liquid phase.
- 30 6. Process according to Claim 1 or according to one of Claims 2 to 5, characterized in that the use mixture originates from a hydroformylation and as such comprises a plurality of

201300372(A+B)

38

aldehydes with the same number  $n$  of carbon atoms, and corresponding alcohols and high boilers, where  $n$  is a natural number between three and eighteen.

7. Process according to Claim 6, characterized in that the use mixture has the following composition adding up to 100% by weight:
- 5 total fraction of the aldehydes having five carbon atoms: 80% by weight to 100% by weight;  
total fraction of the alcohols having five carbon atoms: 0% by weight to 1% by weight;  
total fraction of other hydrocarbons: 2% by weight to 20% by weight
8. Process according to Claim 6, characterized in that the use mixture has the following composition adding up to 100% by weight:
- 10 total fraction of the aldehydes having nine carbon atoms: 25% by weight to 75% by weight;  
total fraction of the alcohols having nine carbon atoms: 10% by weight to 55% by weight;  
total fraction of acetals: 0.5% by weight to 5.5% by weight;  
total fraction of further hydrocarbons: 0% by weight to 40% by weight;
- 15 water: 0% by weight to 3% by weight.
9. Process according to Claim 6, characterized in that the use mixture has the following composition adding up to 100% by weight:
- total fraction of the aldehydes having nine carbon atoms: 15% by weight to 65% by weight;  
total fraction of the alcohols having nine carbon atoms: 20% by weight to 65% by weight;
- 20 total fraction of acetals: 0.5% by weight to 5.5% by weight;  
total fraction of further hydrocarbons: 0% by weight to 40% by weight;  
water: 0% by weight to 1% by weight.
10. Process according to Claim 6, characterized in that the use mixture has the following composition adding up to 100% by weight:
- 25 total fraction of the aldehydes having ten carbon atoms: 50% by weight to 100% by weight;  
total fraction of the alcohols having ten carbon atoms: 0% by weight to 40% by weight;

201300372(A+B)

39

total fraction of further hydrocarbons: 0% by weight to 5% by weight;

fraction of water: 0.5% by weight to 5% by weight.

11. Process according to Claim 6, characterized in that the use mixture has the following composition adding up to 100% by weight:

5 total fraction of the aldehydes having thirteen carbon atoms: 60% by weight to 85% by weight;

total fraction of the alcohols having thirteen carbon atoms: 1% by weight to 20% by weight;

total fraction of further hydrocarbons: 10% by weight to 40% by weight;

fraction of water: 0.1% by weight to 1% by weight.

12. Process according to Claim 1 or according to one of Claims 2 to 5, characterized in that the use mixture originates from at least two hydroformylations and as such comprises a plurality of aldehydes having the same number  $n$  of carbon atoms and a plurality of aldehydes having the same number  $m$  of carbon atoms, and in each case corresponding alcohols and high boilers, where  $n$  and  $m$  are different natural numbers between three and eighteen.

13. Process for the preparation of a catalyst with the following steps:

15 a) provision of a support material;

b) impregnation of the support material with a chromium-free solution of copper(II) hydroxide carbonate, nickel hydroxycarbonate paste, ammonium carbonate, ammonia and water;

20 c) drying of the impregnated support material in the stream of air at temperatures below 100°C;

d) calcination of the dried, impregnated support material in the stream of air at temperatures below 450°C;

25 e) activation of the calcined, dried, impregnated support material by reduction with hydrogen to give the active catalyst, where the activation takes place in situ or ex situ.

14. Use of a catalyst which has been prepared according to Claim 13 in a process according to Claim 6 or in a process according to one of Claims 7 to 11.

201300372(A+B)

40

**Abstract**

The invention relates to a process for the preparation of alcohols by hydrogenation of aldehydes, in which use mixture comprising at least one aldehyde and at least one accompanying component is brought into contact, in the presence of hydrogen, with a heterogeneous catalyst, giving a product

5 mixture which comprises at least the alcohol corresponding to the hydrogenated aldehyde, and at least one by-product, where the catalyst comprises a support material, and nickel and copper applied thereto. The object of the invention is to indicate a chromium-free catalyst suitable for such a process. Moreover, the catalyst should be suitable for hydrogenating aldehyde mixtures with different chain

10 lengths, in particular those which originate from different hydroformylations and can also comprise substances with C=C double bonds. Surprisingly, this object is achieved by omitting the chromium during the preparation of a classic Cu/Ni/Cr system, such that a catalyst is obtained on whose support material only copper and nickel occur as hydrogenation-active components, but not chromium.

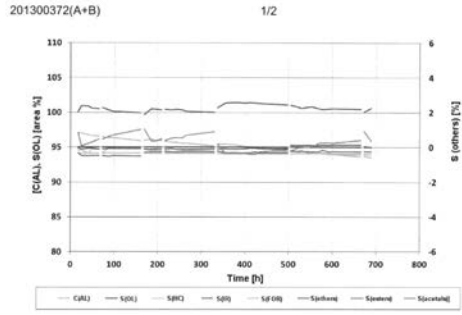


Fig. 1

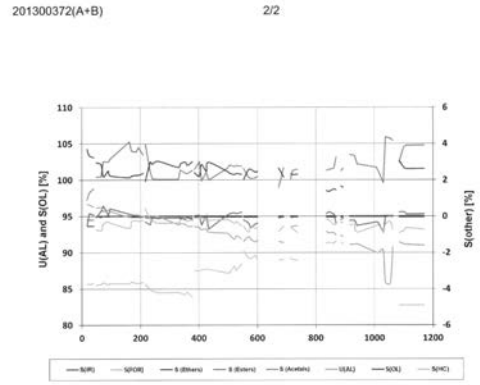


Fig. 2