

Verfahren zur selektiven Hydrierung von Vinyloxiran zu
1,2-Butylenoxid an Heterogenkatalysatoren

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 1,2-Butylenoxid durch katalytische Hydrierung von Vinyloxiran an Heterogenkatalysatoren.

10

Die heterogen-katalytische Hydrierung von Vinyloxiran ist bekannt.

Nach der US-A 2,561,984 entsteht bei der Hydrierung von Vinyl-
15 oxiran in Ethanol an einem Palladium-Aktivkohle-Katalysator bei 25°C/2 bar nach einer Reaktionszeit von 3 h als Hauptprodukt n-Butyraldehyd. Mit Raney-Nickel als Katalysator wird dagegen bei 25°C und 2 bar nach einer Reaktionszeit von 1,5 h hauptsächlich n-Butanol gebildet. Über die Bildung von 1,2-Butylenoxid wird nicht
20 berichtet.

In einer Arbeit von Aizikovich et al. (J. Gen. Chem. USSR, 28 (1958) 3076) wird die katalytische Hydrierung von Vinyloxiran in Methanol bzw. Ethanol an Platin-, Palladium- und Raney-Nickel-Ka-
25 talysatoren beschrieben. Mit einem Palladium-Trägerkatalysator (1,8 Gew.-% Palladium auf Calciumcarbonat) wird bei 15°C/1 bar hauptsächlich n-Butanol gebildet. Als wichtigste Zwischenverbindung der Hydrierung wird in dieser Schrift Crotylalkohol angesehen, obwohl auch die Bildung von n-Butyraldehyd beobachtet
30 wird. Zur Bildung von 1,2-Butylenoxid gibt es auch in dieser Arbeit keine Hinweise.

In den Schriften US-A 5,077,418 und US-A 5,117,013 wird berichtet, daß bei der Hydrierung von Vinyloxiran-Lösungen an Palladi-
35 um-haltigen Katalysatoren als Hauptprodukt n-Butyraldehyd gebildet wird. So erhält man bei der Hydrierung von Vinyloxiran mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel an einem Palladium-Aktivkohle-Trägerkatalysator (5 Gew.-% Palladium auf Aktivkohle) bei einer Temperatur von 50 bis 55°C und einem Druck von 3,5 bar nach einer
40 Reaktionszeit von 3 h einen Hydrieraustrag, der 55 % n-Butyraldehyd, nur 27 % 1,2-Butylenoxid und 9 % n-Butanol enthält. Wird die Hydrierung an Palladium-haltigen Aluminiumoxid-Trägerkatalysatoren (5 % Pd/Al₂O₃) durchgeführt, so werden bei einer Temperatur von 25 bis 55°C und einem Druck von 3,5 bar nach einer Reaktions-
45 zeit von 6 h bzw. bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 20,7 bar nach einer Reaktionszeit von 4 h nur Spuren von 1,2-Butylenoxid gebildet. Bei quantitativem Umsatz entsteht als

Hauptprodukt n-Butyraldehyd mit einer Selektivität von 87 % bzw. 78 %. Beide US-Anmeldungen beschreiben außerdem die Hydrierung von Vinyloxiran an Raney-Nickel, wobei als Hauptprodukt n-Butanol gebildet wird. Die 1,2-Butylenoxid-Ausbeute ist mit 41 % relativ 5 niedrig. Bei der Hydrierung von Vinyloxiran an einem Platin-haltigen Trägerkatalysator (1 Gew.-% Pt/Al₂O₃) bei 100°C und 20,7 bar Wasserstoffdruck werden nach einer Reaktionszeit von 4,6 h bei vollständigem Umsatz nur 40 % 1,2- Butylenoxid neben 23 % n-Butanol, 24 % Butenolen, 5 % Crotonaldehyd und 3 % n-Butyraldehyd 10 gefunden. Andere Platin-haltige Katalysatoren liefern noch geringere 1,2-Butylenoxid-Ausbeuten.

Die US-A 5,077,418 und US-A 5,117,013 lehren weiterhin, daß hohe 1,2- Butylenoxid-Ausbeuten nur mit Rhodium-haltigen Katalysatoren 15 erhalten werden. Mit verschiedenen Rhodium-haltigen Trägerkatalysatoren (5 Gew.-% Rhodium auf Aktivkohle, 5 Gew.-% Rhodium auf Aluminiumoxid), die allerdings einen hohen Gehalt an dem teuren Edelmetall Rhodium haben, bzw. mit Rhodiumoxidhydrat (Rh₂O₃ · x H₂O) werden bei der Hydrierung von Vinyloxiran-Lösungen 1,2-Butylenoxid-Gehalte von 60 bis 93 % erhalten. Nachteilig an diesem Verfahren ist die geringe Raum-Zeit-Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Rhodiummenge. So beträgt die Raum-Zeit-Ausbeute in Beispiel 2 von US-A 5,117,013 nur 110 kg 1,2-Butylenoxid/kg Rh · h. 20

25

In Neftekhimiya 33 (1993) 131 wird die Hydrierung von Vinyloxiran an Nickel-, Palladium- und Kupfer-haltigen Katalysatoren beschrieben. Mit Raney-Nickel bzw. Nickel auf Kieselgur als Katalysator verläuft die Hydrierung hauptsächlich unter Spaltung des 30 Epoxid-Rings, die zur überwiegenden Bildung von 1-Butenolen und n-Butanol führt. Die Ausbeuten an Butylenoxid sind gering. Beispielsweise wird bei einem Hydrierversuch in Methanol bei 20°C/60 bar Wasserstoffdruck an einem mit Isopropanol, Nicotinsäure, Pyridin und Morpholin vorbehandelten Raney-Nickel-Katalysator bei 89 % Umsatz eine Butylenoxid-Selektivität von nur 37 % 35 erreicht. Mit Palladium-haltigen Katalysatoren werden zwar im Vergleich zu den Versuchen mit Nickel-haltigen Katalysatoren höhere Butylenoxid-Selektivitäten erzielt. Beispielsweise wird mit einem Palladium/Aktivkohle-Katalysator ohne Einsatz eines 40 Lösungsmittels bei 15°C/60 bar Wasserstoffdruck nach 13 min Reaktionszeit bei 61 %igem Umsatz 81 % Butylenoxid, bezogen auf umgesetztes Vinyloxiran, erhalten. Da Vinyloxiran und 1,2-Butylenoxid destillativ praktisch nicht voneinander getrennt werden können, kommt diesem Verfahren jedoch keine technische Bedeutung zu. Mit 45 Kupfer-haltigen Katalysatoren wird eine niedrigere Hydrier-

aktivität und Verharzung des Hydrier austrages beobachtet, die dieses Verfahren technisch impraktikabel macht.

Die deutsche Patentanmeldung P 44 22 046.4 betrifft Palladium-
5 haltige, durch Tränkung von bestimmten Trägermaterialien mittels
Metallsalzen hergestellte Katalysatoren (Pd/BaSO₄, Pd/ZrO₂,
Pd/TiO₂, Pd/Re/Träger) zur Verwendung in der selektiven Hydrierung
von Vinyloxiran zu 1,2-Butylenoxid. Trotz der in dieser Schrift
beschriebenen hohen Butylenoxid-Selektivitäten entstehen als Ne-
10 benprodukt relativ große Mengen an Butyraldehyd (4 bis 20 %).

Die DE-A 44 07 486 lehrt die Hydrierung von Vinyloxiran an
Katalysatoren, die durch Aufdampfen der katalytisch aktiven Ele-
mente auf einen Träger aus Metallfolie bzw. Metalldrahtgeweben
15 erhalten werden. Diese Katalysatoren ermöglichen eine hochselek-
tive Umsetzung zum gewünschten Verfahrensprodukt (1,2-Butyleno-
xid-Ausbeute: 75 bis 90 %), jedoch sind die eingesetzten Metall-
träger relativ teuer.

20 Die deutsche Patentanmeldung 19 532 645.8 betrifft die katalyti-
sche Hydrierung von Vinyloxiran an Heterogenkatalysatoren, die
durch Gasphasenabscheidung von Elementen der Gruppen 7 bis 11 des
Periodischen Systems der Elemente auf einem inerten, nicht-
metallischen Träger hergestellt worden sind.

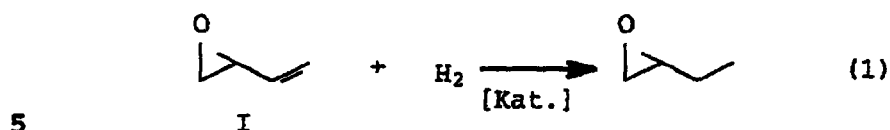
25

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein
wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von 1,2-Butylenoxid
aus Vinyloxiran zu finden, bei dem 1,2-Butylenoxid in hoher
Ausbeute und Selektivität gebildet wird und bei dem die einge-
30 setzten Hydrierkatalysatoren kostengünstig herstellbar sind, wo-
bei insbesondere billige Trägermaterialien, einfache Aufbringung
der Aktivkomponente und geringe Aktivkomponentenmengen gesucht
waren.

35 Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von
1,2-Butylenoxid durch katalytische Hydrierung von Vinyloxiran an
einem Heterogenkatalysator gefunden, das dadurch gekennzeichnet
ist, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Aufbringen
mindestens eines Elements der Gruppen 7 bis 11 des Periodischen
40 Systems der Elemente in Form eines Sols auf einen inerten Träger
hergestellt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Doppelbindung
des Vinyloxirans (I) gemäß Gleichung (1) selektiv zu hydrieren,

45



ohne daß der empfindliche Epoxidring bei der Hydrierung in nennenswertem Umfang hydrogenolytisch gespalten wird und ohne daß es in nennenswertem Umfang zu anderen Nebenreaktionen, z.B. Isomerisierung des Vinyloxirans, beispielsweise zu Crotonaldehyd, das in Folge zu Crotylalkohol und Butanol hydriert wird, kommt. Bei Verwendung von Rhodium-haltigen Katalysatoren können gegenüber den in US-A 5,077,418 und US-A 5,117,013 beschriebenen Rhodium-Katalysatoren höhere Produktivitäten, bezogen auf eingesetztes Edelmetall, erzielt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren werden hergestellt, indem man Elemente der Gruppen 7 bis 11 des Periodischen Systems der Elemente, bevorzugt Re, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, insbesondere Re, Ru, Rh, Pd und Pt als Sol auf einem inerten Träger aufbringt. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten eines oder mehrere der genannten Metalle.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren haben bevorzugt einen Metallgehalt von 0,001 bis 2 Gew.-%, vorteilhaft beträgt der Metallgehalt 0,005 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den Katalysator. Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch Besprühen eines heißen Trägers oder durch Tränkung des Trägers mit einem zuvor hergestellten Sol. Das Metallsol ist ein kolloidaler Stoff und kann nach bekannten Methoden, z.B. ausgehend von Metallsalzen, in denen das Metall in einer Oxidationsstufe größer Null vorliegt, hergestellt werden. Es können z.B. wäßrige Lösungen der Chloride, Acetate oder Nitrate des Metalls verwendet werden. Es sind aber auch andere Metallsalze verwendbar; eine Beschränkung hinsichtlich des Anions besteht nicht. Als Reduktionsmittel lassen sich organische Verbindungen wie Ethanol, Methanol, Carbonsäuren und deren Alkalisalze sowie anorganische Verbindungen wie N₂H₄ oder NaBH₄ verwenden. Bevorzugt sind Hydrazin N₂H₄ und Ethanol. Die Teilchengröße der Metallpartikel im Sol hängt hierbei von der Stärke des eingesetzten Reduktionsmittels und vom verwendeten Metallsalz ab. Die Sole lassen sich durch Zugabe von organischen Polymeren wie Polyaminen, Polyvinylpyrrolidon oder Polyacrylaten stabilisieren, wobei Polyvinylpyrrolidon PVP bevorzugt ist. Die Solherstellung kann aber auch nach anderen in der Literatur beschriebenen Vorgehensweisen durchgeführt werden. Bönemann et al. (Angew. Chemie, 103 (1991))

1344) beschreiben beispielsweise die Herstellung von stabilen Metallsolen durch Reduktion von Metallsalzen mit $(C_8H_{17})_4N[BEtH_3]$.

Als inerte Trägersubstanzen für die im erfindungsgemäßen Verfahren anwendbaren Katalysatoren kommen beispielsweise Formkörper aus Glas, Quarzglas, Keramik, Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Borate, Steatit, Magnesiumsilikat, Siliciumdioxid, Silikate, Kohlenstoff, z.B. Graphit oder Mischungen der genannten Materialien in Frage. Bevorzugt ist Aluminiumoxid. Der Träger kann porös oder nicht porös sein. Als Formkörper kommen Stränge, Tabletten, Wagenräder, Sterne, Monolithen, Kugeln, Splitt, Ringe oder Extrudate in Betracht. Besonders bevorzugt sind Kugeln, Tabletten und Stränge.

In der Regel haben die inertten Träger BET-Oberflächen von 0 bis 1000 m²/g bevorzugt von 0,1 bis 400 m²/g.

Die Aufbringung der Sole auf den Träger kann nach verschiedenen Techniken erfolgen, die die Verteilung der Aktivkomponente beeinflussen. Zur Erzeugung dünner Schalen der Aktivkomponente für den gesamten Strangquerschnitt wird das Sol auf einen indirekt beheizten Träger aufgesprüht. Man geht dabei so vor, daß der Träger in einem drehbaren, beheizbaren Pelletierteller vorgelegt und durch ein Heißluftgebläse auf Temperaturen zwischen 80 und 200°C aufgeheizt wird. Während der Teller gedreht wird, sprüht man das Sol auf den Träger auf. Durch das Drehen des Tellers wird die Durchmischung der Trägerteilchen, z.B. Stränge oder Splitt, gewährleistet. Beim Kontakt mit dem heißen Träger verdampft die Flüssigkeit im Sol und die Aktivkomponente bleibt auf dem Träger zurück. Durch diese Aufbringtechnik entstehen Katalysatoren, in denen die Aktivkomponente in dünnen Schichten, die im allgemeinen kleiner als 5 µm sind, auf dem Träger aufgebracht ist. Die Teilchengröße der Edelmetallagglomerate liegt im allgemeinen in derselben Größenordnung wie im Sol. Der Katalysator wird dann bei einer Temperatur, die 150°C nicht überschreitet, getrocknet.

Eine andere Technik zur Aufbringung der Aktivkomponente besteht darin, den Träger entsprechend seiner vorher ermittelten Wasseraufnahme, die im wesentlichen seinem Porenvolumen entspricht, mit einem Metallsol zu tränken. Nach Abtropfen des Trägers wird dieser dann bei einer Temperatur, die 150°C nicht übersteigt, getrocknet. Derart hergestellte Katalysatoren weisen die Aktivkomponente überraschenderweise ebenfalls in einer sehr dünnen Schicht auf. In diesem Fall liegt die Aktivkomponente jedoch, wenn makroporöse Träger eingesetzt werden, in den von außen zugänglichen Makroporen angereichert vor, während beim Aufsprühen des Sols im wesentlichen eine Gleichverteilung der Aktivkompo-

nente in Mikro- und Makroporen erfolgt. Ein wesentlicher Vorteil der Soltränk- und Solaufsprühtechnik besteht darin, daß die Aktivkomponente nach Aufbringen des Sols auf dem Träger im wesentlichen bereits im reduzierten Zustand vorliegt. Damit kann 5 eine Reduktion der Aktivkomponente bei hohen Temperaturen, die im allgemeinen ein Zusammensintern der Aktivkomponente bewirkt und dadurch die katalytische Oberfläche verringert, entfallen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Vinyl-
10 oxiran oder Lösungen des Vinyloxirans in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel in Gegenwart der erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren bei Temperaturen von im allgemeinen 0 bis 200°C, vorzugsweise von 10 bis 130°C, insbesondere von 20 bis 100°C und besonders bevorzugt bei 25 bis
15 60°C bei einem Druck von im allgemeinen 1 bis 300 bar, vorzugsweise von 1 bis 100 bar und besonders bevorzugt von 1 bis 50 bar hydriert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne Lösungsmittel oder vor-
20 teilhaft in Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Derartige Lösungsmittel können beispielsweise sein: Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, Di-n-butylether, Dimethoxyethan und Diisopropylether, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-
25 propanol, n-Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol, C₂ - bis C₄-Glycole, Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Benzol, Toluol und Xylol, und N-Alkyl-Lactame wie N-Methylpyrrolidon und N-Octylpyrrolidon.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich, in der Gasphase oder in der flüssigen Phase, ausgeübt werden. Bei der kontinuierlichen Betriebsweise können beispielsweise Rohrreaktoren vorteilhaft eingesetzt werden, in denen der Katalysator als Festbett angeordnet ist, über
35 das die Reaktionsmischung in Sumpf- oder Rieselfahrweise geleitet werden kann. Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise kann der Katalysator z.B. in Rührreaktoren in suspendierter Form oder vorteilhaft in einem Festbett angeordnet, z.B. bei Verwendung von Schlaufenreaktoren, verwendet werden.

40

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung zur Isolierung des 1,2-Butylenoxids kann auf herkömmliche Weise, z.B. durch Destillation, erfolgen.

45 Das als Ausgangsmaterial benötigte Vinyloxiran kann z.B. nach dem Verfahren von US-A 4,897,498 durch partielle Oxidation von 1,3-Butadien an Silberkatalysatoren hergestellt werden.

1,2-Butylenoxid findet als Kraftstoffadditiv und als Stabilisator von Chlorkohlenwasserstoffen Verwendung.

Herstellung der Katalysatoren

5

Beispiel 1: Herstellung des Katalysators A (Pd auf Al_2O_3)

Zur Darstellung eines stabilen Pd-Sols wurden 1,60 g einer 11 gew.-%igen $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 5 g Polyvinylpyrrolidon in 10 1,17 l Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 25 ml einer 0,8 gew.-%igen N_2H_4 -Lösung zugegeben, 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde ein Palladiumsol mit einem Gehalt von 0,15 g Pd/l erhalten. 400 ml dieses Sols wurden mit 600 ml Wasser auf 1 l verdünnt. 15 100 g eines Al_2O_3 -Trägers mit einer BET-Oberfläche von $290 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden im beheizten Pelletierteller vorgelegt und mit dem zuvor hergestellten verdünnten Sol besprüht. Der Katalysator wurde 16 h bei 120°C getrocknet. Nach dieser Trockenzeit enthielt der Katalysator 0,05 Gew.-% Palladium, bezogen auf den Trägerkatalysator.

20

Beispiel 2: Herstellung des Katalysators B (Pd auf Al_2O_3)

Zur Herstellung des Katalysators B wurde wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren, mit dem Unterschied, daß nur 267 ml des un- 25 verdünnten Sols auf 1000 ml verdünnt wurden. 100 g eines Al_2O_3 -Trägers mit einer BET-Oberfläche von $244 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden im beheizten Pelletierteller vorgelegt und mit dem zuvor hergestellten verdünnten Sol besprüht. Der Katalysator wurde 16 h bei 120°C getrocknet. Nach dieser Trockenzeit enthielt der Katalysator 0,035 30 Gew.-% Palladium, bezogen auf den Trägerkatalysator.

Beispiel 3: Herstellung des Katalysators C (Pd auf Al_2O_3)

Zur Darstellung eines stabilen Pd-Sols wurden 9,09 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 35 einer 11 gew.-%igen Lösung und 5 g Polyvinylpyrrolidon in 990 ml eines 1:1 Gemisches aus Ethanol und Wasser gelöst. Die Lösung wurde 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde ein Palladiumsol mit einem Gehalt von 1 g Pd/l erhalten. 20 ml dieses Sols wurden mit 980 ml 40 Wasser auf 1 l verdünnt. 100 g eines Al_2O_3 -Trägers mit einer BET-Oberfläche von $244 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden im beheizten Pelletierteller vorgelegt und mit dem zuvor hergestellten verdünnten Sol besprüht. Der Katalysator wurde 16 h bei 120°C getrocknet. Nach dieser Trockenzeit enthielt der Katalysator laut Analyse 0,023 Gew.-% 45 Palladium, bezogen auf den Trägerkatalysator.

Beispiel 4: Herstellung des Katalysators D (Pd auf Al_2O_3)

Zur Darstellung eines stabilen Pd-Sols wurden 1,60 g einer 11 gew.-%igen $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 5 g Polyvinylpyrrolidon in 1170 ml 5 Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 25 ml einer 0,8 gew.-%igen N_2H_4 -Lösung zugegeben, 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 h zum Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen wurde ein Palladiumsol mit einem Gehalt von 0,15 g 10 Pd/l erhalten. 33 ml dieses Sols wurden mit Wasser auf 1 l verdünnt. 100 g eines Al_2O_3 -Trägers mit einer BET-Oberfläche von 270 m^2/g wurden im beheizten Pelletierteller vorgelegt und mit dem zuvor hergestellten verdünnten Sol besprüht. Der Katalysator wurde 16 h bei 120°C getrocknet. Nach dieser Trockenzeit enthielt 15 der Katalysator 0,005 Gew.-% Palladium, bezogen auf den Trägerkatalysator.

Beispiel 5: Herstellung des Katalysators E (Pd auf Steatit)

20 Zur Darstellung eines stabilen Pd-Sols wurden 27,27 g einer 11 gew.-%igen $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 5 g Polyvinylpyrrolidon in 990 ml eines 1:1 Gemisches aus Ethanol und Wasser gelöst. Die Lösung wurde 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde ein Palladiumsol mit einem 25 Gehalt von 3 g Pd/l erhalten. 17 ml wurden in drei Tränkstufen (2 mal 6 ml und einmal 5 ml) auf 100 g eines Steatit-Trägers (Steatit-Kugeln ohne innere Oberfläche) aufgebracht. Zwischen jedem Tränkschritt lag etwa 1 h und die Kugeln wurden während dieser Zeit mehrmals aufgeschüttelt. Der Katalysator wurde 16 h bei 30 120°C getrocknet. Nach dieser Trockenzeit enthielt der Katalysator 0,027 Gew.-% Palladium, bezogen auf den Trägerkatalysator.

Beispiel 6: Herstellung des Katalysators F (Pd auf SiO_2)

35 1,37 g einer 11 gew.-%igen $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurden mit 2,25 l Wasser gemischt und die Lösung mit 1,5 g Polyvinylpyrrolidon versetzt. Zu dieser Lösung wurden 750 ml Ethanol gegeben und die Lösung 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde ein stabiles Sol erhalten. 400 ml dieses Sols wurden auf 1 l verdünnt. Das 40 verdünnte Sol wurde im beheizten Pelletierteller auf 100 g

eines SiO_2 -Trägers mit einer BET-Oberfläche von $136 \text{ m}^2/\text{g}$ gesprüht. Anschließend wurde der Katalysator 16 h bei 120°C getrocknet. Der so erhaltene Katalysator hatte einen Pd-Gehalt von 0,024 %.

5 Beispiel 7: Herstellung des Katalysators G (Re auf Al_2O_3)

1,127 g Rhenium(V)-chlorid wurden in 700 ml Wasser unter Zugabe von 1,5 g Polyvinylpyrrolidon gelöst. Diese Lösung wurde mit 300 ml Ethanol versetzt und 4 h am Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen
10 erhielt man ein stabiles Sol ($0,6 \text{ g/l}$). 83 ml dieses Sols wurden mit Wasser auf 1 l verdünnt. 100 g eines Al_2O_3 -Trägers mit einer BET-Oberfläche von $222 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden im beheizten Pelletierteller vorgelegt und mit dem zuvor hergestellten verdünnten Sol besprüht. Der Katalysator wurde 16 h bei 120°C getrocknet. Nach die-
15 ser Trockenzeit enthielt der Katalysator 0,05 Gew.-% Rhenium, bezogen auf den Trägerkatalysator.

Beispiel 8: Herstellung des Katalysators H (Ru auf Al_2O_3)

20 1,68 g Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat wurden in 700 ml Wasser unter Zugabe von 5 g Polyvinylpyrrolidon gelöst. Diese Lösung wurde mit 300 ml Ethanol versetzt und 4 h am Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen erhielt man ein stabiles Sol ($0,6 \text{ g/l}$). 83 ml dieses Sols wurden mit Wasser auf 1 l verdünnt. 100 g des in Bei-
25 spiel 7 beschriebenen Trägers wurden im beheizten Pelletierteller vorgelegt und mit dem zuvor hergestellten verdünnten Sol besprüht. Der Katalysator wurde 16 h bei 120°C getrocknet. Nach dieser Trockenzeit enthielt der Katalysator laut Analyse 0,05 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf den Trägerkatalysator.

30

Beispiel 9: Herstellung des Katalysators I (Rh auf Al_2O_3)

1,73 g Rhodium(III)-chlorid-Hydrat wurden in 700 ml Wasser unter Zugabe von 1 g Polyvinylpyrrolidon gelöst. Diese Lösung wurde mit
35 300 ml Ethanol versetzt und 4 h am Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen erhielt man ein stabiles Sol ($0,6 \text{ g/l}$). 83 ml dieses Sols wurden mit Wasser auf 1 l verdünnt. 100 g des in Beispiel 7 beschriebenen Trägers wurden im beheizten Pelletierteller vorgelegt und mit dem zuvor hergestellten verdünnten Sol besprüht. Der Ka-
40 talysator wurde 16 h bei 120°C getrocknet. Nach dieser Trockenzeit enthielt der Katalysator 0,05 Gew.-% Rhodium, bezogen auf den Trägerkatalysator.

Hydrierbeispiele

Beispiel 10

- 5 In einem 50 ml-Autoklaven wurden die zu hydrierende Lösung aus 2,5 g Vinyloxiran und 22,5 g Tetrahydrofuran mit 0,5 g suspendiertem Katalysator A bei 25°C und 40 bar 8 h lang mit Wasserstoff hydriert. Nach gaschromatographischer Untersuchung des Hydrier-
 austrages wurden bei quantitativem Vinyloxiran-Umsatz 90 mol-%
 10 1,2-Butylenoxid, 1,0 mol-% n-Butyraldehyd und 1,7 mol-% n-Butanol erhalten.

Beispiele 11 bis 18

- 15 2,5 g Vinyloxiran in 22,5 g Tetrahydrofuran wurden wie in Beispiel 1 beschrieben bei 40 bar an den Katalysatoren B - I hydriert. Nachstehende Tabelle zeigt die Hydrierbedingungen, Temperatur, Druck und Reaktionszeit und die gaschromatographischen Analyseergebnisse der Hydrierausträge.

20

Tabelle

Bsp.	Katalysator	Kat. [g]	T [°C]	Reaktionszeit [h]	VO-Umsatz [%]	Ausbeute [mol-%]		
						BO	n-BA	n-BuOH
25	11	B	1	20	4	100	85	1 3
	12	C	1	20	4	100	82	2 3
30	13	D	1	20	8	100	80	1 4
	14	E	1	20	6	100	81	2 6
	15	F	0,5	25	6	100	83	4 4
35	16	G	1	20	17	100	74	1 2
	17	H	2	20	24	100	74	1 2
	18	I	1	20	8	100	83*	1 3

VO = Vinyloxiran, BO = 1,2-Butylenoxid, n-BA = n-Butyraldehyd,
 n-BuOH = n-Butanol

40 Bsp. = Beispiel, Kat. = Katalysator

* Raum-Zeit-Ausbeute: 550 kg BO/kg Rh * h



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Butylenoxid durch katalyti-
5 sche Hydrierung von Vinyloxiran an einem Heterogen-
katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysa-
tor verwendet, der durch Aufbringen mindestens eines Elements
der Gruppen 7 bis 11 des Periodischen Systems der Elemente in
Form eines Sols auf einen inerten Träger hergestellt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
einen Katalysator verwendet, der als Aktivkomponente
Palladium, Platin, Rhodium, Rhenium oder Ruthenium enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man einen Katalysator verwendet, der Palladium auf Aluminium-
oxid enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
20 net, daß das Sol durch Reduktion eines Salzes eines Elements
der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems in Gegenwart von
Polyvinylpyrrolidon hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als
25 Reduktionsmittel Hydrazin oder Ethanol verwendet wird.

30

35

40

45





Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Butylenoxid durch katalytische Hydrierung von Vinyloxiran an einem Heterogenkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Aufbringen mindestens eines Elements der Gruppe Palladium, Platin, Rhodium, Rhenium oder Ruthenium in Form eines Sols auf einen inerten Träger hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der Palladium auf Aluminiumoxid enthält.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol durch Reduktion eines Salzes eines Elements der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems in Gegenwart von Polyvinylpyrrolidon hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel Hydrazin oder Ethanol verwendet wird.

Selective hydrogenation of vinyloxirane to 1,2-butylene oxide over heterogeneous catalysts

- 5 The present invention relates to an improved process for preparing 1,2-butylene oxide by catalytic hydrogenation of vinyloxirane over heterogeneous catalysts.

The hydrogenation of vinyloxirane by heterogeneous catalysis is
10 known.

According to US-A 2,561,984, the hydrogenation of vinyloxirane in ethanol over a palladium on activated carbon catalyst at 25°C/2 bar gives n-butyraldehyde as main product after a reaction
15 time of 3 h. By contrast, Raney nickel catalyst at 25°C and 2 bar chiefly produces n-butanol after a reaction time of 1.5 h. Nothing is reported about the formation of 1,2-butylene oxide.

A paper by Aizikovich et al. (J. Gen. Chem. USSR, 28 (1958) 3076)
20 describes the catalytic hydrogenation of vinyloxirane in methanol or ethanol over platinum, palladium and Raney nickel catalysts. A supported palladium catalyst (1.8% by weight of palladium on calcium carbonate) at 15°C/1 bar results mainly in the formation of n-butanol. Crotyl alcohol is reported as the most important
25 intermediate compound of the hydrogenation, although the formation of n-butyraldehyde is observed as well. Again there is no mention of the formation of 1,2-butylene oxide.

In US-A 5,077,418 and US-A 5,117,013 it is reported that the
30 hydrogenation of vinyloxirane solutions over palladium-containing catalysts gives n-butyraldehyde as main product. For instance, hydrogenation of vinyloxirane together with tetrahydrofuran as solvent over a supported palladium catalyst (5% by weight of palladium on activated carbon) at a temperature of from 50 to 55°C
35 and a pressure of 3.5 bar gives after a reaction time of 3 h a hydrogenation effluent comprising 55% of n-butyraldehyde, only 27% of 1,2-butylene oxide and 9% of n-butanol. If the hydrogenation is carried out over alumina-supported palladium catalysts (5% of Pd/Al₂O₃), only traces of 1,2-butylene oxide are formed
40 after 6 hours at from 25 to 55°C and a pressure of 3.5 bar or after 4 hours at 100°C and 20.7 bar. n-Butyraldehyde is formed as the main product with a selectivity of, respectively, 87% or 78% and quantitative conversion. The two US applications also describe the hydrogenation of vinyloxirane over Raney nickel,
45 when n-butanol is formed as the main product. The 1,2-butylene oxide yield is relatively low at 41%. The hydrogenation of vinyloxirane over a supported platinum catalyst (1% by weight of

Pt/Al₂O₃) at 100°C and 20.7 bar hydrogen pressure produces after 4.6 h and complete conversion only 40% of 1,2-butylene oxide and also 23% of n-butanol, 24% of butanols, 5% of crotonaldehyde and 3% of n-butyraldehyde. Other platinum catalysts give even lower 5 1,2-butylene oxide yields.

US-A 5,077,418 and US-A 5,117 013 further teach that high 1,2-butylene oxide yields are obtained only with rhodium catalysts.

10 The hydrogenation of vinyloxirane solutions with various supported rhodium catalysts (5% by weight of rhodium on activated carbon, 5% by weight of rhodium on alumina) which, however, have a high content of the costly noble metal rhodium, or hydrated rhodium oxide (Rh₂O₃ * x H₂O) gives 1,2-butylene oxide contents of 15 60 to 93%. The disadvantage of this process is the low space-time yield based on the rhodium used. For instance, the space-time yield in Example 2 of US-A 5,117,013 is only 110 kg of 1,2-butylene oxide/kg of Rh * h.

20 Neftekhimiya 33 (1993) 131 describes the hydrogenation of vinyloxirane over nickel, palladium and copper catalysts. Using Raney nickel or nickel on kieselguhr as catalyst, the hydrogenation proceeds mainly with cleavage of the epoxide ring, which leads to predominant formation of 1-butenols and n-butanol. The 25 yields of butylene oxide are low. For instance, a hydrogenation trial in methanol at 20°C/60 bar hydrogen pressure over a Raney nickel catalyst pretreated with isopropanol, nicotinic acid, pyridine and morpholine gave a butylene oxide selectivity of only 37% at 89% conversion. Palladium catalysts, it is true, give 30 higher butylene oxide selectivities compared with nickel catalysts. For example, after 13 min reaction at 15°C/60 bar hydrogen pressure without a solvent, a palladium/activated carbon catalyst yields 81% of butylene oxide based on converted vinyloxirane, at a conversion of 61%. Since vinyloxirane and 1,2-butylene oxide 35 are virtually impossible to separate by distillation, however, this process has no industrial relevance. Copper catalysts have a lower hydrogenation activity and lead to an industrially impracticable resinification of the hydrogenation effluent.

40 German Patent Application P 44 22 046.4 relates to palladium catalysts produced by impregnating certain support materials with metal salts (Pd/BaSO₄, Pd/ZrO₂, Pd/TiO₂, Pd/Re/support) for use in the selective hydrogenation of vinyloxirane to 1,2-butylene oxide. Despite the high butylene oxide selectivities described in 45 this reference, relatively large amounts of butyraldehyde are formed as byproduct (4-20%).

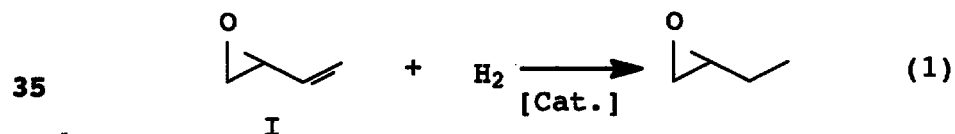
DE-A 44 07 486 teaches the hydrogenation of vinyloxirane over catalysts obtained by vapor deposition of the catalytically active elements on a support of metal foil or metal wire wovens. These catalysts make possible a highly selective conversion to the desired product (1,2-butylene oxide yield: 75-90%), but the metal supports used are relatively costly.

German Patent Application 19 532 645.8 relates to the catalytic hydrogenation of vinyloxirane over heterogeneous catalysts prepared by gas phase deposition of elements of groups 7 to 11 of the Periodic Table on an inert, nonmetallic support.

It is an object of the present invention to provide a more economical process for preparing 1,2-butylene oxide from vinyloxirane whereby 1,2-butylene oxide is formed in high yield and selectivity and for which the hydrogenation catalysts used are inexpensive to make, especially through the use of inexpensive support materials, through simple application of the active component and through the use of small amounts of active component.

We have found that this object is achieved by a process for preparing 1,2-butylene oxide by catalytic hydrogenation of vinyloxirane over a heterogeneous catalyst, which comprises using a catalyst prepared by applying at least one element of groups 7 to 11 of the Periodic Table in the form of a sol to an inert support.

The process of the invention makes it possible to hydrogenate the double bond of vinyloxirane (I) selectively according to equation (1)



without the sensitive epoxide ring being hydrogenolytically cleaved to any appreciable extent during the hydrogenation and without appreciable occurrence of other secondary reactions, for example isomerization of the vinyloxirane, for example to crotonaldehyde which is subsequently hydrogenated to crotyl alcohol and butanol. When rhodium catalysts are used, higher productivities based on noble metal used can be achieved compared with the rhodium catalysts described in US-A 5,077,418 and US-A 5,117,013.

The catalysts used according to the invention are prepared by applying elements of groups 7 to 11 of the Periodic Table, preferably Re, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, in particular Re, Ru, Rh, Pd and Pt, as sol to an inert support. The catalysts of the invention include one or more of the metals mentioned.

The catalysts of the invention preferably have a metal content of from 0.001 to 2% by weight, advantageously from 0.005 to 0.5% by weight, in particular from 0.005 to 0.1% by weight, based on the catalyst. The catalyst is prepared by spraying a hot support, or by impregnating the support, with a previously prepared sol. The metal sol is a colloidal substance and can be prepared according to known methods, for example from metal salts in which the metal is present in an oxidation state greater than zero. It is possible to use aqueous solutions of the chlorides, acetates or nitrates of the metal, for example. However, other metal salts are usable as well; there is no restriction as regards the anion. Suitable reducing agents include organic compounds such as ethanol, methanol, carboxylic acids and their alkali metal salts and also inorganic compounds such as N_2H_4 or $NaBH_4$. Preference is given to hydrazine N_2H_4 and ethanol. The size of the metal particles in the sol depends on the strength of the reducing agent used and on the metal salt used. The sols can be stabilized by addition of organic polymers such as polyamines, polyvinylpyrrolidone or polyacrylates, in which case polyvinylpyrrolidone PVP is preferred. However, the sols can also be prepared according to other procedures described in the literature. Bönemann et al. (Angew. Chemie, 103 (1991) 1334), for example, describe the preparation of stable metal sols by reduction of metal salts with $(C_8H_{17})_4N[BEtH_3]$.

Suitable inert support substances for the catalysts usable in the process of the invention include for example shaped articles in glass, quartz glass, ceramic, titania, zirconia, alumina, aluminosilicates, borates, steatite, magnesium silicate, silica, silicates, carbon, eg. graphite, or mixtures thereof. Alumina is preferred. The support can be porous or nonporous. Suitable shapes are extrudates, tablets, wagon wheels, stars, monoliths, spheres, chippings or rings. Particular preference is given to spheres, tablets and extrudates.

The inert supports typically have BET surface areas of from 0 to 1000 m^2/g , preferably from 0.1 to 400 m^2/g .

The sols can be applied to the support by various techniques which influence the distribution of the active component. To produce thin shells of the active component for the entire extrudate

cross-section, the sol is sprayed onto an indirectly heated support. This is done by presenting the support in a rotatable, heatable pelletizing pan and heating it to temperatures within the range from 80 to 200°C by means of a hot air blower. As the
5 pan turns, the sol is sprayed onto the support. The turning of the pan ensures that the support particles, for example extrudates or chippings, are thoroughly mixed. On contact with the hot support, liquid in the sol evaporates, leaving the active component behind on the support. This application technique produces
10 catalysts in which the active component is applied on the support in thin layers which are generally less than 5 μm . The particle size of the noble metal agglomerates is generally of the same order of magnitude as in the sol. The catalyst is then dried at a temperature which does not exceed 150°C.

15 Another technique for applying the active component comprises impregnating the support with a metal sol in accordance with the support's previously determined water absorption capacity, which corresponds essentially to its pore volume. After the support has
20 stopped dripping, it is dried at a temperature which does not exceed 150°C. In catalysts prepared in this way the active component is surprisingly likewise present in a very thin layer. However, when macroporous supports are used, the active component is in this case preferentially present in the externally accessible
25 macropores, while, when the sol is sprayed on, essentially an equal distribution of the active component in micropores and macropores takes place. An essential advantage of the sol impregnation and sol spraying technique is that, after the sol has been applied to the support, the active component is essen-
30 tially already present in the reduced state. This obviates the need for a reduction of the active component at high temperatures, which generally causes the active component to sinter together and so reduce the catalytic surface area.

35 The process of the invention involves hydrogenating vinyloxirane, or solutions of vinyloxirane in a solvent which is inert under the reaction conditions, in the presence of the catalysts to be used according to the invention at temperatures of from generally 0 to 200°C, preferably from 10 to 130°C, in particular from 20 to
40 100°C, and particularly preferably at from 25 to 60°C, at a pressure of from in general 1 to 300 bar, preferably from 1 to 100 bar and particularly preferably from 1 to 50 bar.

The process of the invention can be carried out without a solvent
45 or preferably in the presence of a solvent which is inert under the reaction conditions. Such solvents include for example ethers such as tetrahydrofuran, dioxane, methyl tert-butyl ether,

di-n-butyl ether, dimethoxyethane and diisopropyl ether, alcohols such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol and tert-butanol, C₂-C₄-glycols, hydrocarbons such as petroleum ether, benzene, toluene and xylene, and N-alkyllactams 5 such as N-methylpyrrolidone and N-octylpyrrolidone.

The process of the invention can be carried out both continuously and batchwise, in the gas phase or in the liquid phase. A continuous process can be carried out with advantage for example, in 10 tubular reactors in which the catalyst is present as a fixed bed over which the reaction mixture can be passed in the upflow or downflow direction. In a batchwise process, the catalyst can be used for example in suspended form in stirred reactors or preferably in the form of a fixed bed, for example when using loop 15 reactors.

The reaction mixture can be worked up for 1,2-butylene oxide in a conventional manner, for example by distillation.

20 The vinyloxirane required as starting material can be prepared for example by the process of US-A 4,897,498 by partial oxidation of 1,3-butadiene over silver catalysts.

1,2-Butylene oxide is used as a motor fuel additive and as a sta- 25 bilizer of chlorinated hydrocarbons.

Preparation of catalysts

Example 1: preparation of catalyst A (Pd on Al₂O₃)

30

To prepare a stable Pd sol, 1.60 g of 11% strength by weight Pd(NO₃)₂ solution and 5 g of polyvinylpyrrolidone were dissolved in 1.17 l of water. 25 ml of 0.8% strength by weight N₂H₄ solution were added, and the mixture was stirred at room temperature for 35 1/2 hour and then refluxed for 4 h. On cooling, a palladium sol containing 0.15 g of Pd/l was obtained. 400 ml of this sol were diluted to 1 l with 600 ml of water. 100 g of an Al₂O₃ support having a BET surface area of 290 m²/g were presented in a heated pelletizing pan and sprayed with the previously prepared dilute 40 sol. The catalyst was dried at 120°C for 16 h. Thereafter the catalyst contained 0.05% by weight of palladium, based on the supported catalyst.

45

Example 2: preparation of catalyst B (Pd on Al_2O_3)

Example 1 was repeated except that only 267 ml of the undiluted sol were diluted to 1000 ml. 100 g of an Al_2O_3 support having a BET surface area of 244 m^2/g were presented in the heated pelletizing pan and sprayed with the previously prepared dilute sol. The catalyst was dried at 120°C for 16 h. Thereafter the catalyst contained 0.035% by weight of palladium, based on the supported catalyst.

10

Example 3: preparation of catalyst C (Pd on Al_2O_3)

To prepare a stable Pd sol, 9.09 g of 11% strength by weight $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ solution and 5 g of polyvinylpyrrolidone were dissolved in 990 ml of a 1:1 mixture of ethanol and water. The solution was stirred at room temperature for 1/2 h and then refluxed for 4 h. On cooling, a palladium sol containing 1 g of Pd/l was obtained. 20 ml of this sol were diluted to 1 l with 980 ml of water. 100 g of an Al_2O_3 support having a BET surface area of 244 m^2/g were presented in a heated pelletizing pan and sprayed with the previously prepared dilute sol. The catalyst was dried at 120°C for 16 h. Thereafter the catalyst contained 0.023% by weight of palladium, based on the supported catalyst.

25 Example 4: preparation of catalyst D (Pd on Al_2O_3)

To prepare a stable Pd sol, 1.60 g of 11% strength by weight $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ solution and 5 g of polyvinylpyrrolidone were dissolved in 1170 ml of water. 25 ml of 0.8% strength by weight N_2H_4 solution were added, and the mixture was stirred at room temperature for 1/2 hour and then refluxed for 4 h.

On cooling, a palladium sol containing 0.15 g of Pd/l was obtained. 33 ml of this sol were diluted to 1 l with water. 100 g of an Al_2O_3 support having a BET surface area of 270 m^2/g were presented in a heated pelletizing pan and sprayed with the previously prepared dilute sol. The catalyst was dried at 120°C for 16 h. Thereafter the catalyst contained 0.005% by weight of palladium, based on the supported catalyst.

40

Example 5: preparation of catalyst E (Pd on steatite)

To prepare a stable Pd sol, 27.27 g of 11% strength by weight $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ solution and 5 g of polyvinylpyrrolidone were dissolved in 990 ml of a 1:1 mixture of ethanol and water. The solution was stirred at room temperature for 1/2 hour and then refluxed for 4 h. On cooling, a palladium sol containing 3 g of Pd/l was ob-

tained. 17 ml were applied in three impregnating stages (2 times 6 ml and once 5 ml) to 100 g of a steatite support (steatite balls without internal surface area). Between each impregnating step an interval of about 1 h was observed, during which the 5 balls were repeatedly shaken. The catalyst was dried at 120°C for 16 h. Thereafter the catalyst contained 0.027% by weight of palladium, based on the supported catalyst.

Example 6: preparation of catalyst F (Pd on SiO₂)

10

1.37 g of 11% strength by weight Pd(NO₃)₂ solution were mixed with 2.25 l of water, and the solution was mixed with 1.5 g of polyvinylpyrrolidone. To this solution were added 750 ml of ethanol, and the solution was refluxed for 4 h. On cooling, a stable sol 15 was obtained. 400 ml of this sol were diluted to 1 l. The dilute sol was sprayed in a heated pelletizing pan onto 100 g of an SiO₂ support having a BET surface area of 136 m²/g. The catalyst was then dried at 120°C for 16 h. The resulting catalyst had a Pd content of 0.024%.

20

Example 7: preparation of catalyst G (Re on Al₂O₃)

1.127 g of rhenium(V) chloride were dissolved in 700 ml of water with the addition of 1.5 g of polyvinylpyrrolidone. This solution 25 was admixed with 300 ml of ethanol and stirred under reflux for 4 h. On cooling, a stable sol was obtained (0.6 g/l). 83 ml of this sol were diluted to 1 l with water. 100 g of an Al₂O₃ support having a BET surface area of 222 m²/g were presented in a heated pelletizing pan and sprayed with the previously prepared dilute 30 sol. The catalyst was dried at 120°C for 16 h. Thereafter the catalyst contained 0.05% by weight of rhenium, based on the supported catalyst.

Example 8: preparation of catalyst H (Ru on Al₂O₃)

35

1.68 g of ruthenium(III) chloride hydrate were dissolved in 700 ml of water with the addition of 5 g of polyvinylpyrrolidone. This solution was admixed with 300 ml of ethanol and stirred under reflux for 4 h. On cooling, a stable sol was obtained 40 (0.6 g/l). 83 ml of this sol were diluted to 1 l with water. 100 g of the support described in Example 7 were presented in a heated pelletizing pan and sprayed with the previously prepared dilute sol. The catalyst was dried at 120°C for 16 h. Thereafter, according to analysis, the catalyst contained 0.05% by weight of 45 ruthenium, based on the supported catalyst.

Example 9: preparation of catalyst I (Rh on Al₂O₃)

1.73 g of rhodium(III) chloride hydrate were dissolved in 700 ml of water with the addition of 1 g of polyvinylpyrrolidone. This solution was admixed with 300 ml of ethanol and stirred under reflux for 4 h. On cooling, a stable sol was obtained (0.6 g/l). 83 ml of this sol were diluted to 1 l with water. 100 g of the support described in Example 7 were presented in a heated pelletizing pan and sprayed with the previously prepared dilute sol. The catalyst was dried at 120°C for 16 h. Thereafter the catalyst contained 0.05% by weight of rhodium, based on the supported catalyst.

Hydrogenation examples

15

Example 10

A solution of 2.5 g of vinyloxirane in 22.5 g of tetrahydrofuran was hydrogenated with hydrogen in a 50 ml autoclave at 25°C and 40 bar for 8 h using 0.5 g of suspended catalyst A. According to gas-chromatographic analysis of the hydrogenation effluent, 90 mol% of 1,2-butylene oxide, 1.0 mol% of n-butyraldehyde and 1.7 mol% of n-butanol were obtained at quantitative vinyloxirane conversion.

25

Examples 11 to 18

2.5 g of vinyloxirane in 22.5 g of tetrahydrofuran were hydrogenated at 40 bar over catalysts B - I as described in Example 1. The table which follows shows the hydrogenation conditions, temperature, pressure and reaction time and the gas-chromatographic analysis results of the hydrogenation effluents.

35

40

45

Table

5	Ex.	Catalyst	Cat. [g]	T [°C]	Reaction time [h]	VO conversion [%]	Yield [mol%]		
							BO	n-BA	n-BuOH
5	11	B	1	20	4	100	85	1	3
	12	C	1	20	4	100	82	2	3
	13	D	1	20	8	100	80	1	4
10	14	E	1	20	6	100	81	2	6
	15	F	0.5	25	6	100	83	4	4
	16	G	1	20	17	100	74	1	2
15	17	H	2	20	24	100	74	1	2
	18	I	1	20	8	100	83*	1	3

VO = vinyloxirane, BO = 1,2-butylene oxide, n-BA = n-butyraldehyde,

n-BuOH = n-butanol

20 Ex.= Example, Cat. = catalyst

* Space-time yield: 550 kg of BO/kg of Rh * h

25

30

35

40

45

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



We claim:

1. A process for preparing 1,2-butylene oxide by catalytic
5 hydrogenation of vinyloxirane over a heterogeneous catalyst,
which comprises using a catalyst prepared by applying at
least one element of groups 7 to 11 of the Periodic Table in
the form of a sol to an inert support.
- 10 2. A process as claimed in claim 1, wherein the catalyst used
includes palladium, platinum, rhodium, rhenium or ruthenium
as active component.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the catalyst
15 used comprises palladium on alumina.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the sol
is prepared by reducing a salt of an element of groups 7 to
20 10 of the Periodic Table in the presence of polyvinylpyrroli-
done.
5. A process as claimed in claim 4, wherein hydrazine or ethanol
is used as reducing agent.

25

30

35

40

This Sheet Has Been Replaced

45



Selective hydrogenation of vinyloxirane to 1,2-butylene oxide
over heterogeneous catalysts

5 Abstract

A process for preparing 1,2-butylene oxide by catalytic hydrogenation of vinyloxirane over a heterogeneous catalyst comprises using a catalyst prepared by applying at least one element of
10 groups 7 to 11 of the Periodic Table in the form of a sol to an inert support.

15

20

25

30

35

40

45



We claim:

1. A process for preparing 1,2-butylene oxide by catalytic
5 hydrogenation of vinyloxirane over a heterogeneous catalyst,
which comprises using a catalyst prepared by applying at
least one element from palladium, platinum, rhodium, rhenium
or ruthenium in the form of a sol to an inert support.
- 10 2. A process as claimed in claim 1, wherein the catalyst used
comprises palladium on alumina.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the sol is pre-
pared by reducing a salt of an element of groups 7 to 10 of
15 the Periodic Table in the presence of polyvinylpyrrolidone.
4. A process as claimed in claim 3, wherein hydrazine or ethanol
is used as reducing agent.

20

25

30

35

40

45



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C07D 301/00, 303/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/27182 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Juli 1997 (31.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00281 ✓ (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 1997 (22.01.97) ✓ (30) Prioritätsdaten: 196 02 710.1 26. Januar 1996 (26.01.96) ✓ DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). ✓ (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIGWART, Christoph [DE/DE]; Kurpfalzstrasse 9, D-69198 Schriesheim (DE). HEINEKE, Daniel [DE/DE]; Lindenstrasse 24, D-67065 Ludwigshafen (DE). FLICK, Klemens [DE/DE]; Am Bildstöckel 16, D-76863 Herxheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR THE SELECTIVE HYDRATION OF VINYLOXIRANE TO 1,2-BUTYLENE OXIDE ON HETEROGENEOUS CATALYSTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HYDRIERUNG VON VINYLOXIRAN ZU 1,2-BUTYLENOXID AN HETEROGENKATALYSATOREN (57) Abstract A process is disclosed for producing 1,2-butylene oxide by the catalytic hydration of vinyloxirane on a heterogeneous catalyst. The process is characterised by the use of a catalyst produced by coating an inert carrier with at least one element of groups 7-11 of the periodic table in the form of a sol. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung von 1,2-Butylenoxid durch katalytische Hydrierung von Vinyloxiran an einem Heterogenkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Aufbringen mindestens eines Elements der Gruppen 7 bis 11 des Periodischen Systems der Elemente in Form eines Sols auf einen inerten Träger hergestellt wird.		