



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **248 113 A1**

4(51) C 07 C 31/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 289 166 8	(22)	16.04.86	(44)	29.07.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Lambrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Thätner, Richard, Dr. Dipl.-Chem.; Ohl, Klaus; Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Keck, Michael, Dipl.-Chem.; Weisbach, Lothar; Ulrich, Alfred, Dipl.-Chem.; Lunkwitz, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Busse, Doris, Dr. Dipl.-Chem.; Weisbach, Sigrid; Turek, Fritz, Dr. Dipl.-Ing.; Sieble, Holger, Dipl.-Ing.; Koch, Karin, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Butandiol-1,4

(57) Zur Herstellung von Butandiol-1,4 durch Hydrierung von Butindiol-1,4 dient ein zweistufiges Verfahren, bei dem in der 1. Stufe ein Nickelkatalysator mit definierter Verteilung des Nickels in verschiedenen Bindungszuständen auf SiO_2 und Gehalten an Molybdän im Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Mo}$ von 1:0,1 bis 0,5 und Kupfer im Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ von 1:0,05 bis 0,3 eingesetzt wird und wobei in der 1. Verfahrensstufe im kontinuierlich arbeitenden Rührreaktor ein Butindiolumsatz von mindestens 95% und eine Butandiol-1,4-bildung von größer als Null eingestellt werden. In der 2. Stufe erfolgt im Festbetrieselreaktor die vollständige Hydrierung. Es wird eine deutlich verbesserte Butandiolausbeute erreicht.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Butandiol-1,4 in zwei Stufen, bei dem die 1. Stufe in einem kontinuierlich betriebenen Rührreaktor mit suspendiertem Katalysator und die 2. Stufe in einem Festbettreaktor durchgeführt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine wäßrige Butindiollösung mit einem Gehalt an Butindiol von 20 bis 50 Ma.-% in den Rührreaktor mit einer Geschwindigkeit von maximal 30 kg Butindiol je kg Katalysator und Stunde, bezogen auf die im Rührreaktor befindliche Katalysatormenge, dosiert wird, wobei ein Katalysator eingesetzt wird, der hergestellt wird durch Zugabe einer Nickelsalzlösung, z. B. Nickelnitratlösung, zu einer bei etwa 60°C gehaltenen wäßrigen Lösung von Wasserglas und Natriumkarbonat in solchen Mengen, bis sich aus dem gebildeten Niederschlag mit überschüssiger Ammoniumhydrogencarbonatlösung bei etwa 90°C innerhalb von 10 Minuten 70 bis 75% des im Niederschlag enthaltenen Nickels extrahieren lassen und der Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen einen Karbonatgehalt, berechnet als Kohlendioxid, von 7,0 bis 8,5 aufweist, der getrocknete Niederschlag vor oder nach einer Behandlung bei höheren Temperaturen im Wasserstoffstrom, bis mehr als 75% des im Niederschlag vorhandenen Nickels in die metallische Form übergeführt sind, mit solchen Mengen einer Kupfersalze und Molybdänsalze enthaltenden wäßrigen Lösung behandelt wird, daß im Katalysator ein $\text{SiO}_2\text{:Mo}$ -Massenverhältnis von 1:0,1 bis 0,5 und ein $\text{SiO}_2\text{:Cu}$ -Massenverhältnis von 1:0,05 bis 0,3 vorliegt, das Butindiol bei Temperaturen von 50°C bis 150°C, Drücken von 0,5 bis 5 MPa und einem pH-Wert von 7 bis 10 im Rührreaktor hydriert wird, wobei ein Umsatz zu Butandiol von größer als Null und ein Umsatz von Butindiol von mindestens 95% durch kontinuierliche Dosierung von frischem Katalysator in das Reaktionssystem und Entnahme von Katalysator aus dem Reaktionssystem eingehalten wird und der in dem aus dem Rührreaktor entnommenen Hydrierprodukt befindliche Katalysator kontinuierlich in den Rührreaktor zurückgeführt wird und das Hydrierprodukt anschließend über einen Nickelträgerkatalysator in einem Rieselbettreaktor bei Temperaturen von 50 bis 200°C und Drücken von 2 bis 25 MPa geleitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Butandiol-1,4 durch Hydrierung von Butindiol-1,4.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Hydrierung von Butin-2-diol-1,4 (kurz Butindiol) zu Butandiol-1,4 (kurz Butandiol) ist eine technisch in großem Maßstab durchgeführte Reaktion zur Gewinnung von Butandiol. Zahlreiche Verfahrensweisen zur praktischen Durchführung der Hydrierung sind bekannt.

So kann beispielsweise in kontinuierlichen Hochdruckverfahren mit Festbettkatalysatoren Butindiol in einem Schritt zu Butandiol hydriert werden (DE-PS 890944).

Hauptmangel dieser einstufigen Hochdruckverfahren ist die ungünstige Wärmeabführung, die zwar durch teilweise Rückführung des Hydrierproduktes zur Verdünnung der wäßrigen Butindiollösung verbessert wird, aber trotzdem zu starker Nebenproduktbildung (Butanol, Acetale und hochsiedende Rückstände) führt. Diese Verfahren liefern deshalb vergleichsweise unreine Produkte bei geringen Ausbeuten (ca. 85%).

Nebenproduktbildung tritt auch bei den Hydrierverfahren auf, die bei Mitteldruck im Rührreaktor mit suspendiertem Katalysator durchgeführt werden. Als Katalysator wird bei diesen Verfahren Raney-Nickel eingesetzt, das bei einigen Verfahren mit Dotierungen modifiziert wurde. Diese Verfahren ermöglichen ebenfalls nur vergleichsweise geringe Ausbeuten von ca. 88%. Die Wärmeabführung während der Hydrierung ist jedoch wesentlich besser als bei den Hochdruckverfahren. Ein wesentlicher Nachteil der Mitteldruckverfahren mit suspendiertem Katalysator besteht aber darin, daß diese Verfahren diskontinuierlich durchgeführt werden müssen. Die Effektivität dieser diskontinuierlichen Verfahren ist entsprechend gering. Um den Gehalt an Nebenprodukten auf ein vertretbares Maß zu verringern, muß jeder Hydrieransatz in zwei Stufen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden (DE-PS 858094). Die erhaltenen Hydrierprodukte sind jedoch trotzdem von vergleichsweise geringer Qualität. Die Ursache für den hohen Nebenproduktgehalt liegt darin, daß bei der Hydrierung von Butindiol unter den Bedingungen der bekannten Verfahren immer beträchtliche Mengen an Aldehyd und Acetalen entstehen, die erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen und insbesondere Drücken teilweise zu Butandiol umgewandelt werden können. Mit dem Einsatz von Ruthenium/Palladium-Katalysatoren bei der diskontinuierlichen Mitteldruckhydrierung wurde versucht, die Nebenprodukte durch einen hohen Gehalt an Ruthenium im Katalysator auch bei Mitteldruck zu hydrieren (US-PS 4438285). Die Qualität der erhaltenen Produkte ist tatsächlich sehr gut. Die diskontinuierliche Fahrweise dieses Verfahrens und die hohen Kosten für den Katalysator (Katalysatoreinsatz 5%, Gehalt an Edelmetall 5%) stellen grundsätzliche Nachteile dar, die einer technischen Nutzung entgegenstehen.

Es wurde deshalb versucht, die Mitteldruckhydrierung mit Raney-Nickel im Rührreaktor mit der Hochdruckhydrierung zu verbinden. In Zweistufenverfahren wird in der 1. Stufe im Rührreaktor das Butindiol unter Mitteldruck teilweise hydriert. Anschließend wird in der 2. Stufe unter Hochdruck im Rieselfaktor die Hydrierung vervollständigt und gebildete Aldehyde und Acetale weitgehend beseitigt (US-PS 3499445). Diese Verfahren ermöglichen zwar eine Steigerung der Ausbeute auf etwa 90% und eine deutlich bessere Qualität der Hydrierprodukte. Der wesentliche Nachteil dieser Verfahrensweise besteht jedoch darin, daß die erste Stufe der Hydrierung mit Raney-Nickel diskontinuierlich durchgeführt werden muß.

Neuerdings wurde vorgeschlagen, auch die erste Stufe dieses Verfahrens kontinuierlich im Rührautoklaven durchzuführen (DD-PS 219 184). Die dadurch mögliche durchgängige kontinuierliche Fahrweise des Zweistufenprozesses stellt einen deutlichen Fortschritt dar. Der Hauptnachteil des Verfahrens besteht in dem erforderlichen Einsatz eines Nickelträgerkatalysators, der vergleichsweise unselektiv ist. In der ersten Stufe des Prozesses werden beträchtliche Nebenproduktmengen gebildet. Um die Nebenproduktbildung zu minimieren, wird gefordert, daß die Hydrierung von Butindiol zu Butandiol möglichst gering ist, d. h. die erste Hydrierstufe ist nur bis zu einem Butindiolumsatz von max. 98% (vorzugsweise 95%) zu betreiben. Bei höheren Butindiolumsätzen und der deutlichen Bildung von Butandiol werden bei diesem Verfahren Acetale gebildet, die die Hydrierung in der Hochdruckstufe behindern.

Zur Einhaltung des vorgeschriebenen Butindiolumsatzes ist eine aufwendige und komplizierte Regelung erforderlich, die solche kaum berechenbaren Größen wie die Katalysatordeaktivierung und die Aktivitätsschwankungen innerhalb und zwischen verschiedenen Herstellungschargen des Katalysators genau berücksichtigen muß. Bei diesem Verfahren können die Ausbeute und die Qualität des Butandiols nicht verbessert werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Butindiol zu entwickeln, das in hoher Ausbeute Butandiol hoher Reinheit liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Butandiol durch Hydrierung von Butindiol zu entwickeln, bei dem die 1. Stufe in einem kontinuierlich betriebenen Rührreaktor mit suspendiertem Katalysator und die 2. Stufe in einem Festbettreaktor durchgeführt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine wäßrige Butindiollösung mit einem Gehalt an Butindiol von 20 bis 50 Ma.-% in den Rührreaktor mit einer Geschwindigkeit von maximal 30 kg Butindiol je kg Katalysator und Stunde, bezogen auf die im Rührreaktor befindliche Katalysatormenge, dosiert wird, wobei ein Katalysator eingesetzt wird, der hergestellt wird durch Zugabe von Nickelsalzlösung, z. B. Nickelnitratlösung, zu einer bei etwa 60°C gehaltenen wäßrigen Lösung von Wasserglas und Natriumkarbonat in solchen Mengen, bis sich aus dem gebildeten Niederschlag mit überschüssiger Ammoniumhydrogenkarbonat-Lösung bei etwa 90°C innerhalb von 10 Minuten 70 bis 75% des im Niederschlag enthaltenen Nickels extrahieren lassen und der Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen einen Karbonatgehalt, berechnet als Kohlendioxid, von 7,0 bis 8,5% aufweist, der getrocknete Niederschlag vor oder nach einer Behandlung bei höheren Temperaturen im Wasserstoffstrom, bis mehr als 75% des im Niederschlag vorhandenen Nickels in die metallische Form übergeführt sind, mit solchen Mengen einer Kupfersalze und Molybdänsalze enthaltenden wäßrigen Lösung behandelt wird, daß im Katalysator ein SiO_2 :Mo-Massenverhältnis von 1:0,1 bis 0,5 und ein SiO_2 :Cu-Massenverhältnis von 1:0,05 bis 0,3 vorliegt, das Butindiol bei Temperaturen von 50 bis 150°C, Drücken von 0,5 bis 5 MPa und einem pH-Wert von 7 bis 10 im Rührreaktor hydriert wird, wobei ein Umsatz zu Butandiol von größer als Null und ein Umsatz von Butindiol von mindestens 95% durch kontinuierliche Dosierung von frischem Katalysator in das Reaktionssystem und Entnahme von Katalysator aus dem Reaktionssystem eingehalten wird und der in dem aus dem Rührreaktor entnommenen Hydrierprodukt befindliche Katalysator kontinuierlich in den Rührreaktor zurückgeführt wird und das Hydrierprodukt anschließend über einen Nickelträgerkatalysator in einem Rieselfbettreaktor bei Temperaturen von 50 bis 150°C und Drücken von 2 bis 25 MPa geleitet wird.

Günstig ist, wenn der in der 1. Stufe eingesetzte Katalysator vor seiner Reduktion mit den Komponenten Molybdän und Kupfer dotiert wird. Wesentlich für das Verfahren ist, daß durch intensive Durchmischung in der 1. Stufe für guten Stoff- und Wärmeübergang gesorgt wird. Insbesondere ist der Einsatz eines Hohlrührers wichtig, damit der Wasserstoff aus dem Gasraum über der Flüssigphase angesaugt und gut in der Reaktionsmischung verteilt werden kann. Der Rührer muß eine Drehzahl von mindestens 200 U/min., vorzugsweise größer als 350 U/min., ermöglichen.

Wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist der Einsatz eines wesentlich selektiveren Katalysators in der 1. Stufe. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bereits in der 1. Stufe in einem weiten Bereich des Umsatzes von Butindiol zu Butandiol gearbeitet werden, ohne daß hohe Nebenproduktbildung eintritt. Dadurch vereinfacht sich die Steuerung des Prozesses wesentlich. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine wesentliche Steigerung der Butandiolausbeute und eine Verringerung der Nebenproduktgehalte im Rohbutandiol.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Einem kontinuierlich betriebenen Laborrührreaktor mit suspendiertem Nickelkatalysator (10 g) wurden 650 ml/h einer 35%igen Butindiollösung zugeführt. Bei einer Temperatur $T = 80^\circ\text{C}$ und einem Druck $p = 1 \text{ MPa}$ wurde ein Hydrierprodukt abgenommen, dessen organischer Bestandteil folgende Zusammensetzung hatte:

(GC-Analyse)	
Butindiol	5,4 Ma.-%
Butendiol	82,5 Ma.-%
Butandiol	2,5 Ma.-%
Hydroxybutyraldehyd	8,4 Ma.-%
Acetale	1,2 Ma.-%

Dieses Hydrierprodukt wurde in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur $T = 100^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 24,5\text{ MPa}$ an einem Nickelträgerkatalysator hydriert. Der organische Anteil des erhaltenen Rohbutanols hatte folgende Zusammensetzung:

Butandiol	92,7 Ma.-%
Hydroxybutyraldehyd	0,5 Ma.-%
Acetale	0,5 Ma.-%
Butanol	3,6 Ma.-%
leicht- und hochsiedende Bestandteile	2,7 Ma.-%

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Einem kontinuierlich betriebenen Laborrührreaktor mit suspendiertem Nickelkatalysator (30 g) wurden 800 ml/h einer 35%igen Butindiollösung zugeführt. Bei einer Temperatur $T = 85^\circ\text{C}$ und einem Druck $p = 1\text{ MPa}$ wurde ein Hydrierprodukt abgenommen, dessen organischer Bestandteil folgende Zusammensetzung hatte:

(GC-Analyse)	
Butindiol	0 Ma.-%
Butendiol	56,5 Ma.-%
Butandiol	20,8 Ma.-%
Hydroxybutyraldehyd	13,1 Ma.-%
Acetale	9,6 Ma.-%

Dieses Hydrierprodukt wurde in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur $T = 100^\circ\text{C}$ und einem Druck $p = 24,5\text{ MPa}$ an einem Nickelträgerkatalysator hydriert. Der organische Anteil des erhaltenen Rohbutanols hatte folgende Zusammensetzung:

Butendiol	0,1 Ma.-%
Butandiol	91,5 Ma.-%
Hydroxybutyraldehyd	0,7 Ma.-%
Acetale	0,8 Ma.-%
Butanol	4,1 Ma.-%
leicht- und hochsiedende Bestandteile	2,8 Ma.-%

Beispiel 3 (erfindungsgemäßes Beispiel)

Katalysatorherstellung

7,8 l einer Na_2CO_3 -Lösung wurde mit 4,5 l einer Wasserglaslösung versetzt (SiO_2 -Gehalt 200 g) auf 60°C aufgeheizt und Nickelnitratlösung langsam zugegeben. Die Zugabe von Nickelnitratlösung wurde solange fortgeführt, bis der gebildete Niederschlag eine mit NH_4HCO_3 -Lösung extrahierbare Nickelmenge von 70 bis 75 % des Gesamtnickelgehaltes aufwies. Zur Bestimmung des extrahierbaren Nickelgehaltes wurde die Fällung jeweils unterbrochen, und eine Probe von ca. 3 g Feststoff mit 30 g NH_4HCO_3 in ca. 150 ml Wasser 10 Minuten bei 90°C gehalten. Die Lösung wurde filtriert und im Filtrat sowie im verbliebenen Niederschlag der Nickelgehalt bestimmt. Die Fällung wurde bei einem extrahierbaren Nickelgehalt von 73,7 % des Nickels im Niederschlag beendet. Nach Waschen und Trocknen wurde der Niederschlag, der einen Karbonatgehalt von 7,3 % CO_2 aufwies, mit einer Lösung, die 70 g Ammoniummolybdat und 54 g Kupferacetat enthielt, getränkt, getrocknet und 8 Stunden im Wasserstoffstrom bei 400°C reduziert. Der fertige Katalysator wies ein SiO_2 :Mo-Massenverhältnis von 1:0,19 und ein SiO_2 :Cu-Massenverhältnis von 1:0,08 auf. 86 % des im Katalysator vorhandenen Nickels lag in metallischer Form vor.

1. Stufe

In einen Rührreaktor wurden kontinuierlich 18 kg Butindiol je kg im Reaktor befindlichem Katalysator je Stunde dosiert. Es wurde der oben beschriebene Katalysator eingesetzt. Während der Hydrierung wurden folgende Bedingungen eingehalten:

- Das Volumen der dosierten 35%igen Butindiollösung war gleich dem Volumen der aus dem Reaktor entnommenen Hydrierlösung
- Wasserstoffdruck 1 MPa
- Temperatur 80°C
- pH-Wert der Reaktionslösung 7 bis 8

Während der gesamten Dauer des Hydrierversuches wurde der in der aus dem Reaktor abgenommenen Hydrierlösung enthaltene Katalysator kontinuierlich abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt. Durch Dosierung von frischem Katalysator in den Reaktor und Entnahme von Katalysator aus dem Reaktor wurde ständig ein Butindiolumsatz von ca. 97 % und ein Butandiolgehalt im abgenommenen Hydrierprodukt von ca. 5 % gehalten. Der organische Bestandteil des Hydrierproduktes hatte folgende Zusammensetzung:

(GC-Analyse)

Butindiol	3,1 Ma.-%
Butendiol	91,2 Ma.-%
Butandiol	5,2 Ma.-%
Hydroxybutyraldehyd	0,3 Ma.-%
Acetale	0,2 Ma.-%

2. Stufe

Das Hydrierprodukt der 1. Stufe wurde in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von $T = 100^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 24,5\text{ MPa}$ an einem Nickelträgerkatalysator hydriert. Der organische Anteil des erhaltenen Rohbutanols hatte folgende Zusammensetzung:

Butandiol	94,3 Ma.-%
Hydroxybutyraldehyd	0,1 Ma.-%
Acetale	0,1 Ma.-%
Butanol	2,8 Ma.-%
leicht- und hochsiedende Bestandteile	2,7 Ma.-%

Beispiel 4 (erfindungsgemäßes Beispiel)**Katalysatorherstellung**

Die Herstellung des Katalysators für Beispiel 4 erfolgte analog zu der des Beispiels 3. Die Dotierung mit Molybdän und Kupfer wurde jedoch erst nach der Reduktion des Katalysators vorgenommen.

1. Stufe

Die Hydrierung in der 1. Stufe wurde analog zu der des Beispiels 3 durchgeführt. Folgende Bedingungen wurden jedoch geändert:

— Temperatur: 85°C

— dosierte Menge an Butindiol je kg im Reaktor befindlichen Katalysator je Stunde: 10 kg/kg.h

Durch Dosierung von frischem Katalysator in den Reaktor und Entnahme von gleichen Mengen an Katalysator aus dem Reaktor wurde ständig ein Butindiolumsatz von 100% und ein Butandiolgehalt im abgenommenen Hydrierprodukt von ca. 25% gehalten. Der organische Bestandteil des Hydrierproduktes hatte folgende Zusammensetzung:

(GC-Analyse)

Butendiol	69,6 Ma.-%
Butandiol	25,7 Ma.-%
Hydroxybutyraldehyd	3,3 Ma.-%
Acetale	1,4 Ma.-%

2. Stufe

Das Hydrierprodukt der 1. Stufe wurde in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von $T = 100^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 24,5\text{ MPa}$ an einem Nickelträgerkatalysator hydriert. Der organische Anteil des erhaltenen Rohbutanols hatte folgende Zusammensetzung:

Butandiol	93,8 Ma.-%
Hydroxybutyraldehyd	0,3 Ma.-%
Acetale	0,2 Ma.-%
Butanol	3,0 Ma.-%
leicht- und hochsiedende Bestandteile	2,7 Ma.-%

Ein Vergleich der Beispiele zeigt, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren eine deutlich bessere Butandiolausbeute vorliegt. Wie Beispiel 4 im Vergleich zu Beispiel 2 zeigt, tritt beim erfindungsgemäßen Verfahren trotz hoher Butandiolgehalte im Hydrierprodukt der 1. Stufe keine starke Verunreinigung des Rohbutanols durch Aldehyd und Acetale ein, die Ausbeute an Butandiol ist vergleichsweise hoch. Der Katalysator in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet unter den vorgegebenen Bedingungen wesentlich selektiver als undotierte Katalysatoren. Der Regelbereich bezüglich Butindiol- und Butendiolumsatz ist wesentlich größer.