



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207926 ✓

(11)

B1

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12 07 79
(21) PV 4867-79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/02

C C 07 C 31/02 31/12

31/125 29/14

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

(75)

Autor vynálezu KUBIČKA RUDOLF ing. CSc., LITVÍNOV

HUML MIROSLAV ing. CSc., MOST

BÍLEK OTAKAR ing., METYLOVICE

KOŽUCH JIŘÍ ing., OSTRAVA

(54) Způsob výroby n-butanolu, isobutanolu a 2-ethylhexanolu hydrogenací n-butyraldehydu, isobutyraldehydu a 2-ethylhexenalu

Způsob výroby butanolu, isobutanolu a 2-ethylhexanolu hydrogenací n-butyraldehydu, isobutyraldehydu a 2-ethylhexenalu. Hydrogenace je prováděna v plynné fázi v trubkovém reaktoru s odvodem tepla ve spojení s adiabatickým reaktorem bez odvodu tepla. Adiabatický reaktor je zapojen za trubkový reaktor. Jako katalyzátor se používá slitina hliník - nikl ve formě aktivovaných granulí. Do reaktoru se dává n-butyraldehyd a isobutyraldehyd nebo směs těchto surovin s hydrogenátem. Obdobně se do reaktoru dává 2-ethylhexenal nebo jeho směs s hydrogenátem. Produkty jsou butanol, isobutanol a 2-ethylhexanol vysoké čistoty.

Vynález řeší způsob hydrogenace *n*-butyraldehydu a isobutyraldehydu vyrobených oxonací propylenu na *n*-butanol a isobutanol, dále hydrogenaci 2-ethylhexenalů připraveného aldolizací *n*-butyraldehydu na 2-ethylhexanol.

Je známo, že hydrogenace *n*- a isobutyraldehydu a 2-ethylhexanolu se provádí v kapalně fázi na axiálním adiabatickém reaktoru, ve kterém je katalyzátor uložen v jedné nebo více vrstvách. Pracuje se obvykle za tlaku 3 až 12 MPa, přitom aldehydy, naředěné hydrogenovaným produktem, protékají vrstvou katalyzátoru a reagují s vodíkem při teplotách pod 200 °C. Dále je známo, že se může provádět i hydrogenace aldehydů v plynné fázi. K tomu se používá trubkový reaktor s vnějším odvodem tepla, kde předehřátá směs aldehydů s hydrogenátem se vede na katalyzátor v trubkách při teplotě 90 až 180 °C a tlacích do 0,5 MPa. Oba druhy hydrogenací používají koncentrovaný nebo naředěný vodík dusíkem. Koncentrace vstupujících aldehydů do reaktoru je obvykle v rozmezích 20 až 25 %. Zbytek je hydrogenát, který byl k čerstvým aldehydům přidán jako ředidlo. Jako katalyzátoru se používá pro hydrogenace v plynné fázi niklu na nosiči nebo také může být měď, kobalt, mangan na nosiči. V kapalně fázi se pro stejný účel používá Raney-měď nebo Raney-nikl.

Nyní bylo zjištěno, že lze hydrogenaci aldehydů z oxonace propylenu a 2-ethylhexenalů z aldolizace *n*-butyraldehydu provádět úspěšněji tím, že se pracuje v plynné fázi na trubkovém reaktoru s vnějším odvodem tepla ve spojení s adiabatickým reaktorem bez odvodu tepla. Adiabatický reaktor je zapojen za trubkový reaktor. Katalyzátorem je Raney-nikl, který je pro tento účel vhodně granulován a aktivován, přičemž v trubkové části reaktoru je uloženo 60 až 80 % katalyzátoru a v adiabatické části je volně nasypáno 20 až 40 % katalyzátoru. Koncentrace aldehydů v dávkované surovině se může zvýšit nad 30 %, s výhodou nad 40 %. Při tomto postupu jsou aldehydy za trubkovým reaktorem zhydrogenovány min. 90 % na alkoholy, zbytek zhydrogenuje v adiabatické části na volně sypaném katalyzátoru. Tímto uspořádáním lze dosáhnout prakticky úplného zhydrogenování nástřikovaných aldehydů.

Příklad 1

Do trubkového reaktoru, ve kterém je instalován určený počet trubek, které jsou naplněny 4,3 m³ drceného, aktivovaného Raney-niklu hydroxidem sodným a následnou redukcí vodíkem je dávkována předehřátá směs dále uvedených aldehydů, po případě zředěná hydrogenátem a současně je přiváděn čerstvý a recirkulovaný vodík. Použije se dvouchodý reaktor. Směs aldehydů, hydrogenátu a vodíku proudí nejprve od shora dolů a potom v druhé polovině reaktoru od spodu nahoru. Směs aldehydů a hydrogenátu se předehřívá v předehříváči na teplotu, která je o něco vyšší než je startovací hydrogenační teplota naplněného katalyzátoru. Při postupné deaktivaci katalyzátoru se teplota nástřikované směsi postupně zvyšuje. Získaný produkt hydrogenace prochází výměníkem, chladičem a odlučovačem. Odloučený vodík se z větší části recirkuluje. Získaný hydrogenát se podle potřeby z části recirkuluje a čerpá se do sekce rektifikace. Obsah nezreagovaných aldehydů je v setinách procenta, například v rozmezí 0,01 až 0,03 %. Popisované hydrogenační zařízení je určeno pro

pracovní tlaky 0,8 až 1,2 MPa a pro teplotní rozmezí do 200, po případě 250 °C.

Příklady hydrogenací:

Nástřik	směs n+iso butyraldehydů		n-butyraldehyd		2-ethylhexenal	
množství aldehydů m ³ /h	1,07	1,07	0,9	0,9	0,82	0,85
hydrogenát m ³ /h	1,03	-	1,2	-	1,6	-
celkem m ³ /h	2,1	1,07	2,1	0,9	1,82	0,85
koncentrace aldehy- du v nástřiku %	50,9	99	42,8	99	42,3	99
objemová rychlost m ³ /m ³ katalyzátoru za h (vztaheno na objem kap. nástřiku při 20 °C)	0,49	0,25	0,49	0,21	0,42	0,20
množství vodíku 88% čerstvého m ³ /h	320	320	270	270	300	310
75% recirkulova- ného m ³ /h	3 000	5 380	2 900	5 300	2 800	5 500

Reakční podmínky:

tlak MPa	1,2	0,8	1	1	0,8	0,8
teplotní rozmezí °C	110 až 157	120 až 168	105 až 157	121 až 165	107 až 159	125 až 169
hmotnostní rychlost proudění (kg/m ² h) vztaheno na průřez trubek	9 827	10 074	9 674	9 472	10 699	9 771

Příklad 2

Před dvouchodý reaktor je předřazen sytič vybavený topným hadem, kterým prochází pára; objem sytiče je 6 m³. Do tohoto sytiče jsou čerpány aldehydy určené k hydrogenaci, podle potřeby i hydrogenát a předehřátý vodík o teplotě například 130 °C. V sytiči se získá plynná směs a ta se vede do horní části trubkového reaktoru, podobně jak je uvedeno v příkladu 1. Do trubek byl naplněn katalyzátor obsahující Ni na křemelině aktivovaný kysličníky chromu.

Příklady hydrogenací:

	směs n+iso butyraldehydů		2-ethylhexenal	
množství aldehydů m ³ /h	0,9	0,9	0,9	0,9
hydrogenát m ³ /h	1,0	-	1,0	-
celkem m ³ /h	1,9	0,9	1,9	0,9

koncentrace aldehydů v nástřiku %	47	99	47	99
objemová rychlost m^3/m^3 katalyzá- toru za h. (vztaženo na objem kap. nástřiku při 20 °C)	0,44	0,21	0,44	0,21
množství vodíku čerstvého 88,9% m^3/h	250	250	220	320
recirkulovaného m^3/h	2 700	5 350	2 500	5 500
Reakční podmínky:				
tlak MPa	1	1	1	1
teplotní rozmezí při hydrogenaci °C	109 až 162	107 až 163	115 až 163	113 až 161
hmotnostní rychlost proudění $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ h}$	8 825	9 495	8 901	9 925

Příklad 3

Hydrogenace aldehydů se provádí v reaktoru popsaném v příkladu 1, ale přepážka rozdělující reaktor na dvouchodý byla odstraněna. Aldehydy a po případě hydrogenát byly vedeny do sytiče, jak je uvedeno v příkladu 2. Do trubek byl naplněn katalyzátor obsahující jako účinnou složku nikl.

Příklady hydrogenací:

Nástřik	směs n-+iso butyraldehydů		2-ethylhexenal	
množství aldehydů m^3/h	0,9	0,9	0,86	0,86
hydrogenát m^3/h	1,8	-	1,64	-
celkem m^3/h	2,7	0,9	2,50	0,86
koncentrace aldehydů v nástřiku %	33	99	34,4	99
obj. rychlost m^3/m^3 katalyzátoru (vztaženo na objem kap. nástřiku při 20 °C)	0,63	0,21	0,58	0,2
množství vodíku čerstvého 88% m^3/h	270	270	300	300
recirkulovaného 75% m^3/h	2 700	5 200	2 900	5 400
Reakční podmínky:				
tlak MPa	1	1	0,9	0,9
teplotní rozmezí při hydrogenaci °C	112 až 160	110 až 163	117 až 161	115 až 159
hmotnostní rychlost proudění $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ h}$	5 503	4 666	5 526	4 830

Příklad 4

Do reaktoru se naplní drcený, aktivovaný Raney-nikl v množství 3 m^3 . Za trubkovým prostorem je umístěna ještě vrstva $1,5 \text{ m}^3$ dalšího hydrogenačního katalyzátoru. Tato část volně nasypaného katalyzátoru tvoří adiabatickou část hydrogenačního reaktoru. Pracovní tlak byl udržován při 0,25 až 0,3 MPa. Aldehydy určené k hydrogenaci byly dávkovány do sytiče, ohřivaného nepřímo topným hadem, dále byl do sytiče přiváděn podle potřeby hydrogenát a předehřátý vodík.

Příklady hydrogenací:

Nástřik	směs n-+iso butyraldehydů	2-etylhexenal
množství aldehydů m^3/h	0,6	0,6
hydrogenát m^3/h	-	-
celkem m^3/h	0,6	0,6
objemová rychlost m^3/m^3 katalyzátoru za h (vztaženo na objem kap. nástřiku při 20°C)	0,13	0,13
množství vodíku čerstvého 88% m^3/h a 75% recirkulovaného m^3/h celkem	2 500	2 500

Reakční podmínky:

tlak MPa	3	3
teplotní rozmezí hydrogenace $^\circ\text{C}$	110 až 165	115 až 164

Hydrogenáty obsahovaly jen stopy aldehydů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby n-butanolu, isobutanolu a 2-etylhexanolu hydrogenací n-butyraldehydu, isobutyraldehydu a 2-etylhexenalu v plynné fázi za tlaku 0,6 až 3 MPa a teploty do 250°C , s výhodou 180°C , po případě bez zředění hydrogenátem, s použitím slitinového katalyzátoru hliník - nikl ve formě aktivovaných granulí, po případě drtě o velikosti 4 až 12 mm, s výhodou 6 až 12 mm, vyznačený tím, že se reakce provádí s katalyzátorem uloženým v kombinaci trubkového a adiabatického reaktoru, přičemž v trubkové části je uloženo 60 až 80 % katalyzátoru a v adiabatické části je volně nasypáno 20 až 40 % katalyzátoru.