



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 207932

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 07 79
(21) PV 5277-79

(11)

B1

(51) Int. Cl.¹ C 07 C 29/14

// C 07 C 31/12

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 02 08 83

75)

Autor vynálezu

KUBIČKA RUDOLF ing. CSc.,

VEPŘEK JAROSLAV ing., LITVÍNOV,

HUML MIROSLAV ing. CSc., MOST,

MACEK VLADIMÍR ing. a JABANSKÝ ZDENĚK, LITVÍNOV

(54) Způsob výroby n-butanolu a isobutanolu

Vynález se týká výroby n-butanolu a isobutanolu katalytickou hydrogenací n-butyraldehydu a isobutyraldehydu anebo jejich směsí.

Vynález je vhodný pro získávání žádaných chemických sloučenin z produktů hydroformylace propylenu.

Způsob výroby n-butanolu a isobutanolu spočívá v tom, že se aldehyd vstupující do reakce ředí vlastním produktem hydrogenace, na hodnotu nižší než 20 % hm., a výhodou 13 až 18 % hm. a postupová rychlost nástřiku na jednotku průřezu katalytického lože a hodinu je 10 až 3 m³/m²h. Pracuje se s přímým průchodem vodíku nebo s jeho recirkulací.

Vynález se týká hydrogenace n-butyraldehydu a isobutyraldehydu anebo jejich směsí na n-butanol a isobutanol.

C₄ aldehydy se vyrábějí hydroformylací propyleny a získané C₄ alkoholy jsou důležitými petrochemickými produkty.

N- a isobutanol se získávají hydrogenací odpovídajících aldehydů v axiálním reaktoru, ve kterém je hydrogenační katalyzátor uložen v jedné nebo více vrstvách anebo v trubkovém reaktoru. Při hydrogenaci v axiálním reaktoru se pracuje obvykle při tlaku v rozmezí 3 až 10 MPa a hydrogenovaná směs butyraldehydů zředěná příslušnými alkoholy stéká po náplni katalyzátoru, přičemž je z větší části v kapalně fázi. Podíl zplyněných C₄ alkoholů je ve značné míře závislý od toho, jaké množství vodíku, čerstvého a recirkulovaného, se do reaktoru přivádí současně s nástříkem. Teploty na vstupu reaktoru se pohybují v rozmezí 90 až 105 °C. Při hydrogenaci v trubkovém reaktoru je obvyklé přivádět směs C₄ aldehydů zředěnou příslušnými alkoholy jako plynou; pracuje se při tlaku kolem 0,5 MPa a při teplotách 70 až 180 °C. Hydrogenace se provádí v přebytku vodíku; do trubkového reaktoru se přivádí jak čerstvý, tak také recirkulovaný vodík.

Jako katalyzátory se obvykle používají ty, které mají jako účinnou složku Ni, Mn, Cu, Co anebo jejich směsi; jako nosiči se dává přednost křemelině nebo silikagelu. Při použití aluminu jako nosiče jsou v produktu hydrogenace étery a další nežádoucí složky, a proto je použití hydrogenačního katalyzátoru s aluminou jako nosiče méně časté. Jako vhodný hydrogenační katalyzátor lze použít také Raney-nikl.

Spotřeba n- a isobutanolu se stále zvyšuje, a proto je zájem o rozšíření jejich výroby.

Nyní bylo zjištěno, že lze výrobu n- a isobutanolu rozšířit i na stávajícím výrobním zařízení, a to při zachování požadované kvality obou alkoholů. Výhodou nového postupu je, že lze dosáhnout zvýšenou produkci n- a isobutanolu bez větších úprav stávajícího hydrogenačního zařízení a přitom zamezit i při zvýšené výrobě přehřívání reakční směsi a vzniku nežádoucích vedlejších reakcí.

Nově bylo zjištěno, že lze i při zvýšené výrobě n-butanolu, isobutanolu nebo jejich směsí pracovat na stávajícím zařízení jako dosud při tlaku kolem 9,5 MPa a v rozmezí teplot 70 až 200 °C v axiálním reaktoru na pevně uloženém katalyzátoru, přičemž se vstupující aldehydy ředí příslušným hydrogenátem na koncentraci nižší než 20 % hm. C₄ aldehydů, s výhodou na hodnotu kolem 15 % hm., zatímco před zavedením tohoto nového postupu byla vstupní koncentrace C₄ aldehydů vždy vyšší než 20 % hm., např. 25 i více %. Snížením koncentrace C₄ aldehydů v nástříku se sníží zdánlivá aktivační energie hydrogenační reakce, která je příznivě ovlivňována zředovacím efektem přítomného C₄ alkoholu.

Snížení koncentrace C₄ aldehydů v nástříku na hodnotu pod 20 % hm., tak umožní zvýšit prosazení nástříku n-butyraldehydu, isobutyraldehydu nebo jejich směsí z dosud obvyklé hodnoty 0,22 až 0,23 m³/m³ katalyzátoru a hod. na hodnoty 0,3 až 0,38. Současně se zvýší postupová rychlost nástříku z dosavadní hodnoty kolem 11,5 m³/m² průřezu katalytického lože a hod. na hodnotu nad 15 a může dosáhnout hodnoty až 30, s výhodou do 25 m³/m² hod.

Příklad provedení

Zkumavka s 10 ml rozpuštěného 1,5% agaru v 0,1 M veronalovém pufru pH 8,6 se vloží do vodní lázně o teplotě 50–54 °C. Do takto temperovaného agaru se přidá 0,3 ml antiséra předehřátého na stejnou teplotu.

Po promísení agaru a antiséra se směs nalije na připravenou skleněnou desku (dia-sklo 8,5 x 8,5 cm) a ponechá ve vodorovné poloze ztuhnout. Ve ztuhlém agarové vrstvě se vykrojí zbroušenou injekční jehlou otvory o průměru 1 až 2 mm (6 řad à 6 otvorů, vzdálenost středů 12 mm), které se skleněnými kapilárami naplní přesně po okraj roztoky testovaných bovinních fetálních sér. Bovinní fetální séra se testují koncentrovaná. Jako kontroly slouží roztoky antigenů o známé koncentraci nebo standardní roztok ředěného séra, které již bylo předem otestováno.

Po naplnění jamek vyšetřovanými séry se uloží deska do vlhké komory a ponechá při pokojové teplotě 48 (při stanovení IgG1) nebo 72 hodin (při stanovení IgM). Při difuzi antigenu (imunoglobulinu IgG1 a IgM) do okolního agaru precipituje antigen s protilátkou přítomnou v agaru. Vytvoří se kruhové precipitáty, jejichž velikost je ve velkém rozsahu přímo úměrná koncentraci antigenu. Metodou bylo testováno na obsah imunoglobulinu IgG1 24 bovinních fetálních sér.

6 jamek v první řadě se naplnilo roztokem hovězího séra ředěného 10, 20, 40, 80, 160 a 320krát. 6 jamek ve druhé řadě se naplnilo standardním roztokem BIG1 o klesající koncentraci 100, 50, 25, 10, 5 a 2,5 mg%.

Precipitační prstence standardních roztoků slouží jako základ pro sestavení kalibrační přímky. Na osu x se nanáší koncentrace antigenu (IgG1) v mg% a na osu y druhá mocnina průměru precipitačních prstenců.

Standardní roztok IgG1

Koncentrace IgG1 v mg%	Průměr prstence v mm	(Průměr prstence) ² v mm ²
100	10,25	nehodnoceno okraje neostře
50	8,0	64,0
25	6,0	36,0
10	4,2	17,6
5	3,5	12,25
2,5	3,0	9,0

Ze sestavené kalibrační přímky (graf č. 1) je zřejmé, že v rozsahu koncentrací 2,5 až 50 mg% IgG1 stoupá velikost precipitačních prstenců lineárně.

U testovaných 24 bovinních fetálních sér uvedených v následující tabulce se podle vytvořených precipitačních prstenců stanovila s ohledem na kalibrační přímku následující koncentrace IgG1:

objemové prosazení aldehydů h^{-1}	0,23	0,335	0,335
poměrná úroveň výroby	100	146	146

Získaný hydrogenát obsahoval při uvedených podmínkách vždy méně než 0,1 % hm. aldehydů.

Příklad 2

Při obdobných podmínkách byl hydrogenován iso-butyraldehyd na iso-butanol.

Tabulka 2

vnitřní průměr reaktoru mm	760		
objem náplně katalyzátoru m^3	5,3		
reakční podmínky:	starý způsob	nový způsob	
pracovní tlak MPa	9,5	9,5	
reakční teplota $^{\circ}\text{C}$	90 - 170	110 - 180	
nástržik aldehydu m^3/h	1,2	2,0	2,0
nástržik ředidla m^3/h	3,9	9,1	12,08
nástržik celkem m^3/h	5,1	11,1	14,08
vodík čerstvý Nm^3/h	455	570	570
vodík recirkulovaný Nm^3/h	-	2 000	-
koncentrace aldehydu % hm.	23,5	18,0	14,2
postupová rychlost nástržiku $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$	11,2	24,4	31,04
objemové prosazení celkem h^{-1}	0,962	2,09	2,68
průměrná úroveň výroby	100	166	166
objemové prosazení aldehydů h^{-1}	0,266	0,377	0,377

Získaný hydrogenát obsahoval při uvedených podmínkách vždy kolem 0,1 % hm. aldehydu.

Příklad 3

Analytické údaje o složení nástržiku a hydrogenátu jsou uvedeny v tabulce 3. V tomto případě byla hydrogenována směs n- a isobutyraldehydů.

Tabulka 3

Analytické údaje o hydrogenaci směsi n- a isobutyraldehydů:

% hm.	starý způsob		nový způsob	
	vstup	výstup	vstup	výstup
n-butyraldehyd	23,5	0,2	7,7	0,1
n-valeraldehyd	0,2	0,1	0,1	-
iso-butyraldehyd	0,1	0,0	8,8	0,1
iso-butanol	1,3	1,4	44,2	51,9

n-butanol	61,3	93,4	35,2	44,3
C ₅ -alkoholy	1,1	1,1	1,0	1,0
těžké podíly	4,5	3,8	2,8	2,6

V uvedených příkladech je ilustrován efekt docílený použitím nástřiků se sníženým obsahem aldehydů - bylo dosaženo až o dvě třetiny vyššího zatížení katalyzátoru než podle dosavadního starého způsobu. Z příkladů je též zřejmé, že použití recirkulovaného vodíku dovoluje vést hydrogenaci při vyšší koncentraci C₄ aldehydů v nástřiku. Recirkulací vodíku se dosahuje lepšího odvodu tepla z reaktoru a lépe se reguluje reakční teplota i při vysokém zatížení reaktoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby n-butanolu a/nebo isobutanolu hydrogenací odpovídajících aldehydů z hydroformylace propylenu na zařízení pracujícím při tlaku kolem 10 MPa v rozmezí teplot 70 až 200 °C v axiálním reaktoru na pevně uloženém hydrogenačním katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složku nikl, případně další složky, jako Cr, Co, Cu, Mn, vyznačený tím, že se aldehyd do hydrogenace ředí vlastním produktem hydrogenace, přičemž koncentrace aldehydů v nástřiku se udržuje na hodnotě nižší než 20 % hm., s výhodou 13 až 18 % hm., a postupová rychlost nástřiku, vyjádřená jako poměr objemu nástřiku na jednotku průřezu katalytického lože a hodinu, se udržuje na hodnotě 10 až 30, s výhodou 15 až 25 m³/m²h.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se při hydrogenaci pracuje buď na přímý průchod vodíku nebo výhodně s recirkulací vodíku, kterého se použije 400 až 4 000 obj. na objem aldehydů do hydrogenace.