



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 15 384 T2** 2006.07.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 253 974 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 15 384.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL01/00088**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 910 218.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/056692**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.02.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.08.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.11.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 19/32** (2006.01)

B01J 10/00 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

C07B 31/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

00200371 03.02.2000 EP

(73) Patentinhaber:

Engelhard Corp., Iselin, N.J., US

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**VAARKAMP, Marius, NL-3532 HH Utrecht, NL;
REESINK, Hendrik, Bernard, NL-3941 BT Doorn,
NL**

(54) Bezeichnung: **CHEMISCHES VERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion, insbesondere ein Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas in einer flüssigen Phase, katalysiert durch einen heterogenen Katalysator. Insbesondere ist die vorliegende Erfindung besonders relevant für die Herstellung sogenannter „feiner Chemikalien“, komplizierterer organischer Moleküle, die normalerweise mehrstufige Herstellungsverfahren erfordern.

[0002] Heterogen katalysierte chemische Verfahren, insbesondere solche, die eine flüssige Phase und eine Gasphase umfassen, wie Hydrierreaktionen, weisen den Nachteil auf, dass die Erzielung eines guten Kontakts zwischen drei Phasen (Gas, Flüssigkeit und Feststoff) sehr schwierig sein kann. Um sowohl eine gute Aktivität, wie auch Selektivität zu erzielen, sollten die Reaktanten in der Gasphase und in der flüssigen Phase gut durchgemischt werden. Dies erzeugt Beschränkungen unter anderen auf Katalysatorstruktur, Ausbeute und Reaktor Aufbau.

[0003] Es wurden viele Bemühungen in das Verständnis der Phänomene gelegt, welche diese Reaktion begleiten. Bis jetzt hat dies nicht zu einem vollständigen Verständnis dessen geführt, was abläuft.

[0004] Eine Annäherung wurde in den Untersuchungen der Erfinder unternommen, um den Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit zu verbessern, und ist die Verwendung von Monolithreaktorsystemen. Bei diesen Systemen ist es bevorzugt, sogenannte Taylor Flussbedingungen in dem Reaktor zu erzeugen, wodurch sichergestellt wird, dass eine ausreichend gute Verteilung von Gas und Flüssigkeit vorhanden ist. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass es schwierig ist, ein gutes Verständnis des Verhaltens des monolithischen Systems zu erzielen, wodurch es schwierig wird, das System auf eine optimale Weise zu entwickeln.

[0005] Eine andere Annäherung zur Lösung der oben diskutierten Probleme ist in der WO-A-9601304 beschrieben. Gemäß dieses Dokuments werden die Hydrierreaktionen in einer Lösung des zu hydrierenden Substrates unter superkritischen oder fast kritischen Bedingungen durchgeführt. Nachteile dieses Verfahrens sind, dass ein hoher Druck und das zusätzliche superkritische Lösungsmittel erforderlich sind und die Notwendigkeit die Reaktionsmischung aus der superkritischen oder fast kritischen Phase durch Druckreduktion zurückzugewinnen. Hierdurch wird solch ein Verfahren ökonomisch sehr unattraktiv, aufgrund der niedrigen Konzentrationen der Reaktanten, welche mit hohen Energieforderungen verbunden sind.

[0006] Demzufolge ist es ein Gegenstand der Erfindung, ein Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in einem Reaktor bereitzustellen, wobei das Verfahren nicht die oben beschriebenen Nachteile aufweist.

[0007] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in einem Reaktor, umfassend das Durchführen einer Reaktionsmischung in flüssiger Phase durch wenigstens ein strukturiertes Reaktorelement, welches in dem Reaktor vorhanden ist, wobei die Innenfläche des Reaktorelementes, welches mit der Reaktionsmischung in Kontakt kommt, katalytisch aktiv ist, wobei die Verbesserung das Durchleiten der Reaktionsmischung durch das wenigstens eine Reaktorelement umfasst, wobei die Reaktionsmischung wenigstens eine Flüssigkeit und wenigstens ein Gas in flüssiger Phase umfasst.

[0008] Der Ausdruck „flüssige Phase“, wie hier verwendet, soll bedeuten, dass die Reaktionsbestandteile, gasförmige Reaktanten und flüssige Reaktanten eine flüssige Phase bilden, im Wesentlichen ohne Gasphase. In anderen Worten, das Gas wird in flüssigen Reaktanten aufgelöst, gegebenenfalls auch in Anwesenheit eines Lösungsmittels. Dies bedeutet des Weiteren, dass es eine echte (unterkritische) flüssige Phase und keine überkritische flüssige Phase ist.

[0009] Überraschenderweise hat man herausgefunden, dass durch Bereitstellen aller Reaktanten in der flüssigen Phase mit dem katalytischen strukturierten Reaktorelement in dem Reaktor die Reaktion viel besser gesteuert wird, mit höherer Aktivität und Selektivität. Des Weiteren kann der Aufbau des Systems einfacher durchgeführt werden, so dass die Hauptkosten reduziert werden.

[0010] Im Vergleich mit dem herkömmlichen Aufschlammungsreaktor, weist das System der Erfindung den Vorteil auf, dass der Filtrationsschritt, bei welchem der Katalysator und die Reaktionsmischung voneinander getrennt werden, nicht benötigt wird.

[0011] Ein weiterer Vorteil ist, dass die Hydrodynamik des Verfahrens viel einfacher ist als bei einem Verfahren, welches in einem Dreiphasenmonolithsystem betrieben wird, d.h. die Schwierigkeiten, die Bedingungen für den Taylor-Fluss zu erfüllen, sind eliminiert. Noch ein weiterer Vorteil ist, dass die kurzen Diffusionswege, welche für Aufschlammungsphasenreaktionen typisch sind, in dem strukturellen Reaktorelement, wie dem Monolith, beibehalten werden. Die herkömmliche Alternative für dies, ein Festbettreaktor, weist normalerweise deutliche Nachteile auf.

[0012] Schließlich ist ein Vorteil, dass unabhängig

von der Wärmeerzeugung oder dem Verbrauch der Reaktionen, der Reaktor eher isotherm ist und die Temperatur sehr genau gesteuert werden kann.

[0013] Die Erfindung ist insbesondere für wieder in Umlauf zu bringende Reaktionsmischungen geeignet, vorzugsweise mit der dazwischenliegenden Entfernung der Reaktionsprodukte und der Suppletion von Reaktionsgas. Dies ermöglicht es, die Zusammensetzung der Reaktionsmischung sehr genau zu steuern. Wenn eine große Anzahl von Durchgängen durch den Reaktor oder das Reaktorelement verwendet werden, kann die Umwandlung pro Durchgang durch den Reaktor niedrig gehalten werden, die gesamte Umwandlung des Verfahrens kann jedoch sehr hoch sein, mit hoher Selektivität.

[0014] Die Verwendung eines Reaktors, welcher wenigstens ein strukturiertes Reaktorelement enthält, ermöglicht, dass das System sehr kurze Kontaktzeiten besitzt.

[0015] Gemäß der Erfindung umfasst die Reaktantenmischung bzw. Reaktionsmischung wenigstens einen Reaktanten, welcher unter den Reaktionsbedingungen eine Flüssigkeit ist und wenigstens einen Reaktanten, welcher unter den Reaktionsbedingungen gasförmig ist, wobei der wenigstens eine gasförmige Reaktant in dem flüssigen System aufgelöst ist. Durch Auflösen des Gases, normalerweise Wasserstoff, in der Reaktionsmischung, wird es möglich, eine hohe Selektivität zu erzielen. In dem Fall eines Einwegsystems, wird das Produkt von der Mischung getrennt. Wenn ein Kreislaufsystem verwendet wird, wie ein Kreisreaktor, ist es möglich, eine relativ niedrige Umwandlung in jedem Durchgang zu erzielen, mit einer insgesamt hohen Ausbeute, aufgrund der großen Anzahl von Durchgängen. Durch eine Vielzahl von Durchgängen durch den Reaktor ist es hierdurch möglich, eine hohe Umwandlung (Aktivität) kombiniert mit einer hohen Selektivität zu erzielen. Ein Kreisreaktor wird hier als ein Reaktorsystem definiert, wobei ein Teil oder der gesamte Effluent in den Reaktoreinlass zurückgeführt wird. In dem vorliegenden Fall enthält der Reaktor wenigstens ein strukturiertes Reaktorelement, entweder in dem Kreislauf oder zwischen dem Reaktorauslass und dem -einlass.

[0016] Von besonderer Bedeutung sind die bessere Leistung des Reaktors im Allgemeinen und insbesondere im Vergleich mit einem Aufschlammungsreaktor, insbesondere die höhere Aktivität und die Abwesenheit der Filtration.

[0017] Die Umwandlung je Durchgang wird natürlich durch die Menge des gelösten Gases begrenzt. Diese Menge wird durch verschiedene Verfahrensbedingungen bestimmt, wie die Löslichkeit des Gases in dem Reaktanten, die Temperatur und der Druck.

[0018] Im Allgemeinen kann die vorliegende Erfindung für alle Reaktionen eingesetzt werden, die sowohl gasförmige als auch flüssige Bestandteile umfasst, einschließlich Hydrierung, Oxidation, Halogenierung (Chlorierung), Alkylierung, Acetylierung, Oxychlorierung, Hydrodechlorierung und dergleichen. Gasförmige Bestandteile, die in Bezug auf die vorliegende Erfindung verwendet werden können, sind Wasserstoff, Sauerstoff, N_2O , Cl_2 , Ethylen, Propylen, Mischungen einschließlich dieser Gase und dergleichen.

[0019] Vorzugsweise wird das System gemäß der Erfindung für die Hydrierung von organischen Verbindungen, wie Oleochemikalien (Fettmaterialien: Fette und Öle, Fettsäuren und Derivate, wie Fettnitrile, Alkohole und Aldehyde), Erdölanteile, wie Destillate, Harze und dergleichen, Nitroverbindungen, Olefine, Diolefine, aromatische Verbindungen und dergleichen verwendet.

[0020] Insbesondere kann die Erfindung geeignet auf die Herstellung von feinen Chemikalien angewendet werden, wobei von Bedeutung ist, dass die hohe Selektivität beibehalten wird. Beispiele von Reaktionen sind die Hydrierung, Hydrodechlorierung und dergleichen.

[0021] Bei der Hydrodechlorierung ermöglicht es die Erfindung, die Menge an Wasserstoff und die Wasserstoff/HCl-Partialdrücke in dem System sehr vorsichtig zu steuern, wodurch die Selektivität der Reaktion wesentlich verbessert wird.

[0022] Das Verfahren der Erfindung umfasst die Verwendung eines strukturierten Reaktorelementes, wie eines Monolith- oder eines Wabenkörpermaterials, wobei die innere Oberfläche, welche in Kontakt mit der Reaktionsmischung kommt, katalytisch aktiv ist. Diese Reaktorelemente sind gut bekannt, zum Beispiel als Abgaskatalysator (siehe zum Beispiel strukturierte Katalysatoren und Reaktoren, A. Cybulski und J.A. Moulijn (Herausgeber), Marcel Dekker Inc., New York, 1998, Seite 1–2).

[0023] Geeignete Monolithe, die in dem Verfahren der Erfindung verwendet werden können, weisen eine Struktur auf, definiert mit zwischen 100 und 1.500 cpi (Kanäle je inch), vorzugsweise über 250 cpi.

[0024] Bei dem Betrieb der vorliegenden Erfindung sollte die Oberfläche des Reaktors, die der flüssigen Phase ausgesetzt ist, katalytisch aktiv sein. Gemäß einer ersten Ausführungsform bedeutet dies, dass das Reaktorelement katalytisch aktives Material enthält, welches darauf aufgebracht wurde, zum Beispiel als eine Washcoat auf dem Trägermaterial. Dieses Material ist für die beabsichtigte Reaktion aktiv. Geeignete Materialien für die Hydrierung sind gut be-

kannte katalytische Materialien, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Edelmetalle, einschließlich Platin, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und dergleichen; wie auch deren Kombinationen. Ähnlich kann der Katalysator für andere Reaktionen aus Oxiden, Mischoxiden, Mischungen aus Metallen und Metalloxiden, wie Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid-Aluminiumoxid, Zeolithen, Tonmineralien, Kombinationen dieser und dergleichen bestehen.

[0025] Das Metall wird in den herkömmlichen Mengen für diese Art des Katalysators aufgebracht, unter Verwendung des Washcoat-Verfahrens, chemischer Dampfabcheidung, Imprägnierung oder anderen geeigneten Verfahren. Es ist auch möglich, ein Reaktorelement mit einer Oberfläche, die aktiv ist oder für eine spezifische Reaktion reaktiv gemacht wird, zu verwenden.

[0026] Das Tränken kann auch geeignet in einem System verwendet werden, in welchem das Reaktorelement porös ist, eine Washcoat aufweist oder aus einem Metallmaterial besteht, welches behandelt wurde, um die Oberfläche porös zu machen, gefolgt von einem Tränken des porösen Materials.

[0027] In dem Fall, dass eine Washcoat verwendet wird, werden herkömmliche Mengen verwendet, wie zwischen 0,5 bis 5 g Wascoat je Kubikinch des Reaktorelements. Eine Washcoat ist eine dünne oxidische Schicht auf einer festen Oberfläche. Die oxidische Schicht kann selbst ein Katalysator sein, kann jedoch auch durch jedes Verfahren, das einem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist, in einem Katalysator umgewandelt werden.

[0028] Die Erfindung wird des Weiteren auf Basis einer Zeichnung und Beispielen erläutert, welche weitere Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung darstellen.

[0029] In [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung einer Testvorrichtung angegeben, umfassend einen Reaktor **1**, einen Monolith **2** mit 2,0 × 15,2 cm als strukturiertes Reaktorelement, einen Vorwärmabschnitt **3**, bestehend aus 1 mm Glaskugeln und zwei halbkreisförmigen 30 cm Kupferheizelementen. Das Einsatzmaterial wird an **4** eingeführt und das Produkt wird aus dem Reaktor an **5** zurückgewonnen.

[0030] Ein flüssiges Reaktionseinsatzmittel wird vor dem Einführen an **4** in einer nicht dargestellten Einheit mit einem Gas gesättigt. Gegebenenfalls kann die Reaktionsmischung aus **5** vor dem Einführen durch **4** in die Einheit zurückgeführt werden.

[0031] [Fig. 2](#) zeigt die Ergebnisse des Beispiels in grafischer Form.

Beispiel 1

[0032] In dem Betrieb des Tests wurde eine 2 Gew.-% Lösung aus Tetralin in einer Mischung aus Alkanen als Lösungsmittel mit Wasserstoff bei 25 Bar (abs) in einem Autoklaven gesättigt. Nach dem Durchleiten durch einen Gas/Flüssig-Separator, wurde die flüssige Phase auf 30 Bar (abs) unter Druck gesetzt, um die vollständige Abwesenheit einer Gasphase sicherzustellen.

[0033] Die Flüssigkeit wurde zu dem Reaktor aus [Fig. 1](#) geleitet, nachdem sie auf die Reaktionstemperatur vorgewärmt wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle und in der beigefügten Zeichnung ([Fig. 2](#)) angeführt.

Beispiel 2

[0034] Eine Lösung aus 1 Gew.-% 1-Hexen in Methanol wurde mit Wasserstoff bei 5 Bar gesättigt. Diese Lösung wurde durch einen Reaktor geleitet, wie in [Fig. 1](#) dargestellt, bei 30 °C und 10 Bar. Die Wände des Monoliths wurden mit einer Aluminiumoxid-Washcoat bereitgestellt, auf welcher ein homogener Rh-Cyclooctadien-1,2-bis-diphenylphosphiniethan Katalysator unter Verwendung einer Heteropolysäure angebunden (befestigt) war.

[0035] Eine Hexenhydrierungsrate nullter Ordnung von 9 mmol hr⁻¹ wurde gemessen. Da nur 0,078 mmol Rh vorhanden war, bedeutet dies ein TOF von ~ 115 Mol Hexen je Mol Metall je Stunde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in einem Reaktor, umfassend das Durchführen einer Reaktionsmischung in flüssiger Phase durch wenigstens ein strukturiertes Reaktorelement, welches in dem Reaktor vorhanden ist, wobei die Innenfläche des Reaktorelementes, welches mit der Reaktionsmischung in Kontakt kommt, katalytisch aktiv ist, wobei die Verbesserung das Durchleiten der Reaktionsmischung durch das wenigstens ein Reaktorelement umfasst, wobei die Reaktionsmischung im Wesentlichen keine Gasphase aufweist und wenigstens eine Flüssigkeit und wenigstens ein Gas in flüssiger Phase umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das wenigstens ein Reaktorelement einen Monolith-Katalysator oder einen strukturierten Katalysator umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Reaktionsmischung wenigstens einen Reaktanten umfasst, welcher unter den Reaktionsbedingungen flüssig ist und wenigstens einen Reaktanten, welches unter den Reaktionsbedingungen gasförmig ist, wobei der wenigstens eine gasförmige Reaktant in der flüssi-

gen Phase aufgelöst ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1–3, wobei die Reaktion eine Hydrierreaktion ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Hydrierreaktion die Hydrierung eines fetthaltigen Materials umfasst, die Hydrierung einer Karbonsäure, die Hydrierung eines Aldehyds, die Hydrierung von Aromaten und Harzen, die Hydrierung von Olefinen und Diolefinen, oder die Hydrierung eines Nitrils.

6. Verfahren nach Anspruch 1–5, wobei das katalytisch aktive Material auf den Innenwänden des Monolithreaktors vorhanden ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das katalytisch aktive Material in der Form einer Washcoat vorhanden ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei das katalytisch aktive Material einen homogenen Katalysator umfasst, welcher an der Innenfläche des Monoliths oder an der Washcoat verankert ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1–8, wobei der Monolith innerhalb eines Schleifenreaktors (loop reactor) vorhanden ist.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1–9, wobei die Reaktantenmischung wenigstens zweimal durch den Monolith geführt wird.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1–10, wobei der Monolithreaktor auf einem keramischen Material, einem Metall oder einer Metalllegierung basiert.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

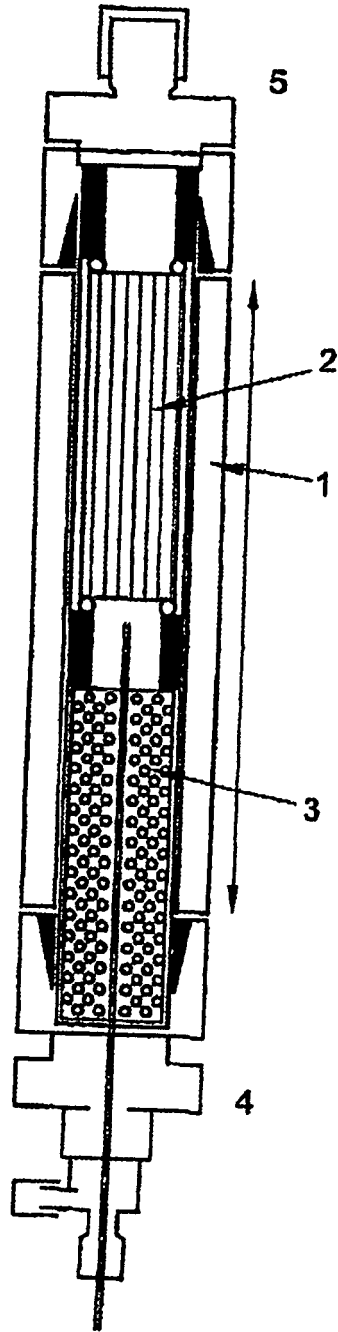


FIG. 1

Lauf C561-01: 2% Tetralin/ Terpentin auf C116-01(~1% Pd-Monolith)

27,274 a.u. / %Tetralin

| T(Einlass) | Laufdauer | Reaktoreingang | | | | Reaktorausgang | | | |
|------------|-----------|----------------|------------|-------|-------------|----------------|--------|---------|-------|
| | | UV | %arom.Ver. | %Umw. | %arom./Std. | UV | %arom. | Δ%arom. | %Umw. |
| 45 | 0 | 54.31 | 1.991 | 0.0 | | | | | |
| 50 | 30 | 53.54 | 1.963 | 1.4 | 0.056 | | | | |
| 50 | 60 | 53.06 | 1.945 | 2.3 | 0.036 | | | | |
| 80 | 90 | 51.84 | 1.901 | 4.6 | 0.089 | | | | |
| 88 | 120 | 46.54 | 1.706 | 14.3 | 0.388 | 40.76 | 1.494 | 0.212 | 12.4 |
| 89 | 180 | 33.15 | 1.215 | 39.0 | 0.491 | 26.39 | 0.968 | 0.248 | 20.4 |
| 89 | 240 | 17.38 | 0.637 | 68.0 | 0.578 | 12.73 | 0.467 | 0.171 | 26.8 |
| 89 | 300 | 3.38 | 0.124 | 93.8 | 0.513 | 1.764 | 0.065 | 0.059 | 47.9 |

- 650 ml durchschnittliches Einsatzvolumen
- 28 ml wirksamer Monolith
- 1178 ml/Std. Durchgang des Einsatzmaterials
- 42.1 LHSV
- 1.81 Zyklen/Std.
- 0.55 Verweildauer (Std.)

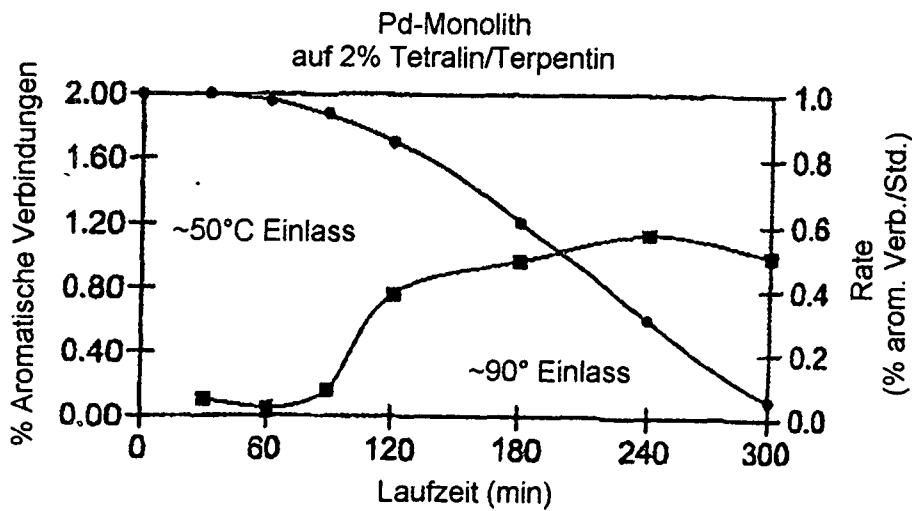


FIG. 2