



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248 317

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 12 84
(21) PV 10123-84

(51) Int. Cl. 4

C 07 C 29/14

(40) Zveřejněno 12 06 86
(45) Vydáno 01 08 88

(75)
Autor vynálezu

GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE,
HUML MIROSLAV ing., MOST,
KOPECKÝ IVAN ing.,
MACEK VLADIMÍR ing., LITVÍNOV,
ČÍROVÁ ALENA ing., HAMR U LITVÍNOVA,
ANTKOWICZ ERICH, LITVÍNOV

(54) Způsob hydrogenace aldehydů

Způsob hydrogenace aldehydů na příslušné alkoholy za přítomnosti katalyzátoru na nosiči tvořeném oxidem křemičitým s oxidem niklu případně chromu jako aktivními složkami, při němž hydrogenace probíhá při tlaku 0,5 až 15 MPa v rozmezí teplot 70 až 190 °C a při 1,1 až 20-tinásobném přebytku vodíku proti stechiometrickému poměru na pevně uložené vrstvě katalyzátoru, jehož výchozí nikelnatou sloučeninou je uhličitán nikelnatý a jehož makroporézní systém je vytvořen tepelným rozkladem uhličitánu nikelnatého.

Vynález se týká způsobu hydrogenace aldehydů, především n-butyraldehydu, izobutyraldehydu a 2-ethylhexenalu na příslušné alkoholy, tj. n-butanol, izobutanol a 2-ethylhexanol.

Významným petrochemickým procesem je hydroformylace propylenu za vzniku směsi n-butyraldehydu s izobutyraldehydem. Tyto dva aldehydy jsou v dalším technologickém stupni hydrogenovány na příslušné alkoholy - n-butanol a izobutanol buď po předchozím destilačním rozdělení, nebo případně ve směsi. Část n-butyraldehydu je po oddělení od izobutyraldehydu podrobována aldolizační reakcí za vzniku aldehydu o dvojnásobném počtu uhlovodíkových atomů v řetězci, tj. 2-ethylhexenalu. Rovněž tento aldehyd je hydrogenován na alkohol, kterým v tomto případě je 2-ethylhexanol. V případě velkého odbytu 2-ethylhexanolu je možno všechen n-butyraldehyd aldolizovat a jako konečné produkty vyrábět jen izobutanol a 2-ethylhexanol. Jmenované alkoholy jsou surovinou pro výrobu esterů používaných jako změkčovadla, složky akrylátových polymerů, komponentou nátěrových hmot apod.

Hydrogenace aldehydů na odpovídající alkoholy je prováděna v reaktoru s pevně uloženou vrstvou katalyzátoru. Při hydrogenaci se obvykle pracuje při tlaku v rozmezí 3 až 10 MPa a hydrogenovaný aldehyd nebo jejich směs zředěná cirkulovaným příslušným alkoholem nebo směsí alkoholů stéká po náplni katalyzátoru, přičemž převážná část reakční směsi aldehydů a alkoholů je v reaktoru přítomna v kapalně fázi. Současně se zředěným hydrogenovaným aldehydem nebo směsí aldehydů je do hydrogenacího reaktoru přiváděn vodík. Teploty na vstupu do hydrogenacího

reaktoru se obvykle pohybují v rozmezí 70 °C až 130 °C, přičemž je výhodné udržovat teplotu na vstupu do reaktoru vyšší než 90 °C. Maximální teplota v reaktoru, řízená odvodem reakčního tepla nebo jeho pohlcováním do látek přiváděných do reaktoru, nemá překročit 170 °C, vyjimečně 190 °C, aby se předešlo štěpným reakcím.

Jako katalyzátory pro hydrogenaci aldehydů se obvykle používají nosičové katalyzátory, u kterých jsou aktivními složkami Ni, Cr, Cu, Co nebo jejich směsi. Vhodnými nosiči jsou přírodní křemelina, syntetický kysličník křemičitý nebo jejich směsi.

Při hydrogenaci aldehydů na příslušné alkoholy je obvykle nutno dodržet přísné požadavky na kvalitu produktu, charakterizovanou maximální přípustnou koncentrací nezreagovaného aldehydu.

Nyní bylo zjištěno, že funkci hydrogenačního reaktoru konverze aldehydů na alkoholy především n-butyraldehydu, izobutyraldehydu a 2-ethylhexenalu na příslušné alkoholy, za přítomnosti katalyzátoru na nosiči tvořeném oxidem křemičitým s oxidem niklu případně chromu jako aktivní složkou, lze zlepšit způsobem podle vynálezu, při němž hydrogenace probíhá při tlaku 0,5 až 15 MPa v rozmezí teplot 70 až 190 °C a 1,1 až 20-tinásobném přebytku vodíku proti stechiometrickému poměru na pevně uložené vrstvě katalyzátoru, jehož výchozí nikelnatou sloučeninou je uhličitan nikelnatý a jehož makroporézní systém je vytvořen tepelným rozkladem uhličitanu nikelnatého. Katalyzátor se připravuje tak, že se roztok křemičitanu sodného sraží kyselinou solnou za přítomnosti elektrolytu, sraženina se odfiltruje, promyje a přímo nebo po vysušení se smísí s uhličitanem nikelnatým, vodou, pojidlem a granulačními přísadami. Vzniklá hmota se pak tváří a tepelně zpracuje při teplotách 350 až 600 °C. V případě potřeby se přidává sloučenina chromu současně s uhličitanem nikelnatým nebo se dodatečně jednostupňově dosytí. Na funkční charakteristiky katalyzátoru má příznivý vliv i vhodně volený tvar částic.

Při hydrogenaci aldehydů za popsaných technologických podmínek s použitím uvedeného katalyzátoru se dosahuje při jinak shodných podmínkách vyšší konverze aldehydu, jak bude doloženo v příkladu. Zvýšená aktivita katalyzátoru oproti dosavadním typům umožňuje rovněž zvýšit životnost katalytické náplně hydrogenačního reaktoru. Bylo totiž zjištěno, že deaktivace této náplně probíhá zonálním způsobem, tj. že se katalyzátor deaktivuje škodlivými látkami obsaženými ve zpracovávané surovině postupně po vrstvách. Aktivnější katalyzátor umožňuje vytvořit v reaktoru daného objemu větší rezervu katalytické náplně, do které se postupně při deaktivaci vstupních vrstev přesunuje zóna, v níž dochází k hlavnímu podílu hydrogenační reakce.

Příklad 1

Katalyzátory A a B, jejichž výchozí složkou je uhličitán nikelnatý /složení uvedeno v tabulce 1/ i standardní katalyzátor Cherox 37-02, který se používá pro hydrogenaci aldehydů, byly testovány na laboratorní tlakové průtokové aparatuře o objemu 200 ml. Tablety byly nadrceny na zrno 1 až 2 mm a pro testy bylo použito vždy 100 g vzorku. Surovina pro hydrogenační zkoušky byla připravena smísením čistého n-butyraldehydu /NBD/ a n-butanolu /NBA/ v poměru 1:3. Hodnotil se jednak stupeň konverze n-butyraldehydu a jednak selektivita hydrogenace n-butyraldehydu na n-butanol. Výpočty byly prováděny podle následujících vzorců:

$$\% \text{ konverze} = 100 \cdot \frac{\% \text{ NBD v surovině} - \% \text{ NBD v hydrogenátu}}{\% \text{ NBD v surovině}}$$

$$\% \text{ selektivity} = 100 \cdot \frac{\% \text{ NBA v hydrogenátu} - \% \text{ NBA v surovině}}{\% \text{ NBD v surovině} - \% \text{ NBD v hydrogenátu}}$$

Aktivace katalyzátorů byla prováděna čistým vodíkem při tlaku 10 MPa, průtoku 120 l/h a teplotě 350 °C.

Vlastní hydrogenace probíhala při teplotách 110, 140 a 170 °C a objem. rychlosti 1200 Nl/l h.

Výsledky testů jsou uvedeny v tabulce,

248 317

Tabulka

typ katalyzátoru	37-02	katalyzátor A	katalyzátor B
obsah NiO /% hm/	12,0	10,2	10,0
Cr ₂ O ₃ /% hm/	2,5	-	1,4
konverze /%/			
při teplotě 110 °C	98,5	99,1	99,6
140 °C	99,3	99,8	100
170 °C	99,6	100,0	100
selektivita /%/			
při teplotě 110 °C	99,7	99,8	99,7
140 °C	97,1	98,3	99,0
170 °C	96,0	97,6	98,2

Příklad 2

Byly porovnány průběhy reakce hydrogenace 2-ethylhexenalu na 2-ethylhexanol za použití dvou hydrogenačních katalyzátorů:

a/ standardní katalyzátor

b/ katalyzátor, jehož výchozí složkou je uhličitan nikelnatý, označený v příkladě 1 písmenem B.

Hydrogenace byla prováděna v obou případech v adiabatickém reaktoru při shodných podmínkách:

tlak:	10,0 MPa
rozmezí teplot:	90 až 160 °C
molární poměr vodíku k aldehydu:	14,5
molární zlomek aldehydu na vstupu do reaktoru ve směsi s cirkulovaným alkoholem:	0,200
molární zlomek aldehydu na výstupu z reaktoru:	0,001

Při testování aktivity obou katalyzátorů bylo zjištěno, že hydrogenační reakce je ve velmi dobrém přiblížení reakcí prvního řádu a že závislost rychlostní konstanty na teplotě je možno popsat níže uvedenými rovnicemi.

Rovnice závislosti rychlostní konstanty na teplotě:

katalyzátor podle a/

$$\log k = 3,4144 - \frac{944,47}{T}$$

katalyzátor podle b/

$$\log k = 3,6005 - \frac{963,50}{T}$$

kde znamená: k rychlostní konstanta /h⁻¹/
 T teplota /K/

Pro hydrogenaci 17,67 kmol/h vstupujícího 2-etylhexenalu na požadovanou výstupní koncentraci za udaných pracovních podmínek pak bylo zapotřebí použít následující objemy katalytické náplně:

katalyzátor podle a/: 5,4 m³

katalyzátor podle b/: 3,6 m³

Objem katalytické náplně vyrobené podle vynálezu představuje 2/3 katalytické náplně standardního katalyzátoru. Při použití shodného objemu reakčního prostoru při práci s oběma katalyzátory, je 1/3 objemu, vztaženo na náplň standardního katalyzátoru, využita k prodloužení pracovní periody katalyzátoru vyrobeného způsobem podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

248 317

Způsob hydrogenace aldehydů, především n-butyraldehydu, izo-butyraldehydu a 2-ethylhexenalu na příslušné alkoholy za přítomnosti katalyzátoru na nosiči tvořeném oxidem křemičitým s oxidem niklu, případně chromu, jako aktivními složkami, vyznačený tím, že hydrogenace probíhá při tlaku 0,5 až 15 MPa v rozmezí teplot 70 až 190 °C a při 1,1 až 20-tinásobném přebytku vodíku proti stechiometrickému poměru na pevně uložené vrstvě katalyzátoru, jehož výchozí nikelnatou sloučeninou je uhličitán nikelnatý a jehož makroporézní systém je vytvořen tepelným rozkladem uhličitánu nikelnatého.