

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 315

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 31/08

C 07 C 31/20

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C/ 2436 710
(31) 307.210

(22) 30.09.82
(32) 30.09.81

(44) 19.10.83
(33) US

(71) siehe (73)
(72) BARTLEY, WILLIAM J.; HENRY, JOSEPH P.; US;
(73) UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY, US
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61461/12/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR SPALTUNG VON POLYALKYLENGLYKOL

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung eines Polyalkylenglykols, welches mindestens eine Ethergruppe enthält, beispielsweise Diethylenglykol. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Monoethylenglykol, mit dem hohe Ausbeuten erzielt werden können. Erfindungsgemäß erfolgt die Spaltung an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Bindung durch Erhitzen des Polyalkylenglykols mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators, z. B. Kupferchromit, zur Herstellung sowohl eines Monoethylenglykols als auch von Ethanol.

243671 0

- 1 -

Berlin, den 15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

Verfahren zur Spaltung eines Polyalkylenglykols

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung eines Polyalkylenglykols wie z. B. Diethylenglykol für die Herstellung von Monoethylenglykol und Ethanol.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Monoethylenglykol wird bekanntlich durch Hydrolyse von Ethylenoxid großtechnisch hergestellt, wobei das Ethylenoxid seinerseits durch Oxydation von Ethylen, typischerweise durch die Reaktion von Ethylen und Sauerstoff über einem silberhaltigen Katalysator, erzeugt wird. Andere (nicht-technische) Verfahren zur Herstellung von Monoethylenglykol beinhalten Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff oder Formaldehyd, typischerweise in Anwesenheit eines bestimmten Edelmetall-Katalysators. Haupt-Nebenprodukte des industriellen Oxid/Glykol-Verfahrens sind Diethylenglykol sowie höhere Polyalkylenglykole in Mengen von bis zu 10 Masseprozent des Gesamt-Produktgemisches. Nun muß es sich jedoch bei Diethylenglykol nicht um ein industriell wünschenswertes Nebenprodukt handeln. So kann beispielsweise im industriellen Oxid/Glykol-Verfahren beträchtlich mehr Diethylenglykol-Nebenprodukt erzeugt werden, als gewinnbringend weiterzuverwenden ist. In jenen Fällen, in denen die Produktion von Diethylenglykol industriell unerwünscht ist, wäre irgendeine Verfahrenslösung in hohem Maße wünschenswert, welche in der Lage wäre, dieses Nebenprodukt wirkungsvoll zu Monoethylenglykol, Ethanol oder anderen wertvollen Produkten umzuwandeln.

243671 0

-2-

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

Es sind bereits Verfahren bekannt, die die Hydrogenolyse oder das Spalten von Polyalkylenglykol mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators beinhalten:

Die JP-OS Nr. 25.246/74 beschreibt das selektive Spalten von Polyalkylenglykolen wie z. B. von Diethylenglykol und Polyalkylenglykol-Monoalkylethern an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindung durch Erhitzen mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Nickel- oder Palladium-Katalysators zwecks Erbringung von Alkylenglykol-Monoalkylethern, Polyalkylenglykol-Monoalkylethern, Alkylenglykol-Dialkylethern sowie Polyalkylenglykol-Dialkylethern. Von niederen Polyalkylenglykolen, Monoethylenglykol, Dimethylether und Methan wird in diesem Zusammenhang berichtet, daß sie durch dieses Spaltungsverfahren nebenbei erzeugt werden. Dieses Patent enthält indes keine Offenlegung bzw. keinen Vermerk der Koproduktion von Ethanol als Ergebnis der Hydrogenolyse eines Polyalkylenglykols.

Die DE-PS 2.900.279 beschreibt das selektive Spalten von Polyalkylenglykolen wie z. B. von Diethylenglykol oder Monoethylenglykol-Monoalkyl- oder -Monoerylethern einschließlich ihrer Homologe an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindung mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines aus einem Trägerstoff bestehenden Katalysators, wobei auf diesen Trägerstoff zumindest eines der Elemente Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium oder Iridium in Gestalt einer Verbindung aufgetragen ist, um auf diese Weise Dimethylether, Methylalkylether oder Methylarylether zu erbringen. Wird als Ausgangs-Reaktant ein Polyalkylenglykol eingesetzt, so werden dessen endständige Hydroxymethyl-Gruppen unter

243671 0

-3-

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

Bildung des Dimethylethers eines Glykols gespalten. Nach den Aussagen dieses Patentes werden Monoethylenglykol und Ethanol aus der Hydrogenolyse eines Polyalkylenglykols nicht produziert.

Die FR-PS 2.447.363 beschreibt das selektive Spalten von Polyalkylenglykol-Monoalkylethern an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Bindung mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Nickel- und Barium-Katalysators zwecks Erbringung von Alkylenglykol-Monoalkylethern und Polyalkylenglykol-Monoalkylethern, welche eine Ethylen-Gruppe weniger aufweisen; so wird beispielsweise Diethylenglykol-Monoethylether gespalten, um Monoethylenglykol-Monoethylether zu ergeben. Läuft die Hydrogenolyse der Polyalkylenglykol-Monoalkylether nicht vollständig ab, dann können kleine Mengen an Ethanol in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. Dieses Patent beschreibt nicht die Hydrogenolyse eines Polyalkylenglykols zur Herstellung sowohl von Monoethylenglykol als auch von Ethanol.

Die US-PS Nr. 3.833.634 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung polyfunktioneller sauerstoffhaltiger Verbindungen wie etwa Ethylenglykol und/oder dessen Abkömmlingen mittels Reagieren eines Kohlenstoffoxids mit Wasserstoff unter Einsatz eines Rhodium-Komplekxkatalysators in Kombination mit Kohlenmonoxid bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Das Ausführungsbeispiel 23 beschreibt die Produktion von Ethylenglykol durch Hydrogenolyse von offenkettigen Glykol-ethern, wie z. B. von Tetraethylenglykol-Dimethylether.

Die JP-OS Nr. 109.908/79 beschreibt das selektive Spalten eines Alkylenoxids, wie z. B. von Ethylenoxid, mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysa-

243671 0

-4-

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

tors sowie eines Lösungsmittels mit niedriger Polarität. Die Reaktion wird in der Flüssigphase durchgeführt, um Alkylen-glykol-Alkylether zu erbringen. Ethanol wird als ein Nebenprodukt erzeugt.

Die US-PS Nr. 1.953.548 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von n-Propylalkohol, bei dem bei erhöhter Temperatur Propylenoxid-Dampf über einen aluminiumoxidhaltigen Kontaktkatalysator hinweggeleitet wird und wobei dieser Dampf unmittelbar darauf in Anwesenheit von Wasserstoff über einen Hydrierungskatalysator geleitet wird, welcher reduziertes Nickel enthält.

Die US-PS Nr. 3.975.449 beschreibt einen Hydrogenolyse-Prozeß zur Gewinnung eines primären Diols und/oder Triols aus einem Epoxid, wobei das Epoxid bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit molekularem Wasserstoff und einem Nickel oder Kobalt enthaltenden Feststoff-Katalysator in Berührung gebracht wird.

Davidova und Kraus, Journal of Catalysis, 61, 1-6 (1980) beschreiben das Spalten von 1,2-Epoxybutan mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Platin-Trägerkatalysators bei erhöhter Temperatur und gesteigertem atmosphärischem Druck zwecks Gewinnung von oxydierten Produkten wie beispielsweise 2-Butanon, 1-Butanol und 2-Butanol.

Die DE-PS 2.434.057 beschreibt eine Hydrogenolyse-Methode zur Gewinnung von Glykoldimethylethern vermittels Spaltung der Formale der entsprechenden Glykolmonomethylether mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit von Katalysatoren, die sich aus Oxidgemischen von Silizium und Aluminium und/oder Selten-

243671 0

-5-

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

erden Zusammensetzung sowie zusätzlich die Metalle Nickel, Kobalt oder Kupfer enthalten.

Die DE-PS 2.716.690 beschreibt ein Hydrogenolyse-Verfahren zur Gewinnung von Glykoldimethylethern vermittels Spaltung der Formale der entsprechenden Glykolmonomethylether mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit von Katalysatoren, die sich sowohl aus Oxidgemischen von Silizium und Aluminium und/oder Seltenerden als auch aus metallischem Nickel und/oder Kobalt und/oder Kupfer zusammensetzen, wobei diese Katalysatoren durch die Tatsache gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich metallisches Palladium und/oder Rhodium und/oder Platin als Promoter enthalten.

Aus diesen Bezugnahmen bzw. nach Kenntnis des Standes der Technik ist keine Offenlegung oder Darstellung eines Verfahrens bekannt, welches die Spaltung eines Polyalkylenglykols an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Bindung vermittels Erhitzen mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators unter Gewinnung von zumindest einem Monoethylenglykol und Ethanol beinhaltet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Monoethylenglykol, mit dem hohe Ausbeuten erzielt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen geeigneten Katalysator für die Spaltung von Monoethylenglykol aufzufinden.

243671 0

⁶
-5a-

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

Erfindungsgemäß erfolgt die Spaltung eines Polyalkylenglykols, wie z. B. Diethylenglykol, mit zumindest einer darin enthaltenen Ether-Gruppe an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Bindung durch Erhitzen des Polyalkylenglykols mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators wie beispielsweise Kupferchromit zwecks Gewinnung von zumindest einem Monoethylenglykol und Ethanol.

In der gleichzeitig angemeldeten und mit gleichem Datum registrierten US-Patentanmeldung der Seriennummer (D-13.340) wird die Herstellung von Monoethylenglykol-Monomethylether,

243671 0

~~8~~
7

15.5.1983
AP C 07 C/243 671
61 461/12

Monoethylenglykol und Ethanol vermittelt Hydrogenolyse eines Polyalkylenglykols wie z. B. Diethylenglykol beschrieben. Das Polyalkylenglykol wird an einer Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Kovalenzbindung selektiv gespalten; gleichzeitig wird es unabhängig davon an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindung selektiv gespalten. Dies erfolgt durch Erhitzen mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines nickelhaltigen Hydrierungskatalysators, um auf diese Weise zumindest einen Monoethylenglykol-Monomethylether, Monoethylenglykol und Ethanol zu produzieren. Unter Anwendung des in dieser gleichzeitig angemeldeten Patentschrift offengelegten Verfahrens kann Monoethylenglykol-Monomethylether in überragenden Mengen gewonnen werden, d. h. die Selektivität des Monoethylenglykol-Monomethylethers kann etwa 95 Molprozent erreichen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von Kupferchromit als erfindungsgemäßem Hydrierungskatalysator Monoethylenglykol und Ethanol in Selektivitäten erzeugt werden, die 95 Molprozent erreichen oder sogar überschreiten. Demzufolge ergibt sich ohne weiteres, daß vermittelt ähnlicher Hydrogenolyse-Verfahren unter Einsatz entweder eines Hydrierungskatalysators wie Kupferchromit oder eines nickelhaltigen Katalysators entweder Monoethylenglykol-Ethanol oder Monoethylenglykol-Monomethylether selektiv hergestellt werden können. In jeder dieser Erfindungen können die Selektivitäten sowohl von Monoethylenglykol-Ethanol als auch von Monoethylenglykol-Monomethylether bis zu 95 Molprozent betragen.

Die gleichzeitig angemeldete und mit gleichem Datum registrierte US-Patentanmeldung der Seriennummer (D-13.341) beschreibt ein Verfahren zur selektiven Spaltung eines Polyalkylenglykole wie z. B. Diethylenglykol an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Bindung sowie unabhängig davon an

243671 0

-7-
8

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

einer Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Kovalenzbindung durch Erhitzen mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines rutheniumhaltigen Hydrierungskatalysators zwecks Erzeugung von zumindest einem Monoethylenglykol-Monomethylether, Monoethylenglykol und Ethanol. Die Produktionsgeschwindigkeit jeweils des genannten Monoethylenglykol-Monoethylethers, Monoethylenglykols und Ethanols beträgt mindestens etwa 10 Mol/kg Ruthenium/Stunde.

Die gleichzeitig angemeldete und mit gleichem Datum registrierte US-Patentanmeldung der Seriennummer (D-13.342) beschreibt ein Verfahren zur selektiven Spaltung eines Polyalkylenglykols wie z. B. Diethylenglykol an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Bindung sowie unabhängig davon an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindung durch Erhitzen mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines iridiumhaltigen Hydrierungskatalysators zwecks Erzeugung von zumindest einem Monoethylenglykol-Monoethylether, Monoethylenglykol-Monomethylether, Monoethylenglykol und Ethanol, Monoethylenglykol-Monoethylether kann in beträchtlichen Mengen durch Anwendung des in dieser gleichzeitig angemeldeten Anmeldungsschrift offengelegten Verfahrens hergestellt werden.

Die Hydrogenolyse von Polyalkylenglykolen kann über verschiedene Wege vonstatten gehen. Beispielsweise können die Polyalkylenglykole entweder an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindung gespalten werden, um verschiedene Produkte zu erbringen. Beeinflußt oder variiert werden die Spaltungswege zu einem gewissen Ausmaß durch die Wahl des Hydrierungskatalysators, die Konzentration des aktiven Metalls im Hydrierungskatalysator, den durch den molekularen Wasserstoff vorgegebenen Druck sowie andere Faktoren. Wird zur Hydrogen-

243671 0

-8-
9

AP C 07 C/243 671
61 461/12

olyse eines Polyalkylenglykols wie z. B. Diethylenglykol entsprechend einer der bevorzugten Verkörperungen der vorliegenden Erfindung ein Kupferchromit enthaltender Hydrierungskatalysator eingesetzt, dann kann der Spaltungsweg überwiegend auf eine Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Kovalenzbindung gerichtet sein, was wiederum die Erzeugung von Monoethylenglykol und Ethanol in überwiegenden Mengen zur Folge hat. Ein geringerer Spaltungsanteil dürfte auf eine kovalente Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindung gerichtet sein, was in der Produktion von Monoethylenglykol-Monomethylether in geringeren Mengen resultiert. Als eine bevorzugte Verkörperung der vorliegenden Erfindung mag daher der Einsatz eines Kupferchromit enthaltenden Hydrierungskatalysators zwecks Gewinnung wünschenswerter Mengen von Monoethylenglykol und Ethanol gelten; d. h. Monoethylenglykol und Ethanol können in Selektivitäten erzeugt werden, die 95 Molprozent erreichen oder sogar überschreiten.

Die zur Katalysierung der erfindungsgemäßen Hydrogenolyseverfahrens einsetzbaren bevorzugten Hydrierungskatalysatoren sind im Fachgebiet weithin bekannt, sie beinhalten Zusammensetzungen mit einem Gehalt an: Kupfer, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Iridium, Rhenium, Tantal, Vanadium, Niob, Zink oder daraus hergestellten Kombinationen. Die bevorzugten Hydrierungskatalysatoren können auch als zusätzlichen Bestandteil einen oder mehrere Beschleuniger zur Steigerung der Aktivität der Hydrierungskatalysatoren enthalten. Geeignete Katalysator-Beschleuniger sind Barium, Calcium, Magnesium, Strontium, Zirkonium, Titan, Hafnium, Kalium, Lithium, Natrium, Rubidium, Zäsium, Mangan, Molybdän, Chrom, Wolfram, Zink und dergleichen. Bestimmte Metalle wie etwa Molybdän, Chrom, Wolfram

243671 0

-8-
1015.5.1983
AP C 07 C/243 671
61 461/12

und Zink können entweder als Kokatalysator oder als Beschleuniger wirken. Die Nennung der obigen Metalle als Hydrierungskatalysatoren oder Promoter bezieht sich sowohl auf die Elementarform wie beispielsweise auf ein Metalloxid oder -sulfid oder ein Metallhydrid wie auch auf die reduzierte Metall-Elementform oder auf Gemische der beiden vorgenannten Formen. Die Hydrierungskatalysatoren können in An- oder Abwesenheit eines Katalysator-Trägerstoffes eingesetzt werden. Zu den geeigneten Katalysator-Trägerstoffen gehören Kieselgel, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Magnesiumaluminat, Zirkoniumdioxid, Silikonkarbid, Keramik, Bimsstein, Kohlenstoff, Diatomenerde, Kieselgur und dergleichen. Kennzeichnend für die bevorzugten, im erfindungsgemäßen Verfahren brauchbaren Hydrierungskatalysatoren sind Zusammensetzungen mit Gehalt an: Kupferoxid und Dichromtrioxid (Kupferchromit); Kupferoxid, Dichromtrioxid und Bariumoxid; Kupferoxid auf Kieselgel; Kupfermolybdat und Kaliummonoxid; Kupferoxid und Zinkoxid; Kupferoxid, Zinkoxid und Dichromtrioxid; Zinkoxid und Dichromtrioxid; Kupferoxid und Dichromtrioxid auf Kieselgel; Kobalt(II)oxid und/oder Kobalt(III)oxid; Kobalt(II)oxid und/oder Kobalt(III)oxid auf Kieselgur; Kobalt(II)- und/oder Kobalt(III)oxid und Zirkoniumdioxid auf Kieselgur; Kobaltmolybdat auf Kieselgel oder Aluminiumoxid; Eisenoxid auf Aluminiumoxid; Eisenoxid auf Kieselgel; Iridium auf Kieselgel; Molybdäntrioxid auf Aluminiumoxid; Molybdändioxid auf Aluminiumoxid; Nickel; Nickel auf Kieselgel; Nickel auf Kieselgur; Palladium auf Kohlenstoff; Palladium auf Aluminiumoxid; Palladium auf Kieselgel; Palladium und Calciumoxid auf Kieselgel; Palladium und Molybdänoxid auf Kieselgel; Platin auf Kohlenstoff; Platin auf Kieselgel; Platin und Calciumoxid auf Kieselgel; Rhenium auf Kieselgel; Rhodium auf Aluminiumoxid; Rhodium auf Kieselgel; Rhodium und Eisen auf Magnesiumoxid; Rhodium und Calciumoxid auf Kieselgel; Ruthenium auf Magnesiumoxid; Tantaloxid auf Aluminiumoxid;

243671 0

~~-10-~~
11

15.5.1983
AP C 07 C/243 671
61 461/12

Wolframtrioxid auf Aluminiumoxid; sowie Kupferoxid, Dichromtrioxid und Manganoxid. Die oxidhaltigen Zusammensetzungen können während des Aufheizens des Reaktors in situ vollständig oder teilweise reduziert werden. Es sei vermerkt, daß die Iridium, Ruthenium oder Nickel enthaltenden Hydrierungskatalysatoren ebenfalls in separaten Hydrogenolyse-Verfahren Anwendung finden, welche den Gegenstand der weiter oben diskutierten, gleichzeitig angemeldeten US-Patentanmeldungen bilden. Die am meisten bevorzugten Hydrierungskatalysatoren der vorliegenden Erfindung beinhalten Zusammensetzungen, welche Kupfer bzw. Chrom mit oder ohne Barium wie beispielsweise Kupferoxid bzw. Dichromtrioxid mit oder ohne Bariumoxid enthalten. Viele der oben beschriebenen Hydrierungskatalysatoren sind im Handel erhältlich; andere werden vermittels bekannter Verfahren in der weiter unten ausgeführten Weise zubereitet.

Die im Verfahren der vorliegenden Erfindung brauchbaren Hydrierungskatalysatoren können in jedweder Form eingesetzt werden. Sie können im Reaktionsgemisch in Gestalt von feinverteilten Pulvern, porösen Tabletten, Pellets, Kügelchen, Granalien und dergleichen vorliegen. Zwecks Erreichung der bevorzugten Reaktionsgeschwindigkeiten ist es wünschenswert, daß die Hydrierungskatalysatoren eine ausgedehnte Oberfläche aufweisen. Die bevorzugten Oberflächen reichen von etwa $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ bis zu etwa $300 \text{ m}^2/\text{g}$ und darüber. In der am meisten bevorzugten Variante reicht die Oberfläche der Hydrierungskatalysatoren von etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bis zu etwa $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Der mittlere Porendurchmesser der Hydrierungskatalysatoren trägt keinen ausgesprochen kritischen Charakter. Bei Katalysatoren mit sehr kleinen Poren scheint die Wasserstoffdiffusion geschwindigkeitsbegrenzend zu sein. Es kommt auch vor, daß ein

243671 0

-11-
12

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

sehr kleiner mittlerer Porendurchmesser und/oder ein großer Katalysator-Teilchendurchmesser nachteiligen Einfluß in bezug auf hohe Monoethylenglykol-Ethanol-Selektivitäten und/oder Polyalkylenglykol-Umwandlungsraten ausüben. Im allgemeinen werden im erfindungsgemäßen Hydrogenolyse-Verfahren zur Gewinnung von wünschenswerten Monoethylenglykol - Ethanol-Selektivitäten Katalysatoren mit einem mittleren Porendurchmesser von mindestens etwa 150 Å°, vorzugsweise mindestens etwa 250 Å°, und einem Teilchendurchmesser von weniger als 10 mm - vorzugsweise 5 mm und darunter - eingesetzt.

Die Quantität des eingesetzten Hydrierungskatalysators trägt keinen ausgesprochen kritischen Charakter und kann über einen weiten Bereich variieren. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren erwünschterweise entweder nach dem Durchlaufprinzip oder aber chargenweise in Anwesenheit einer katalytisch wirksamen Menge des Hydrierungskatalysators durchgeführt, welche eine geeignete und passende Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet. Hierbei handelt es sich um eine Reaktionsgeschwindigkeit von beispielsweise etwa 1 bis etwa 100 Mol/kg Katalysator/Stunde. Die Reaktion läuft ab, selbst wenn man nicht mehr als etwa 0,01 Masseprozent oder sogar noch eine geringere Menge an Katalysator - bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsgemisch unter Chargenbedingungen - einsetzt. Die obere Konzentration an Hydrierungskatalysator kann ziemlich hoch liegen, beispielsweise etwa 50 Masseprozent - bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionsgemisch. Auf Wunsch können auch höhere Konzentrationen eingesetzt werden. Die obere Konzentration scheint indes durch ökonomische Gesichtspunkte bezüglich der Kosten bestimmter Hydrierungskatalysatoren zur Erreichung der jeweiligen Reaktion wie auch durch die Handhabbarkeit des Reaktionsgemisches im Verlauf

243671 0

~~-11a-~~

13

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

der Reaktion bestimmt zu werden. Je nach verschiedenen Faktoren wie etwa je nach dem Gesamt-Betriebsdruck des Systems, der Betriebstemperatur und anderen Überlegungen gilt im allgemeinen eine Konzentration zwischen etwa 0,1 und etwa 30 Masseprozent Hydrierungskatalysator - bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionsmischung - in der erfindungsgemäßen Praxis als geeignet.

243671 0

~~-12-~~
14

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

Die in der Praxis des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise einzusetzenden Polyalkylenglykole sind im Fachgebiet weithin bekannt; zu ihnen gehören: Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und dergleichen. In der bevorzugtesten Verkörperung der vorliegenden Erfindung wird Diethylenglykol, welches als ein Nebenprodukt des weiter oben beschriebenen industriellen Oxid/Glykol-Verfahrens gebildet wurde, an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Bindung durch Erhitzen mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators gespalten, um mindestens ein Monoethylenglykol und Ethanol zu produzieren. Durch Einsatz der bevorzugten Katalysatoren sowie Reaktionsbedingungen der vorliegenden Erfindung können höhere Polyalkylenglykole wie etwa Triethylenglykol und Tetraethylenglykol selektiv gespalten werden, um mindestens ein Monoethylenglykol und Ethanol zu erbringen. Diese Polyalkylenglykole werden vermittels im Fachgebiet weithin bekannter Verfahren zubereitet.

Die im Reaktionsgemisch anfangs vorliegenden relativen Mengen an Polyalkylenglykol und molekularem Wasserstoff können über einen weiten Bereich hinweg variiert werden. Im allgemeinen befindet sich das molare Verhältnis von molekularem Wasserstoff zu Polyalkylenglykol im Bereich zwischen etwa 1:20 und etwa 2000:1, vorzugsweise zwischen etwa 1:2 und etwa 500:1 sowie in der am meisten bevorzugten Variante zwischen 1:1 und etwa 200:1. Es versteht sich jedoch von selbst, daß auch molare Verhältnisse außerhalb dieses angegebenen breiten Bereiches genutzt werden können. Sehr hohe molekulare Verhältnisse von molekularem Wasserstoff zu Polyalkylenglykol sind allerdings ökonomisch unattraktiv, und sehr niedrige molare Verhältnisse von molekularem Wasserstoff zu Polyalkylenglykol werden im allgemeinen niedrige Umwandlungsraten sowie niedri-

243671 0

~~13~~
15

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

ge Produkt-Selektivitäten zur Folge haben. Bei Betreiben des Verfahrens nach dem Durchlaufprinzip können molekularer Wasserstoff und Polyalkylenglykol entweder im Parallelstrom oder im Gegenstrom über den Hydrierungskatalysator eingespeist werden, wobei entweder aufwärts, abwärts oder horizontal gerichtete Ströme gewählt werden können; vorzugsweise wird ein abwärts gerichteter Gegenstrom gewählt. Die stündliche Gas-Raumgeschwindigkeit (GHSV) des molekularen Wasserstoffes sowie die stündliche Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeit (LHSV) des Polyalkylenglykols können im Durchlaufverfahren über einen weiten Bereich hinweg variiert werden. Die stündliche Gas-Raumgeschwindigkeit von molekularem Wasserstoff kann von etwa 100 h^{-1} oder darunter bis zu mehr als $100\,000 \text{ h}^{-1}$ reichen; vorzugsweise reicht sie von etwa $1\,000 \text{ h}^{-1}$ bis etwa $100\,000 \text{ h}^{-1}$, und am bevorzugtesten reicht sie von etwa $2\,000 \text{ h}^{-1}$ bis etwa $75\,000 \text{ h}^{-1}$. Die stündliche Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeit von Polyalkylenglykol kann von etwa $0,01 \text{ h}^{-1}$ oder darunter bis zu etwa 100 h^{-1} oder darüber reichen; vorzugsweise reicht sie von etwa $0,1 \text{ h}^{-1}$ bis zu etwa 25 h^{-1} ; in der am meisten bevorzugten Variante reicht sie von etwa $0,25 \text{ h}^{-1}$ bis zu etwa 10 h^{-1} . Die höheren GHSV- und LHSV-Werte resultieren im allgemeinen in der Neigung zu unökonomisch geringer Umwandlung von Polyalkylenglykol; die niedrigeren GHSV- und LHSV-Werte neigen zur Verminderung der Selektivität von Monoethylenglykol und Ethanol. Der beabsichtigte Zweck besteht in der Schaffung einer ausreichenden Menge von Polyalkylenglykol und molekularem Wasserstoff im Reaktionsgemisch zwecks Realisierung der gewünschten Produktion von Monoethylenglykol und Ethanol.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann über einen weiten Temperaturbereich hinweg gefahren werden. Im allgemeinen wird

243671 0

~~-14-~~
16

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

das Verfahren bei einer Temperatur zwischen etwa 150 °C und etwa 350 °C durchgeführt. Niedrigere Temperaturen bewirken im allgemeinen eine verbesserte Produkt-Selektivität, aber häufig auch bei wirtschaftlich unvorteilhaften Geschwindigkeiten. Höhere Temperaturen steigern im allgemeinen die Gesamt-Produktivität, sie beinhalten indes auch die Tendenz zu gesteigerter Bildung von Nebenprodukten. Das Betreiben des Verfahrens bei Temperaturen unter 150 °C wird keine Gewinnung der gewünschten Produkte in der optimalen Geschwindigkeit ergeben, so daß die Reaktion gewöhnlich über eine verlängerte Zeitspanne hinweg und/oder unter Einsatz übermäßig gesteigerter Katalysatormengen gefahren werden muß, um den gewünschten Umfang an Reaktionsprodukten bei vertretbaren Geschwindigkeiten zu erlangen. Beim Fahren des Prozesses bei Temperaturen von mehr als 350 °C besteht eine Neigung zur Zersetzung der im Reaktionsgemisch enthaltenen organischen Stoffe. Beim Fahren am unteren Ende des Temperaturbereiches ist es in den meisten Fällen wünschenswert, Drücke aus dem oberen Ende des Druckbereiches zu wählen. Die bevorzugte Temperaturspanne liegt zwischen etwa 200 °C und 300 °C, wobei der am meisten bevorzugte Temperaturbereich 225 bis 265 °C beträgt. Es gibt allerdings auch Gelegenheiten, bei denen der bevorzugte Temperaturbereich sowohl in den gebräuchlicheren Temperaturregionen als auch innerhalb des breitesten Bereiches angesiedelt sein kann, so daß das Verfahren sowohl bei Temperaturen zwischen 175 und 300 °C als auch zwischen 150 und 325 °C betrieben werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter atmosphärischen oder superatmosphärischen Druckverhältnissen realisiert. In einer bevorzugten Verkörperung der vorliegenden Erfindung

243671 0

~~15~~
17

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

wird der Druck nahezu ausschließlich durch den der Reaktion zugeführten molekularen Wasserstoff erzeugt. Bei Bedarf können allerdings auch geeignete reaktionslose gasförmige Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Tatsächliche Betriebsdrücke (Anfangsdrücke unter Bedingungen des Chargenbetriebes) zwischen etwa atmosphärischem Druck und etwa 700 at (10 000 psig) stellen ein operatives Limit für die Produktion der Monoethylenglykol- und Ethanol-Produkte dar. Die bevorzugten tatsächlichen Betriebsdruckbedingungen zur Herstellung von Monoethylenglykol und Ethanol reichen von etwa 35 at bis etwa 280 at (500 psig bis zu etwa 4 000 psig); in der am meisten bevorzugten Variante reichen sie von etwa 70 at bis etwa 210 at (1 000 psig bis zu etwa 3 000 psig). Beim Fahren des Prozesses bei niedrigeren Drücken verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit, weshalb die Reaktionszeitspanne ausgedehnt werden muß, bis die gewünschte Menge an Reaktionsprodukten erzeugt ist. Beim Fahren des Prozesses bei höheren Drücken wird die Geschwindigkeit der Erzeugung von erwünschten Produkten gesteigert. Höhere Drücke steigern generell die Selektivität von Monoethylenglykol und Ethanol, sehr hohe Drücke indes steigern die sekundäre Hydrogenolyse von Monoethylenglykol und Ethanol. Niedrigere Drücke steigern die Selektivität von Ethylenglykol-Monoalkylethern, erhöhen die Produktion von Nebenprodukten wie etwa 2-Oxodioxan und vermindern die Selektivität von Monoethylenglykol und Ethanol.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird über eine Zeitspanne hinweg realisiert, welche ausreicht, um die erwünschten Monoethylenglykol- und Ethanol-Produkte zu gewinnen. Im allgemeinen kann die Reaktionszeit von einem Bruchteil einer Sekunde bis zu mehreren Stunden reichen, d. h. von 0,1 s und kürzer bis zu annähernd 10 Stunden und länger. Werden trägere Reaktionsbedingungen gewählt, dann wird die Reaktionszeit

243671 0

-16-
18

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

ausgedehnt werden müssen, bis die gewünschten Produkte hergestellt sind. Es ist unschwer einzusehen, daß die erforderliche Verweildauer, d. h. die Reaktionszeit, der Beeinflussung durch die Reaktionstemperatur, Konzentration und Wahl des Hydrierungskatalysators, Gesamtdruck, die Konzentration (molares Verhältnis) von Polyalkylenglykol und molekularem Wasserstoff wie auch anderer Faktoren unterliegt. Wird der erfindungsgemäße Hydrogenolyseprozeß im Durchlaufverfahren realisiert, so dürfte die Reaktionszeit bzw. Verweildauer im allgemeinen von einem Bruchteil einer Sekunde bis zu mehreren Minuten oder länger reichen, wohingegen die Verweildauer unter Chargenbedingungen generell von einigen wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden reichen dürfte. Die Synthese der gewünschten Produkte aus der Hydrogenolyse eines Polyalkylenglykols wird geeigneterweise unter Betriebsbedingungen vorgenommen, die angemessene Reaktionsgeschwindigkeiten und/oder Umwandlungen erbringen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann chargenweise oder auch in einer halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Weise entweder in einer Flüssigphase, einer Dampfphase oder einer kombinierten Flüssig-Dampf-Phase durchgeführt werden. Die Reaktion kann in Festbett-, Schlammphasen-, Rieselbett- oder Fließbettreaktoren u. ä. durchgeführt werden, wobei eine einzelne Reaktionszone oder eine in Reihe parallel angeordnete Vielzahl von Reaktionszonen genutzt werden kann. Die Reaktion kann des weiteren intermittierend oder kontinuierlich in einer verlängerten röhrenförmigen Zone oder einer reihenweisen Anordnung derartiger Zonen vorgenommen werden. Die zur Durchführung der Reaktion erforderlichen Ausrüstungen sollten aus einem Material gefertigt sein, welches während der Reaktion inaktiv bleibt. Die Ausrüstung sollte darüber

243671 0

~~-16a-~~
19

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

hinaus den Reaktionstemperaturen und -drücken gewachsen sein. Die Reaktionszone kann mit internen und/oder externen Wärmeaustauschern zur Steuerung ungünstiger, durch die mäßig exotherme Natur der Reaktion hervorgerufener Temperaturschwankungen ausgerüstet sein. In einer bevorzugten Verkörperung der vorliegenden Erfindung sollten bei Reaktionssystemen, die ohne Festbett-Katalysator arbeiten, Rührvorrichtungen zur Gewährleistung einer vollständigen Vermischung des Reaktionsgemisches eingesetzt werden. Als charakteristisch gilt in diesem Sinne ein Vermischen vermittels

243671 0

-17-
20

15.5.1983
AP C 07 C/243 671
61 461/12

magnetischem Rührwerk. Schütteln, Vibration, Schwenken, Überschwänzen mit Gas, Schwingen usw.. Derartige Rührvorrichtungen sind erhältlich und im Fachgebiet weithin bekannt.

Das Polyalkylenglykol, der molekulare Wasserstoff und die Bestandteile des Hydrierungskatalysators können anfangs chargenweise in die Reaktionszone eingeführt werden. Anderenfalls können das Polyalkylenglykol, der molekulare Wasserstoff und die Bestandteile des Hydrierungskatalysators während des Ablaufes der Synthesereaktion kontinuierlich oder intermittierend in die Reaktionszone eingeführt werden. Innerhalb des Verfahrens können Vorrichtungen zum Einleiten der Bestandteile in die Reaktionszone während des Reaktionsverlaufes und/oder Hilfseinrichtungen zum Einstellen der Bestandteile in der Reaktionszone während des Reaktionsverlaufes - entweder intermittierend oder kontinuierlich - in herkömmlicher Weise genutzt werden, um die gewünschten molaren Verhältnisse der Bestandteile zueinander wie auch den durch den Wasserstoff ausgeübten Druck aufrechtzuerhalten.

Die Betriebsbedingungen des vorliegenden Verfahrens können im Sinne einer Optimierung der Selektivitäten und Umwandlungsraten der gewünschten Produkte und/oder der Wirtschaftlichkeitskennwerte des Verfahrens eingestellt werden. Beispielsweise dürfte im allgemeinen vorzugsweise bei verhältnismäßig niedrigen Umwandlungsraten gefahren werden, da diese auf Grund verminderter Nebenproduktbildung zu gesteigerten Selektivitäten von Monoethylenglykol und Ethanol neigen. Niedrigere Umwandlungen neigen auch zur Steigerung des molaren Verhältnisses von Monoethylenglykol zu Ethanol, indem sie die sekundäre Hydrogenolyse von Monoethylenglykol reduzieren. Die Darstellung des gewünschten Monoethylenglykols und

243671 0

-18-
21

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

Ethanol kann durch fachgebietenbekannte Methoden erfolgen, so etwa durch Destillation, Fraktionierung, Extraktion und dergleichen. Typischerweise könnte bei Durchführung des Verfahrens das im Reaktionsgemisch enthaltene Produkt aus der Reaktionszone abgeführt und zwecks Gewinnung der gewünschten Produkte destilliert werden. Bei Reaktoren, die keinen Festbettkatalysator verwenden, kann eine den Hydrierungskatalysator sowie Nebenprodukte beinhaltende Fraktion zur Rückgewinnung oder Regenerierung des Katalysators abgeführt werden. Frischer Hydrierungskatalysator kann dem Reaktionsstrom in Abständen zugesetzt werden; er kann aber auch direkt der Reaktionszone zugesetzt werden, um irgendwelchen im Verfahrensverlauf verlorengegangenen Katalysator zu ersetzen.

Ausführungsbeispiel

Wenn die vorliegende Erfindung auch im Hinblick auf eine Anzahl von Details beschrieben worden ist, so ist damit doch nicht beabsichtigt, die Erfindung in dieser Weise einzugrenzen. Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die bislang erkundeten erfindungsgemäßen Verkörperungen lediglich veranschaulichen; es ist keinesfalls beabsichtigt, den Geltungsbereich und das Anliegen der Erfindung damit in irgendeiner Weise zu begrenzen.

In den nachstehenden Ausführungsbeispielen gelten folgende Bezeichnungen, Begriffe und Abkürzungen:

psig: Pfund pro Quadratzoll Überdruck (at)
U/m: Umdrehungen pro Minute
kg: Kilogramm
lbs: Pfund (kg)
Kat.: Katalysator

243671 0

-18-
22

15.5.1983
AP C 07 C/243 671
61 461/12

h: Stunde

cm³: Kubikzentimeter

mm: Millimeter

m²: Quadratmeter

g: Gramm

Umw.: Umwandlung

DEG: Diethylenglykol

GHSV: stündliche Gas-Raumgeschwindigkeit

LHSV: stündliche Flüssig-Raumgeschwindigkeit

h⁻¹: reziproke Stundeneinheit für GHSV und LHSV

% oder Prozent: Masseprozent, sofern nicht anderweitig spezifiziert.

Verhältnisangaben: Auf Massebasis, sofern nicht anderweitig spezifiziert.

Temperaturen: Angegeben in Grad Celsius, sofern nicht anderweitig spezifiziert.

ND: Nicht nachgewiesen

Selektivität: Berechnet nach der Formel

$$\% \text{ Selektivität } i = \frac{r_i \times 100}{r_{\text{DEG}} \text{ Umw.}}$$

wobei i der einzelnen Komponente, d. h. Monoethylenglykol, Ethanol oder Nebenprodukten entspricht und wobei r für die Rate in Mol/kg Kat./h steht.

Die in den Ausführungsbeispielen verwendeten Katalysatoren werden wie folgt identifiziert:

Katalysator I, Zusammensetzung aus 40 Masseprozent Kupferoxid, 42 Masseprozent Dichromtrioxid und 5 Masseprozent Bariumoxid, Oberfläche 50 bis 130 m²/g, Schüttdichte 350 bis

243671 0

~~20~~
23

15.5.1983

AP C 07 C/243 671

61 461/12

400 kg/m³ (22 bis 25 Pfund/Kubikfuß), Teilchengröße unter 325 Maschenweite.

Katalysator II. Zusammensetzung aus 45 Masseprozent Kupferoxid, 45 Masseprozent Dichromtrioxid und 6 Masseprozent Bariumoxid, Oberfläche 30 bis 60 m²/g, Schüttdichte 400 bis 450 kg/m³ (25 bis 28 Pfund/Kubikfuß), Teilchengröße unter 325 Maschenweite.

Katalysator III. Zusammensetzung aus 47 Masseprozent Kupferoxid und 47 Masseprozent Dichromtrioxid; Oberfläche 90 bis 100 m²/g, Schüttdichte 1440 bis 1500 kg/m³ (90 bis 95 Pfund/Kubikfuß), Druckfestigkeit 9 kg (20 Pfund), Teilchengröße 3,2 mm x 3,2 mm (1/8 x 1/8 Zoll), Porenvolumen 0,20 cm³/g.

Katalysator IV. Zusammensetzung aus 43 Masseprozent Kupferoxid, 43 Masseprozent Dichromtrioxid und 8 Masseprozent Bariumoxid, Oberfläche 85 m²/g, Schüttdichte 1440 bis 1500 kg/m³ (90 bis 95 Pfund/Kubikfuß), Druckfestigkeit 5,4 kg (12 Pfund), Teilchengröße 3,2 mm x 3,2 mm (1/8 x 1/8 Zoll); Porenvolumen 0,20 cm³/g.

Katalysator V. Zusammensetzung aus 78 Masseprozent Kupferoxid und 20 Masseprozent Dichromtrioxid, Oberfläche 6 m²/g, Schüttdichte von 2195 kg/m³ (137 Pfund/Kubikfuß), Teilchengröße 3,2 mm x 3,2 mm (1/8 x 1/8 Zoll), Porenvolumen 0,10 cm³/g.

Katalysator VI. Zusammensetzung aus 35 Masseprozent Kupferoxid, 38 Masseprozent Dichromtrioxid und 10 Masseprozent Bariumoxid mit einer Oberfläche von 14 bis 15 m²/g, einer Schüttdichte von 865 kg/m³ (54 Pfund/Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 3,6 bis 5,4 kg (8 bis 12 Pfund), einer Teilchengröße von 3,2 mm x 3,2 mm (1/8 x 1/8 Zoll) und einem Porenvolumen von 0,47 cm³/g.

243671 0 - 21 -
24

14.4.1983.

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Katalysator VII. Zusammensetzung aus 33 Masseprozent Kupferoxid, 38 Masseprozent Dichromtrioxid und 9 Masseprozent Bariumoxid mit einer Oberfläche von $35 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 1680 kg/m^3 (105 Pfund/Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 18 Pfund, einer Teilchengröße von $3,2 \text{ mm} \times 3,2 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/8$ Zoll) und einem Porenvolumen von $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator VIII. Zusammensetzung aus 39 Masseprozent Kupferoxid, 43,5 Masseprozent Dichromtrioxid und 10 Masseprozent Bariumoxid mit einer Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 480 kg/m^3 (30 Pfund/Kubikfuß), einer im Größenbereich von Pulver liegenden Teilchengröße und einem Porenvolumen von $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator IX. Zusammensetzung aus 41 Masseprozent Kupferoxid, 45 Masseprozent Dichromtrioxid und 10 Masseprozent Bariumoxid mit einer Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 480 kg/m^3 (30 Pfund/Kubikfuß) und einer im Größenbereich von Pulver liegenden Teilchengröße.

Katalysator X. Zusammensetzung aus 34 Masseprozent Kupferoxid, 37 Masseprozent Dichromtrioxid und 8 Masseprozent Bariumoxid mit einer Oberfläche von $24 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 1890 kg/m^3 (118 Pfund/Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 10,4 kg (23 Pfund), einer Teilchengröße von $3,2 \text{ mm} \times 3,2 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/8$ Zoll) und einem Porenvolumen von $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XI. Zusammensetzung aus 38 Masseprozent Kupfer-(I)-oxid, 38 Masseprozent Dichromtrioxid und 9 Masseprozent Bariumoxid mit einer Oberfläche von $30 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 1760 kg/m^3 (110 Pfund/Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 7,2 kg (16 Pfund), einer Teilchengröße von $3,2 \text{ mm} \times 3,2 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/8$ Zoll) und einem Porenvolumen von $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$.

243671 0 - $\frac{22}{25}$ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Katalysator XII. Zusammensetzungen aus 42 Masseprozent Kupfer-(I)-oxid und 38 Masseprozent Dichromtrioxid mit einer Oberfläche von $30 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 1490 kg/m^3 (93 Pfund/Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 6,8 kg 15 Pfund einer Teilchengröße von $3,2 \times 3,2 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/8$ Zoll) und einem Porenvolumen von $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XIII. Zusammensetzung aus 50 Masseprozent Kupfer -(I)-oxid und 37 Masseprozent Dichromtrioxid; Teilchengröße 4,8 mm ($3/16$ Zoll).

Katalysator XIV. Zusammensetzung aus 45 Masseprozent Kupfer-(I)-oxid, 45 Masseprozent Dichromtrioxid und 4 Masseprozent Manganoxid; Schüttdichte 1300 kg/m^3 (81 Pfund/Kubikfuß), Druckfestigkeit 180 kg/cm^2 , Teilchengröße 5 mm.

Katalysator XV. Zusammensetzung aus 43 Masseprozent Kupfer-(I)-oxid und 39 Masseprozent Dichromtrioxid; Oberfläche $49 \text{ m}^2/\text{g}$, Schüttdichte 1490 kg/m^3 (93 Pfund/Kubikfuß), Druckfestigkeit 6,3 kg (14 Pfund), Teilchengröße $3,2 \text{ mm} \times 3,2 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/8$ Zoll), Porenvolumen $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XVI. Eine 40 Masseprozent Kupfer-(I)oxid und 60 Masseprozent Dichromtrioxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von $30 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 1170 kg/m^3 (73 Pfund/Kubikfuß), einer im Bereich von Pulver liegenden Teilchengröße und einem Porenvolumen von $0,69 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XVII. Eine 51 Masseprozent Kupfer-(I)-oxid und 46 Masseprozent Dichromtrioxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von $30 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 657 kg/m^3 (41 Pfund/Kubikfuß), einer im Bereich von Pulver liegenden Teilchengröße und einem Porenvolumen von $0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$,

243671 0 - ²³/₂₆ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Katalysator XVIII. Eine 39 Masseprozent Kupfer-(I)oxid und 50 Masseprozent Dichromtrioxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von $15 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 1600 kg/m^3 (100 Pfund/Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 4 kg (9 lbs)., einer Teilchengröße von $3,2 \times 3,2 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/8$ Zoll) und einem Porenvolumen von $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XIX. Eine 7,5 Masseprozent Kupfer-(I)oxid auf Kieselserde enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von $4 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 480 kg/m^3 (30 Pfund/Kubikfuß), einer Teilchengröße der Maschenzahl 4 bis 10 und einem Porenvolumen von $0,61 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XX. Eine 33 Masseprozent Kupfer-(I)oxid und 65 Masseprozent Zinkoxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Teilchengröße von $4,8 \text{ mm}$ ($3/16$ Zoll).

Katalysator XXI. Eine Kupfer-(I)oxid, Zinkoxid und Dichromtrioxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Teilchengröße von $3,2 \times 6,4 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/4$ Zoll).

Katalysator XXII. Eine Zinkoxid und Dichromtrioxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Schüttdichte von 1360 kg/m^3 (85 lbs./Kubikfuß) und einer Teilchengröße von $3,2 \times 6,4 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/4$ Zoll).

Katalysator XXIII. Eine 15 Masseprozent Kupfer-(I)oxid und 31 Masseprozent Zinkoxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Teilchengröße von $3,2 \times 6,4 \text{ mm}$ ($1/8 \times 1/4$ Zoll).

Katalysator XXIV. Eine 11 Masseprozent Kupfer-(I)oxid und 0,55 Masseprozent Dichromtrioxid auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung mit einer Teilchengröße von $3,2 \text{ mm}$ ($1/8$ Zoll).

243671 0 - 24 -
27

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Katalysator XXV. Eine 22 Masseprozent Kobalt(II-Kobalt(III))-oxid auf Kieselsäure enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von $110 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Teilchengröße von 6,4 mm (1/4 Zoll) und einem Porenvolumen von $0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XXVI. Eine 35 Masseprozent Kobalt(II)oxid auf Kieselgur enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von $130 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 1140 kg/m^3 (71 lbs./Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 79,4 kg (17,5 lbs.), einer Teilchengröße von 4,8 mm (3/16 Zoll) und einem Porenvolumen von $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XXVII. Eine 52 Masseprozent Kobalt(II)oxid und 2,5 Masseprozent Zirkoniumdioxid auf Kieselgur enthaltende Zusammensetzung mit einer Teilchengröße von 4,8 mm (3/16 Zoll);

Katalysator XXVIII. Eine 3 Masseprozent Kobalt(II)oxid und 15 Masseprozent Molybdäntrioxid auf Kieselsäure-Tonerde enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von $180 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 961 kg/m^3 (60 lbs./Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 10,9 kg (24 lbs.), einer Teilchengröße von 3,2 mm (1/8 Zoll) und einem Porenvolumen von $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XXIX. Eine Kobalt(II)oxid und Molybdäntrioxid auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Teilchengröße von 3,2 mm (1/8 Zoll).

Katalysator XXX. Eine 10 Masseprozent Molybdäntrioxid auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von $160 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 850 kg/m^3 (53 lbs./Kubikfuß), einer Druckfestigkeit von 8,6 kg (19 lbs.), einer Teilchengröße von 3,2 mm (1/8 Zoll) und einem Porenvolumen von $0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$.

243671 0 - ²⁵/₂₈ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Katalysator XXXI. Eine 10 Masseprozent Molybdäntrioxid auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Teilchengröße von 3,2 x 6,4 mm (1/8 x 1/4 Zoll).

Katalysator XXXII. Eine 10 Masseprozent Molybdäntrioxid auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Oberfläche von 64 m²/g, einer Schüttdichte von 977 kg/m³ (61 lbs./Kubikfuß) einer Druckfestigkeit von 4,5 kg (10 lbs.), einer Teilchengröße von 3,2 mm (1/8 Zoll) und einem Porenvolumen von 0,40 cm³/g.

Katalysator XXXIII. Eine 5 Masseprozent Palladium auf Kohlenstoff enthaltende Zusammensetzung mit einer Schüttdichte von 320 kg/m³ (20 lbs./Kubikfuß) und einer im Bereich von Pulver liegenden Teilchengröße.

Katalysator XXXIV. Eine 5 Masseprozent Platin auf Kohlenstoff enthaltende Zusammensetzung mit einer im Bereich von Pulver liegenden Teilchengröße.

Katalysator XXXV. Eine 5 Masseprozent sulfidiertes Platin auf Kohlenstoff enthaltende Zusammensetzung mit einer im Bereich von Pulver liegenden Teilchengröße.

Katalysator XXXVI. Eine 0,5 Masseprozent Rhodium auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung mit einer Teilchengröße von 3,2 mm (1/8 Zoll).

Katalysator XXXVII. Eine 5 Masseprozent Ruthenium auf Kohlenstoff enthaltende Zusammensetzung mit Teilchengröße im Pulverbereich.

Katalysator XXXVIII. Eine 10 Masseprozent Kobalt(II)oxid und 0,5 Masseprozent Calcium auf Kieselsäuregel enthaltende Zu-

243671 0 - 26 -
29

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

sammensetzung. Der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XXXIX. Eine 10 Masseprozent Nickel auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XL. Eine 5 Masseprozent Palladium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XLI. Eine 5 Masseprozent Palladium und 0,5 Masseprozent Calcium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XLII. Eine 5 Masseprozent Palladium und 0,2 Masseprozent Calcium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XLIII. Eine 5 Masseprozent Palladium und 0,1 Masseprozent Calcium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$,

243671 0 - 27 -
30

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

eine Schüttdichte von 460 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XLIV. Eine 5 Masseprozent Palladium und 0,02 Masseprozent Calcium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator hat eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XLV. Eine 5 Masseprozent Palladium und 1 Masseprozent Calcium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator hat eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator XLVI. Eine 5 Masseprozent Palladium und 2 Masseprozent Molybdän auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XLVII. Eine 5 Masseprozent Platin und 0,2 Masseprozent Calcium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XLVIII. Eine 5 Masseprozent Rhenium auf Kiesel-

243671 0 - ²⁸/₃₁ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

säuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von $400 \text{ kg}/\text{m}^3$ (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator XLIX. Eine 10 Masseprozent Rhodium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von $400 \text{ kg}/\text{m}^3$ (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator L. Eine 2,5 Masseprozent Rhodium und 2 Masseprozent Calcium auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator hat eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von $400 \text{ kg}/\text{m}^3$ (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator LI. Eine 10 Masseprozent Eisentrioxid auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von $400 \text{ kg}/\text{m}^3$ (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator LII. Eine 0,5 Masseprozent Palladium auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Teilchengröße von 4,8 mm (3/16 Zoll) und ein Porenvolumen von $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator LIII. Eine 5 Masseprozent Platin auf Kieselsäuregel enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von $275 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schüttdichte von $400 \text{ kg}/\text{m}^3$ (25 lbs./Kubikfuß), nach dem Vermahlen eine Teilchengröße im

243671 0 - 29 -
32

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Pulverbereich sowie ein Porenvolumen von $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Katalysator LIV. Eine 2,5 Masseprozent Rhodium und 0,5 Masseprozent Eisen auf Magnesiumoxid enthaltende Zusammensetzungen mit einer Oberfläche von $125 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Schüttdichte von 705 kg/m^3 (44 lbs./Kubikfuß), einer Teilchengröße von $3,2 \times 6,4 \text{ mm}$ ($1/8 \times 3/16$ Zoll) und einem Porenvolumen von $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Katalysator LV. Eine 20 Masseprozent Molybdändioxid auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von unter $1 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie eine Schüttdichte von 1600 kg/m^3 (100 lbs./Kubikfuß) auf.

Katalysator LVI. Eine 20 Masseprozent Tantaloxid auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator weist eine Oberfläche von weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie eine Schüttdichte von 1600 kg/m^3 (100 lbs./Kubikfuß) auf.

Katalysator LVII. Eine 20 Masseprozent Wolframtrioxid auf Aluminiumoxid enthaltende Zusammensetzung; der Katalysator hat eine Oberfläche von weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Schüttdichte von 1600 kg/m^3 (100 lbs./Kubikfuß).

Katalysator LVIII. Eine 95 Masseprozent Kupfer(I)molybdat und 5 Masseprozent Kaliummonoxid enthaltende Zusammensetzung.

Im Handel erhältliche Katalysatoren, d. h., die Katalysatoren I bis XXXVII wurden in den Ausführungsbeispielen in der Form eingesetzt, wie sie nach Anlieferung durch den Hersteller vorlag. In den unter Chargenbedingungen durchgeführten Ausführungsbeispielen wurden die pelletierten Katalysatorversionen zunächst mit Mörser und Pistill pulverisiert, bis jeder

14.4.1983
AP C 07 c/243 671
61 461/12

Katalysator ein Sieb der Maschenzahl 200 passieren konnte. In den unter Durchlaufbedingungen erfolgten Ausführungsbeispielen wurden die Katalysatorteilchen nach Erhalt von Hersteller zunächst zerkleinert und dann auf eine Maschenzahl von 8 bis 20 gesiebt (Ausführungsbeispiele 80 bis 84 und 98 bis 104), bzw. die Siebung erfolgte mit Sieben der Maschenzahl 18 bis 30 (Ausführungsbeispiele 85 bis 97 und 105 bis 110). Die Katalysatorreduktion erfolgte - sofern erforderlich - in situ während des Aufheizens des Reaktors.

Die Katalysatoren XXXVIII bis L wurden im Labor nach folgender allgemeiner Vorgehensweise hergestellt:

Der Zwecks Verminderung von Verunreinigungen mit heißer Oxalsäurelösung vorgewaschene Kieselsäuregel-Trägerstoff wurde unter Vakuum mit einer wäßrigen Lösung der in der folgenden Tabelle A aufgeführten entsprechenden Katalysator-Vorläufer getränkt. Das Lösungsvolumen reichte gerade aus, um die Porenvolumen zu füllen, und die Salzkonzentration wurde darauf eingestellt, den gewünschten Masseprozentanteil im fertiggestellten Katalysator zu ergeben. Nach 30minütigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde der imprägnierte Trägerstoff stufenweise wie folgt getrocknet: eine Stunde lang bei 85 °C, zwei Stunden lang bei 110 °C, zwei Stunden lang bei 150 °C sowie zwei Stunden lang bei 300 °C. Das getrocknete Material wurde in eine Quarzröhre überführt und durch Erhitzen auf 500 °C bei einer Rate von 100 °C pro Stunde unter fließendem Wasserstoff reduziert. Die Temperatur wurde eine Stunde lang bei 500 °C gehalten, sodann wurde das System in Wasserstoff auf 80 °C gekühlt. Der Wasserstoff wurde mit Stickstoff verdrängt, und der Katalysator wurde auf Zimmertemperatur gekühlt.

243671 0 - ~~30a~~ -
34

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

TABELLE A

<u>Bezeichnung</u>	<u>Katalysator-Vorläufer</u>
Katalysator XXXVIII	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Katalysator XXXIX	$\text{Ni}(\text{OAc})_2$
Katalysator XL	PdCl_2 , 6N HCl
Katalysator XLI	PdCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 6N HCl
Katalysator XLII	PdCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 6N HCl
Katalysator XLIII	PdCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 6 N HCl
Katalysator XLIV	PdCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 6N HCl
Katalysator XLV	PdCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 6N HCl
Katalysator XLVI	PdCl_2 , NH_4 molybdat, 6N HCl
Katalysator XLVII	Chlorplatinsäure, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Katalysator XLVIII	NH_4ReO_4
Katalysator XLIX	RhCl_3
Katalysator L	RhCl_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Die Katalysatoren LI bis LIV wurden folgendermaßen im Labor hergestellt:

Der - im Falle von Kieselsäuregel - mit heißer Oxalsäure vergewaschene Trägerstoff wurde unter Vakuum mit einer warmen (70 bis 80 °C) Toluolenlösung des entsprechenden, in untenstehender Tabelle B aufgeführten Metallazetonyl-Azetonat-Komplexes getränkt. Das Lösungsvolumen reichte gerade aus, um die Katalysatoren zu füllen; die Masse des aufgelösten Metallkomplexes wurde darauf eingestellt, den angegebenen Masseprozentanteil Metall im fertiggestellten Katalysator zu ergeben. Nach 30minütigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Lösungs-

mittel in einem stickstoffdurchspülten Trockenschrank vermittels stufenweisen Erhitzens evaporiert; erhitzt wurde 1 h lang auf 85°C, 2 h lang auf 115°C, 2 h lang auf 150°C sowie 2 h lang auf 200°C. Der getrocknete und imprägnierte Trägerstoff wurde in eine Quarzröhre überführt und in einem je zur Hälfte aus Luft und Stickstoff bestehenden Gasstrom rasch auf 500°C erhitzt. Das Erhitzen ~~wurde~~ auf 500°C wurde 3 h lang bei 100 % Luftstrom fortgesetzt, um die Oxidation des Komplexes zu vollenden; sodann wurde das System gründlich mit Stickstoff gespült. Der Stickstoff wurde durch einen bei 500°C eingeleitete und über 3 h hinweg bei dieser Temperatur gehaltenen Strom von 100 %igem Wasserstoff ersetzt. Der Katalysator wurde unter Wasserstoff auf 80°C gekühlt; sodann wurde er unter Stickstoffspülung auf Zimmertemperatur gekühlt.

TABELLE B

<u>Kennzeichnung</u>	<u>Katalysator-Vorläufer</u>
Katalysator LI	Fe Azetonyl-Azetonat
Katalysator LII	Pd Azetonyl-Azetonat
Katalysator LIII	Pt Azetonyl-Azetonat
Katalysator LIV	Rh(CO) ₂ AcAc, Fe Azetonyl-A

Die Katalysatoren LV bis LVII wurden folgendermaßen im Labor hergestellt:

Die in der nachfolgenden Tabelle C aufgeführten Katalysator-Vorläufer wurden auf einer Heizplatte in einem Minimum an heißem Wasser aufgelöst. Der Trägerstoff wurde unter innigem Vermischen zugesetzt, und der größte Teil des überschüssigen Wassers wurde durch wiederholtes Verrühren und Erhitzen abgedampft. Der feuchte Trägerstoff wurde in einen stickstoffdurchspülten Trockenschrank überführt und stufenweise getrocknet. Das Trocknen erfolgte über 2 h hinweg bei 110°C sowie über weitere 2 h hinweg bei 150°C. Das Material wurde in einer Porzellanschale durch dreistündiges Erhitzen von 25°C auf 500°C kalz-

niert. Nach zusätzlichem zweistündigem Verweilen bei 500°C wurde der Katalysator entnommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der kalzinierte Katalysator wurde in einer Quarzröhre durch Erhitzen auf 400°C bei einer Rate von 100°C pro Stunde unter 100 %igem Wasserstoff reduziert. Nach einer weiteren Stunde bei 400°C wurde der Katalysator in Wasserstoff auf 80°C gekühlt. Das abschließende Kühlen auf Zimmertemperatur erfolgte unter Stickstoff.

TABELLE C

<u>Katalysator-Kennzeichnung</u>	<u>Katalysator-Vorläufer</u>
Katalysator LV	Ammoniumparamolybdat
Katalysator LVI	Tantaloxalat
Katalysator LVII	Ammoniumparawolframat

Der Katalysator LVIII wurde folgendermaßen im Labor hergestellt: Ein Gemisch aus 2,88 g (0,02 Mol) MoO_3 , 1,591 g (0,02 Mol) CuO sowie 0,480 g (0,0048 Mol) KNO_3 wurde durch Vermahlen auf bis zu 200er Maschenzahl vermischt. Die Mischung wurde in einem Quarzschiffchen unter Luftzutritt bei 800°C 32 h lang unter Einsatz eines Muffelofens gebrannt. Das verflüssigte Produkt wurde auf Zimmertemperatur gekühlt, der daraus hervorgehende Feststoff wurde mittels Reibschale und Pistill auf bis zu 200er Maschenzahl vermahlen.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE 1 BIS 79

Die Ausführungsbeispiele 1 bis 79 wurden chargenweise in einem 300-ml-Autoklavreaktor aus rostfreiem Stahl, welcher mit einem magnetischen Rührwerk ausgestattet war, nach folgender Vorgehensweise realisiert. Vor jedem Ausführungsbeispiel wurde der Magnetrührer ausgebaut und zwecks Beseitigung von übriggebliebenem Katalysatorpulver in allen seinen Teilen gründlich gewaschen. Sämtliche Teile und Innereien des Reaktors wurden in ähnlicher Weise gereinigt, mit Azeton gespült und getrocknet. Sodann

243671 0 - 33 -
37

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

wurde der Reaktor mit einer Mischung aus 50 g Diethylenglykol und 1 g feinpulverisiertem Katalysator je nach Ausführungsbeispiel gemäß Tabelle I (siehe weiter unten) beschickt. (In den Ausführungsbeispielen 18, 40, 47, 58 und 77 wurde der Reaktor lediglich mit 25 g Diethylenglykol beschickt, und in den Ausführungsbeispielen 4, 15, 16, 19, 20, 21, 41, 46, 67, 72 und 73 erfolgte eine Beschickung mit 100 g Diethylenglykol. Die Katalysatorladung betrug im Ausführungsbeispiel 77 lediglich 0,5 g). Der Reaktor wurde nunmehr verschlossen, zweimal mit molekularem Wasserstoff bei 35 at (500 psig) gespült sowie nach einer Druckprüfung mit einer Anfangsmenge von molekularem Wasserstoff beschickt. Die Anfangsdrücke des molekularen Wasserstoffes sind für jedes Ausführungsbeispiel in Tabelle I angegeben. Der Magnetrührer wurde in Gang gesetzt und auf 1 000 U/min eingestellt; das Reaktionssystem wurde sodann auf jene Temperatur erhitzt, wie sie in Tabelle I für jedes Ausführungsbeispiel angegeben ist. Nach einer sechsstündigen Reaktionsperiode wurde der Partner abgekühlt, das Verrühren wurde unterbrochen, und der Druck wurde langsam abgelassen. (Die Reaktionszeitspanne betrug im Ausführungsbeispiel 77 nur zwei Stunden, in den Ausführungsbeispielen 8, 10, 12 und 29 betrug sie nur vier Stunden sowie zwanzig Stunden im Ausführungsbeispiel 75). Während des Entgasungsschrittes wurde eine Produktgasprobe für die gaschromatografische Analyse entnommen. Der verbleibende Flüssiginhalt des Reaktors wurde sodann entnommen, gewogen und gaschromatografisch analysiert. Die Leistung der in den Ausführungsbeispielen 1 bis 79 geprüften Katalysatoren ist in Tabelle I angegeben.

243671 0 - ³⁴/₃₈ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

TABELLE I: POLYALKYLENGLYKOL-HYDROGENOLYSE (CHARGENVERFAHREN)

Produktdaten

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL	1	2	3	4	5
Katalysatorkennzeichnung	I	II	III	III	III
Temperatur, °C	250	250	250	250	250
Anfangsdruck (H ₂), psig	2000	2000	600	1000	2000
at	140,6	140,6	42	70,3	140,6

Reaktionsrate (Mol/kg/h)
hinsichtlich:

Ethylenglykol	3,43	3,41	3,90	1,97	6,50
Ethanol	4,15	4,34	4,75	2,51	8,48
Ethan	0,186	0,110	0,326	ND	0,80
Monoethylenglykol- Monomethylether	ND	ND	ND	0,04	ND
Monoethylenglykol- Monoethylether	0,081	ND	0,032	0,05	0,076
Methanol	0,321	ND	0,199	0,08	0,303
Dioxan	0,096	ND	0,155	0,05	0,103
2-Oxodioxan	ND	ND	0,06	ND	ND
1,2-Butandiol ^(a)	ND	ND	0,089	0,171	0,076
Andere Stoffe ^(b)	0,06	ND	0,017	ND	0,024

Selektivität (Molprozent)

Ethylenglykol	83	87	81	77	79
Ethylenglykol & Ethanol	91	99	89	88	91

243671 0 - ~~34a~~ -
39

14.4.1983
AP C 07 c/243 671
61 461/12

Tabelle I (Fortsetzung)

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL	6	7	8	9
Katalysatorkennzeichnung	IV	IV	IV	IV
Temperatur, °C	250	280	250	250
Anfangsdruck (H ₂), psig	250	500	500	1000
Reaktionsrate (Mol/kg/h) hinsichtlich:	17,5	35	35	70,3
Ethylenglykol	3,72	4,83	6,59	4,88
Ethanol	4,69	6,27	7,66	7,01
Ethan	0,158	0,204	0,150	0,212
Monoethylenglykol- Monomethylether	0,15	1,07	0,242	0,187
Monoethylenglykol- Monoethylether	0,016	0,080	0,069	0,082
Methanol	0,193	0,761	0,279	0,234
Dioxan	0,656	1,42	0,238	0,091
2-Oxodioxan	1,06	0,785	0,233	0,060
1,2-Butandiol ^(a)	0,175	0,247	0,193	0,068
Andere Stoffe ^(b)	0,411	0,306	0,088	0,306
Selektivität (Molprozent)				
Ethylenglykol	56	51	80	72
Ethylenglykol & Ethanol	63	59	87	88

243671 0

- 348 -
40

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Ausführungsbeispiel	10	11	12	13
Katalysatorkennzeichnung	IV	IV	IV	V
Temperatur, °C	250	250	250	250
Anfangsdruck (H ₂), psig	1000	2000	2000	250
	70,3	140,6	140,6	17,5
Reaktionsrate (Mol/kg/h) hinsichtlich:				
Ethylenglykol	7,22	11,89	10,48	2,15
Ethanol	8,60	26,05	18,70	3,35
Ethan	0,186	1,19	0,326	0,030
Monoethylenglykol- Monomethylether	0,156	0,551	0,597	0,131
Monoethylenglykol- Monomethylether	0,082	0,484	0,316	ND
Methanol	0,267	1,82	2,84	0,083
Dioxan	0,104	0,345	0,531	0,236
2-Oxodioxan	0,045	0,057	0,092	0,581
1,2-Butandiol ^(a)	0,158	0,697	0,503	ND
Andere Stoffe ^(b)	0,093	1,71	0,705	0,072
Selektivität (Molprozent)				
Ethylenglykol	84	52	60	57
Ethylenglykol & Ethanol	93	83	84	73

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether, 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

243671 0

- 38 -
41

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

TABELLE I (Fortsetzung): POLYALKYLENGLYKOL-HYDROGENOLYSE
(CHARGENVERFAHREN) - PRODUKTDATEN

Ausführungsbeispiel	14	15	16	17
Katalysatorkennzeichnung	V	VI	VI	VI
Temperatur, °C	250	250	250	250
Anfangsdruck (H ₂), psig	1000	500	1000	2000
at	70,3	35	35	140,6
Reaktionsrate (Mol/kg/h) hinsichtlich:				
Ethylenglykol	2,38	1,37	1,62	3,18
Ethanol	8,21	1,23	1,81	3,18
Ethan	0,029	0,031	0,051	0,065
Monoethylenglykol- Monomethylether	0,066	ND	0,10	ND
Monoethylenglykol- Monoethylether	0,011	ND	0,03	ND
Methanol	0,078	0,060	0,106	0,15
Dioxan	0,047	0,13	0,05	0,13
2-Oxodioxan	0,078	0,781	0,251	ND
1,2-Butandiol ^(a)	ND	0,133	0,132	0,074
Andere Stoffe ^(b)	0,089	0,136	0,308	0,039
Selektivität (Molprozent)				
Ethylenglykol	42	57	63	93
Ethylenglykol & Ethanol	95	54	66	93

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether, 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

243671 0

- 42 -

18	19	20	21	22	23	24	25	26
VI	VI	VI	VI	VI	VII	VIII	VIII	IX
265	275	275	275	250	250	250	250	250
2000	500	1000	2000	250	1000	1000	250	2000
140,6	35	35	70,3	17,5	70,3	70,3	17,5	140,6
2,57	4,25	5,17	7,86	2,10	2,63	5,61	0,577	8,28
2,79	2,29	4,38	7,86	0,99	2,65	6,53	0,777	9,24
0,52	0,07	0,071	0,124	0,021	0,092	0,097	0,003	0,200
ND	0,05	0,04	0,06	0,007	0,018	0,039	ND	0,078
0,04	0,02	0,02	0,04	ND	0,020	0,057	ND	0,053
4,35	0,75	0,554	0,597	0,165	0,639	0,143	0,016	0,214
0,11	1,02	0,40	0,15	0,50	0,078	0,067	0,080	ND
0,032	1,54	0,52	0,083	0,767	0,019	0,023	0,318	ND
0,148	1,19	0,88	0,72	0,106	0,021	0,020	ND	0,086
0,208	1,13	0,977	0,996	0,370	0,082	ND	0,064	0,021
74	52	68	79	63	90	89	51	91
77	40	63	79	47	90	97	59	96

243671 0

- 36 -
43

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

TABELLE I (Fortsetzung):

Ausführungsbeispiel	27	28	29	30	31	32
Katalysatorkennzeichn.	X	XI	XII	XIII	XIII	XIV
Temperatur, °C	250	250	250	250	250	250
Anfangsdruck (H ₂), psig	1000	1000	2000	1000	250	250
at	70,3	70,3	140,6	140,6	17,5	17,5
Reaktionsrate (Mol/kg/h) hinsichtlich:						
Ethylenglykol	2,45	1,81	2,70	3,13	1,82	1,91
Ethanol	3,37	2,52	2,13	4,29	2,52	2,12
Ethan	0,047	0,60	0,239	0,157	0,068	0,06
Monoethylenglykol-Monomethylether	0,125	0,453	0,108	0,142	0,059	0,02
Monoethylenglykol-Monoethylether	0,027	0,156	0,187	0,062	ND	ND
Methanol	0,249	0,40	0,161	0,190	0,154	0,06
Dioxan	0,165	ND	0,139	0,076	0,499	0,53
2-Oxodioxan	ND	0,035	ND	0,083	1,14	1,44
1,2-Butandiol ^(a)	0,033	ND	0,073	ND	ND	ND
Andere Stoffe ^(b)	0,183	0,166	0,249	ND	0,259	0,22
Selektivität (Molproz.)						
Ethylenglykol	71	55	84	75	43	45
Ethylenglykol & Ethanol	85	66	75	89	52	47

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylenether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether, 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

243671 0

-44-

33	34	35	36	37	38	39
XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XVIII	XXI
250	250	250	250	250	250	250
1000	1000	1000	250	1000	250	2000
35	70,3	70,3	17,5	70,3	17,5	140,6
3,77	1,43	2,82	2,37	1,63	2,32	1,34
4,46	1,61	3,25	3,14	1,47	1,41	1,25
0,091	0,593	0,886	0,056	0,079	0,027	0,019
0,041	ND	0,049	0,019	0,07	0,009	0,04
0,034	ND	ND	0,003	ND	ND	0,06
0,110	0,440	0,085	0,051	0,145	0,163	0,22
0,310	ND	ND	0,168	ND	0,727	0,003
0,081	ND	ND	0,443	0,034	1,27	ND
ND	ND	ND	ND	ND	0,205	ND
ND	0,099	ND	0,270	0,065	0,405	0,017
81	75	80	64	93	52	94
89	79	86	75	88	41	91

243671 0 - 37 -
45

14.4.1983
APC 07 c/243 671
61 461/12

TABELLE I (Fortsetzung):

Ausführungsbeispiel	40	41	42	43	44	45
Katalysatorkennzeichn.	XIX	LVIII	XX	XXII	XXIV	XXIV
Temperatur, °C	250	250	250	250	250	250
Anfangsdruck (H ₂), psig	1000	1000	2000	2000	2000	1000
at	70,3	70,3	140,6	140,6	140,6	70,3
Reaktionsrate (Mol/kg/h)						
hinsichtlich:						
Ethylenglykol	0,23	2,81	1,47	0,31	1,82	0,567
Ethanol	0,23	1,87	1,50	0,27	1,71	0,77
Ethan	0,133	1,72	0,019	0,006	0,024	0,013
Monoethylenglykol-Monomethylether	ND	ND	0,06	ND	ND	ND
Monoethylenglykol-Monoethylether	0,17	0,854	0,061	0,023	0,020	ND
Methanol	ND	0,27	0,22	0,28	0,14	0,066
Dioxan	0,06	0,14	ND	ND	0,066	0,095
2-Oxodioxan	ND	ND	ND	ND	0,032	0,077
1,2-Butandiol ^(a)	ND	ND	ND	0,048	0,079	ND
Andere Stoffe ^(b)	ND	0,043	ND	0,509	0,071	ND
Selektivität (Molproz.)						
Ethylenglykol	44	66	92	36	89	67
Ethylenglykol & Ethanol	44	55	93	33	86	79

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether, 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

243671 0

- 46. -

46	47	48	49	50	51	52
XXV	XXVI	XXXVIII	XXVII	XXVIII	XXIX	LI
250	250	250	250	250	250	250
1000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
70,3	140,6	140,6	140,6	140,6	140,6	140,6
1,61	2,72	6,14	3,63	6,69	1,98	0,45
1,01	2,81	7,51	5,50	5,97	1,82	0,60
0,341	0,15	1,89	0,274	0,605	0,046	0,023
0,63	1,34	1,85	1,34	0,57	0,19	0,016
0,34	0,446	3,36	0,628	2,02	0,33	0,037
0,12	0,47	0,93	ND	4,60	1,57	ND
0,41	ND	ND	0,13	7,46	2,71	ND
0,135	0,023	ND	0,06	ND	0,043	0,021
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,055
0,082	ND	0,036	0,64	2,19	0,241	0,242
52	59	47	49	35	36	50
43	59	52	62	34	35	58

243671 0 - 38 -
47

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

TABELLE I (Fortsetzung):

Ausführungsbeispiel	53	54	55	56	57	58
Katalysatorkennzeichn. XXX	XXXI	XXXII	LV	XXXIX	XXXIII	
Temperatur, °C	250	250	250	250	250	250
Anfangsdruck (H ₂),						
psig	2000	2000	2000	2000	2000	1000
at	140,6	140,6	140,6	140,6	140,6	70,3
Reaktionsrate (Mol/kg/h) hinsichtlich:						
Ethylenglykol	1,82	2,11	2,08	3,81	11,62	0,18
Ethanol	2,37	2,46	1,68	3,51	13,71	0,10
Ethan	0,129	0,10	0,34	0,11	0,204	0,063
Monoethylenglykol- Monomethylether	0,27	0,29	0,24	0,673	3,83	0,41
Monoethylenglykol- Monoethylether	0,61	0,71	0,70	0,172	0,344	0,09
Methanol	1,94	1,78	1,30	0,298	1,23	0,07
Dioxan	2,79	2,10	1,15	0,798	0,791	0,02
2-Oxodioxan	0,010	0,018	0,05	0,028	0,007	ND
1,2-Butandiol ^(a)	ND	ND	ND	0,041	ND	ND
Andere Stoffe ^(b)	0,377	0,28	0,157	0,914	0,093	0,072
Selektivität (Molprozent)						
Ethylenglykol	29	37	48	60	65	24
Ethylenglykol & Ethanol	34	40	43	58	71	18

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether, 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

243671 0

- 48 -

59	60	61	62	63	64	65	66
LII	XL	XLI	XLII	XLIII	XLIV	XLV	XLVI
250	250	250	250	250	250	250	250
2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
140,6	140,6	140,6	140,6	140,6	140,6	140,6	140,6
1,43	2,20	1,31	1,10	0,99	1,22	1,71	10,54
0,98	1,96	1,34	0,93	1,12	1,39	1,92	25,27
0,023	0,072	0,017	0,031	0,021	0,055	0,017	2,67
0,02	0,415	0,671	0,382	0,448	0,334	0,539	0,316
0,143	0,210	0,188	0,161	0,122	0,165	0,174	3,39
0,462	0,297	0,61	0,327	0,342	0,259	0,521	1,25
0,043	0,049	ND	0,108	ND	0,114	0,038	0,098
ND	0,01	0,079	ND	0,086	ND	0,007	0,027
ND	0,014	ND	0,043	ND	0,278	ND	0,015
0,33	1,13	0,012	0,230	0,033	0,346	0,248	0,166
80	56	57	56	56	47	60	45
66	53	58	52	60	51	64	77

243671 0 - 38 -
49

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

TABELLE I (Fortsetzung):

Ausführungsbeispiel	67	68	69	70	71
Katalysatorkennzeichn.	XXXIV	XXXV	LIII	XLVII	XXXVI
Temperatur, °C	250	250	250	250	250
Anfangsdruck (H ₂), psig	1000	2000	2000	2000	2000
at	70,3	140,6	140,6	140,6	140,6
Reaktionsrate (Mol/ hinsichtlich: kg/h)					
Ethylenglykol	0,88	1,56	5,97	3,04	3,52
Ethanol	0,32	0,66	4,33	2,71	4,76
Ethan	0,10	0,279	0,401	0,268	4,44
Monoethylenglykol- Monomethylether	0,09	ND	0,167	0,114	0,172
Monoethylenglykol- Monoethylether	0,29	0,081	2,82	0,479	2,20
Methanol	0,07	ND	0,256	0,223	0,66
Dioxan	3,31	1,33	0,064	ND	0,105
2-Oxodioxan	ND	0,013	ND	0,022	0,019
1,2-Butandiol ^(a)	ND	0,968	ND	0,018	ND
Andere Stoffe ^(b)	0,091	0,086	0,143	0,401	0,197
Selektivität (Mol- prozent)					
Ethylenglykol	20	42	70	75	39
Ethylenglykol & Ethanol	14	30	60	71	46

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether, 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

243671 0

- 50 -

72	73	74	75	76	77	78	79
XXXVI	XLIX	XLIX	LIV	L	XXXVII	LVI	LVII
250	250	250	250	250	250	250	250
1000	1000	2000	2000	2000	1000	2000	2000
70,3	70,3	140,6	140,6	140,6	70,3	140,6	140,6
0,36	3,13	9,86	1,18	13,22	33,4	0,714	1,17
0,19	0,66	5,54	1,54	11,48	2,01	0,96	0,86
0,095	1,66	11,82	0,045	5,75	5,98	0,111	0,008
0,12	1,57	8,70	1,47	0,791	47,1	0,081	0,18
0,04	0,98	4,82	0,29	2,42	2,53	0,111	0,076
0,14	0,34	1,94	1,23	0,745	5,19	0,305	0,653
0,61	4,19	2,15	0,036	0,136	0,16	0,062	0,041
0,182	0,03	ND	ND	ND	0,255	0,04	ND
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	ND	0,398	0,01	0,181	0,111	0,493	0,079
28	33	33	37	70	47	43	84
22	20	26	43	66	25	50	73

243671 0 - ⁴⁰/₅₁ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Die Ausführungsbeispiele 1 bis 39 veranschaulichen die Gesamtwirksamkeit im Handel erhältlicher Kupferchromit-Katalysatoren als Hydrierungskatalysatoren der vorliegenden Erfindung. Kupferchromit ist der am meisten bevorzugte Hydrierungskatalysator im erfindungsgemäßen Hydrogenolyseverfahren. Wird Kupferchromit als Hydrierungskatalysator eingesetzt, dann können die Selektivitäten von Monoethylenglykol und Ethanol jeweils 95 Molprozent erreichen (siehe Ausführungsbeispiele 17, 23, 26 und 39). Ausführungsbeispiel 10 zeigt, daß die kombinierte Rate der Bildung von Monoethylenglykol und Ethanol aus Diethylenglykol mehr als 15 Mol/kg Kat./h oder 1120 kg/m³/h (70 lbs./Kubikfuß/h) betrug. Diese Rate ist hoch genug, um als industriell wünschenswert gelten zu können. Kupferchromit hat den weiteren Vorteil, relativ billig zu sein und im Handel von einer Reihe von Herstellern in einer Vielzahl von Formulierungen angeboten zu werden.

Die Ausführungsbeispiele 15, 16 und 17 veranschaulichen die Wirkung von Druck auf die Hydrogenolyse-Reaktion bei Einsatz des gleichen Hydrierungskatalysators, d. h. Kupferchromit (Katalysator VI), wie auch bei Einhaltung der gleichen Temperatur. Wie aus Ausführungsbeispiel 17 hervorgeht, ist ein Druck von etwa 140,6 at (2 000 psig) zur Erzielung einer insgesamt wünschenswerten Leistung zu bevorzugen. Es sei vermerkt, daß niedrigere Drücke dazu neigen, die Produktionsrate zu verringern und die Selektivität von Ethanol zu reduzieren (siehe auch Ausführungsbeispiele 19, 20 und 21). Der bevorzugteste Druck für die Produktion von Monoethylenglykol und Ethanol reicht von etwa 70,3 at (1 000 psig) bis zu etwa 210,9 at (3 000 psig).

Die Ausführungsbeispiele 17, 18 und 21 veranschaulichen die Wirkung der Temperatur auf die Hydrogenolyse-Reaktion bei ansonsten gleichem Hydrierungskatalysator, d. h. Kupferchromit

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

(Katalysator VI), und gleichem Druck. Wie aus Ausführungsbeispiel 17 hervorgeht, ist zur Erreichung einer wünschenswerten Gesamtleistung eine Temperatur von etwa 250 °C zu bevorzugen. Die am meisten bevorzugte Temperatur zur Erzeugung von Monoethylenglykol und Ethanol reicht von etwa 225 °C bis zu etwa 265 °C.

Die Ausführungsbeispiele 40 bis 79 illustrieren die Wirksamkeit anderer Hydrierungskatalysatoren bei Verwendung im Hydrogenolyse-Verfahren der vorliegenden Erfindung.

Sowohl hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit als auch hinsichtlich der Selektivität wurden bei einigen Katalysatoren beträchtliche beschleunigende Wirkungen von Calcium- und Molybdän-Additiven beobachtet. Bei einem Vergleich der Ausführungsbeispiele 74 und 76 zeigt sich eine ausgeprägte Steigerung der Rate der Bildung von Monoethylenglykol und Ethanol durch Zusetzen von 2 Masseprozent Calcium (als Oxid) zu einem 2,5-Masseprozent-Rhodiumkatalysator. Des weiteren wird aus einem Vergleich der Ausführungsbeispiele 74 und 76 ersichtlich, daß die Selektivität der Monoethylenglykol-Ethanol-Produktion von etwa 26 Molprozent auf etwa 66 Molprozent angestiegen ist. Ein Vergleich der Ausführungsbeispiele 60 und 66 zeigt, daß das Zusetzen von 2 Masseprozent Molybdän zu einem 5-Masseprozent-Palladiumkatalysator dazu diene, die Rate der Bildung von Monoethylenglykol und Ethanol um nahezu das Zehnfache zu beschleunigen. Diese Steigerung der Rate war von einer Steigerung der Monoethylenglykol-Ethanol-Selektivität von etwa 53 Molprozent auf etwa 77 Molprozent begleitet.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE 80 BIS 110

Die Ausführungsbeispiele 80 bis 110 wurden unter Durchlaufbedingungen in einem 6,4 x 406 mm (3/4 x 16 Zoll) Außendurch-

243671 0

- ~~41a~~ -
53

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

messer-Röhrenreaktor aus rostfreiem Stahl (35 ml Volumen),
der mit einem 1,5 mm Durchmesser-Temperaturmeßfühler mit Um-
hüllung aus rostfreiem Stahl in koaxialer Anbringung ausge-
rüstet war, nach folgender Vorgehensweise durchgeführt:

Eine 10-g-Eintragmasse

Katalysator, wie er für jedes Ausführungsbeispiel in der nachfolgenden Tabelle II gekennzeichnet wird, wurde in einem gleichen Volumen Glaswendeln dispergiert und in den Röhrenreaktor aus rostfreiem Stahl eingebracht, wobei jeweils ein Bett aus Glaswendeln den Raum über und unter dem eingelegten Katalysator einnahm. Der Katalysator wurde sodann durch Erhitzen auf 150°C unter fließendem Stickstoff in dem Röhrenreaktor aus rostfreiem Stahl reduziert. Sodann wurde molekularer Wasserstoff eingeleitet und auf eine Konzentration von etwa 10 Volumenprozent eingestellt. Die Temperatur wie auch die Konzentration an molekularem Wasserstoff wurden dann stufenweise über eine 48-stündige Periode hinweg gesteigert, bis die Temperatur 265°C und die reduzierende Atmosphäre eine Konzentration von 100 Volumenprozent molekularen Wasserstoffs erreicht hatte. Nach der Reduktion wurden die Temperatur und die Fließgeschwindigkeit des molekularen Wasserstoffes auf ihre jeweils erwünschten Grade eingestellt. In einem mit Glaswendeln gefüllten Vorwärmer gleicher Abmessung wie der Röhrenreaktor aus rostfreiem Stahl wurden Diethylenglykol und molekularer Wasserstoff bei 275°C vorgemischt. Die Reaktionsteilnehmer wurden nun abwärts über das Katalysatorbett geleitet, wobei die in Tabelle II aufgeführten Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck, Gas- und Flüssig-Fließgeschwindigkeit (GHSV und LHSV) eingestellt wurden. Die Produkte wurden kondensiert und unter Reaktordruck gesammelt. Die Flüssigprodukte wie auch die unkondensierten Gase wurden in Abständen einer Probenahme unterzogen und gaschromatografisch analysiert. Nicht umgewandelter molekularer Wasserstoff wurde nicht wieder eingesetzt. Die Leistung der in den Ausführungsbeispielen 80 bis 110 geprüften Katalysatoren ist in Tabelle II dargestellt.

243671 0

- $\frac{43}{55}$ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

TABELLE II: POLYALKYLENGLYKOL-HYDROGENOLYSE
 (DURCHLAUFVERFAHREN)-PRODUKTDATEN

Ausführungsbeispiel	80	81	82	83	84
Katalysatorerkennzeichn.	VI	VI	VI	VI	VI
Temperatur, °C	250	250	250	250	265
Druck (H ₂), psig	500	1000	2000	3000	1000
at	35	70,3	140,6	210,9	70,3
GHSV (H ₂), h ⁻¹	23000	23000	44000	26000	24000
LHSV (DEG), h ⁻¹	1,2	1,2	1,1	1,1	1,2
Reaktionsraten (Mol/kg)h) hinsichtlich:					
Ethylenglykol	1,46	1,97	2,67	2,31	2,30
Ethanol	1,86	2,71	3,81	3,66	3,58
Ethan	0,031	0,032	0,034	0,040	0,048
Monoethylenglykol- Monomethylether	0,016	0,009	0,005	0,006	0,015
Monoethylenglykol- Monoethylether	0,002	0,002	0,002	0,003	0,005
Methanol	0,055	0,051	0,046	0,061	0,110
Dioxan	ND	ND	ND	ND	ND
2-Oxodioxan	0,055	0,012	0,002	ND	0,014
1,2-Butandiol ^(a)	0,057	0,066	0,078	0,123	0,151
Andere Stoffe ^(b)	0,086	0,086	0,091	0,160	0,216
Selektivität (Molpro- zent)					
Ethylenglykol	78	78	79	70	69
Ethylenglykol & Ethanol	89	92	96	91	88

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether, 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

243671 0

- 56 -

85	86	87	88	89	90	91	92
VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	V
225	225	225	250	250	265	250	250
1000	1000	1000	1000	1000	1000	250	1000
70,3	70,3	70,3	70,3	70,3	70,3	17,5	70,3
22000	23000	20000	24000	24000	23000	22000	23000
4,1	2,0	1,1	4,1	1,1	1,1	1,2	1,2
1,92	1,90	1,63	5,11	3,07	3,73	1,40	1,52
1,94	2,06	1,86	6,08	4,29	5,97	1,54	2,07
0,014	0,014	0,012	0,052	0,037	0,055	0,032	0,110
ND	0,001	ND	0,005	0,007	0,011	0,042	0,018
ND	ND	0,001	0,005	0,004	0,006	0,015	0,015
0,036	0,022	0,405	0,127	0,091	0,196	0,084	0,117
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,023	0,013
0,017	0,007	0,007	0,043	0,007	0,006	0,207	0,009
0,006	0,023	0,030	0,177	0,130	0,273	0,132	0,110
0,015	0,046	0,004	0,215	0,157	0,328	0,218	0,108
97	94	89	85	77	68	67	73
98	98	95	93	92	89	70	86

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

TABELLE II (Fortsetzung):

Ausführungsbeispiel	93	94	95	96	97
Katalysatorkennzeichn.	V	VII	VII	VII	VII
Temperatur, °C	265	250	250	250	250
Druck (H ₂), psig	1000	250	1000	1000	2000
at	70,3	17,5	70,3	70,3	140,6
GHSV (H ₂), h ⁻¹	24000	23000	22000	23000	21000
LHSV (DEG), h ⁻¹	1,1	1,1	1,1	0,4	1,1
Reaktionsraten (Mol/kg/h) hinsichtlich:					
Ethylenglykol	2,27	1,12	1,75	1,40	2,49
Ethanol	3,74	1,57	2,57	2,07	3,34
Ethan	0,208	0,036	0,029	0,027	0,035
Monoethylenglykol- Monomethylether	0,053	0,011	0,006	0,004	0,003
Monoethylenglykol Monoethylether	0,033	0,006	0,005	0,003	0,003
Methanol	0,192	0,071	0,058	0,039	0,069
Dioxan	0,023	ND	ND	ND	0,007
2-Oxodioxan	0,012	0,228	0,009	0,007	0,002
1,2-Butandiol ^(a)	0,158	0,081	0,080	0,054	0,098
Andere Stoffe ^(b)	0,259	0,154	0,120	0,068	0,155
Selektivität (Molprozent)					
Ethylenglykol	63	67	74	75	78
Ethylenglykol & Ethanol	83	75	91	93	92

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether, 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

243671 0 - 58 -

98	99	100	101	102	103	104	105
IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
225	225	250	250	250	250	250	250
1000	1000	1000	1000	1000	2000	2000	1000
70,3	70,3	70,3	70,3	70,3	140,6	140,6	70,3
20000	40000	21000	40000	40000	53000	57000	20000
0,53	0,53	1,1	0,53	1,1	0,53	1,1	1,1
0,56	0,67	1,97	1,53	2,48	1,35	2,30	2,09
0,65	0,79	3,29	2,54	3,51	2,33	3,46	3,16
0,047	ND	0,066	0,043	0,103	0,068	0,073	0,053
0,048	0,062	0,202	0,158	0,151	1,29	0,106	0,313
ND	ND	0,023	0,016	0,013	0,016	0,017	0,011
0,020	0,028	0,129	0,135	0,125	0,111	0,077	0,112
ND	ND	0,025	0,012	0,018	0,014	0,018	0,007
ND	ND	0,007	0,002	0,006	ND	ND	0,012
0,012	0,015	0,127	0,080	0,118	0,050	0,079	0,088
0,010	0,012	0,119	0,093	0,114	0,053	0,059	0,108
84	83	67	63	72	64	73	69
91	90	84	84	88	88	91	83

14.4.1983
AP C 07 c/243 671
61 461/12

TABELLE II (Fortsetzung): POLYALKYLENGLYKOL-HYDROGENOLYSE
(DURCHLAUFVERFAHREN) - PRODUKTDATEN

Ausführungsbeispiel	106	107	108	109	110
Katalysatorkennz.	IV	IV	IV	IV	IV
Temperatur, °C	250	250	250	250	265
Druck (H ₂), psig	2000	2000	2000	3000	3000
at	140,6	140,6	140,6	210,9	210,9
GHSV (H ₂), h ⁻¹	20000	20000	20000	20000	20000
LHSV (DEG), h ⁻¹	1,1	2,0	4,0	2,0	2,0
Reaktionsraten (Mol/kg/h) hinsichtlich:					
Ethylenglykol	2,22	2,47	2,41	1,89	2,65
Ethanol	3,35	3,19	3,02	2,79	4,53
Ethan	0,069	0,059	0,072	0,066	0,102
Monoethylenglykol					
Monomethylether	0,372	0,288	0,252	0,212	0,300
Monoethylenglykol-					
Monomethylether	0,016	0,012	0,010	0,013	0,017
Methanol	0,167	0,138	0,099	0,100	0,191
Dioxan	0,009	0,003	ND	0,009	0,016
2-Oxodioxan	ND	ND	0,009	ND	ND
1,2-Butandiol ^(a)	0,025	0,029	0,035	0,031	0,069
Andere Stoffe ^(b)	0,023	0,043	0,053	0,066	0,091
Selektivität (Molprozent)					
Ethylenglykol	68	75	78	72	65
Ethylenglykol & Ethanol	86	88	88	89	88
Andere Stoffe ^(c)		12	12	11	12
Ethylenglykol/ ^(d) Ethanol		0,78	0,80	0,68	0,59

(a) In diesem Betrag können auch kleine Mengen an 4-Butyrolakton und Diethylenglykol-Monoethylether enthalten sein.

(b) Umfaßt n-Butanol, Azetaldehyd, Diethylether, Dimethylether 2-Methyldioxolan, 2,3-Butandiol, Propylenglykol, Triethylenglykol und unbekannte Stoffe.

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Die Ausführungsbeispiele 80 bis 110 veranschaulichen die Gesamteffektivität der vorliegenden Erfindung bei Anwendung im Durchlaufverfahren. Kupferchromit ist der am meisten bevorzugte Hydrierungskatalysator für die Verwendung im erfindungsgemäßen Durchlaufverfahren. Wird Kupferchromit als der Hydrierungskatalysator in dem Durchlaufverfahren eingesetzt, dann erreichen oder überschreiten die Selektivitäten von Monoethylenglykol und Ethanol 95 Molprozent (siehe Ausführungsbeispiele 85 und 86). Die kombinierte Rate der aus dem Durchlaufverfahren resultierenden Bildung von Monoethylenglykol und Ethanol ist ebenfalls hoch genug, um als industriell wünschenswert zu gelten (siehe Ausführungsbeispiele 88, 89 und 90). Die Ausführungsbeispiele 80 bis 110 illustrieren den breiten Temperatur- und Druckbereich, der beim Durchlaufverfahren zur Anwendung gelangen kann. Zur Gewinnung bevorzugter Monoethylenglykol-Ethanol-Selektivitäten und -Raten sind Temperaturen zwischen etwa 225 °C und etwa 265 °C (siehe Ausführungsbeispiele 85, 90, 98 und 110) sowie Drücke im Bereich von etwa 35 at (500 psig) bis zu etwa 210 at (3000 psig) (siehe Ausführungsbeispiele 80, 83 und 109) am meisten wünschenswert. Auch die stündliche Gas-Raumgeschwindigkeit (GHSV) sowie die stündliche Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeit (LHSV) können bei Anwendung des Durchlaufverfahrens in einem weiten Bereich variiert werden. Zur Gewinnung bevorzugter Monoethylenglykol-Ethanol-Selektivitäten und -Raten sind stündliche Gas-Raumgeschwindigkeiten von etwa 20000 h⁻¹ bis etwa 57000 h⁻¹ (siehe Ausführungsbeispiele 98 und 104) sowie stündliche Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeiten von etwa 0,4 h⁻¹ bis zu etwa 4,1 h⁻¹ (siehe Ausführungsbeispiele 88 und 96) in hohem Maße wünschenswert. Die am meisten bevorzugte GHSV kann von etwa 5000 h⁻¹ bis zu etwa 75000 h⁻¹ reichen, während die am meisten bevorzugte LHSV von etwa 0,25 h⁻¹ bis zu etwa 10 h⁻¹ reichen kann.

243671 0 - 47 -
61

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Spaltung eines Polyalkylenglykols, das mindestens eine Ethergruppe enthält, gekennzeichnet dadurch, daß die Spaltung an einer kovalenten Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Bindung erfolgt durch Erhitzen des Polyalkylenglykols mit molekularem Wasserstoff in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators zur Herstellung mindestens einer der Verbindungen Monoethylenglykol und Ethanol.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Polyalkylenglykol Diäthylenglykol ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrierungskatalysator eine Zusammensetzung ist, die mindestens ein Teil Kupfer, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Iridium, Mangan, Rhenium, Tantal, Vanadium, Niobium oder Zink enthält.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrierungskatalysator eine Zusammensetzung ist, die Kupfer und Chrom enthält.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrierungskatalysator eine Zusammensetzung ist, die Kupfer, Chrom und Barium enthält.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrierungskatalysator eine Zusammensetzung ist, die Kupfer, Chrom und Mangan enthält.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrierungskatalysator eine Zusammensetzung ist, die

243671 0 - ⁴⁸/₆₂ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

Rhodium und Kalzium enthält.

8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrierungskatalysator eine Zusammensetzung ist, die Palladium und Molybdän enthält.
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Polyalkylenglykol und der molekulare Wasserstoff in einem molaren Verhältnis des molekularen Wasserstoffs zum Polyalkylenglykol von ungefähr 1 : 20 bis ungefähr 2000 : 1 vertreten sind.
10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrierungskatalysator mit einer Menge von ungefähr 0,01 Gewichtsprozenten zu ungefähr 50 Gewichtsprozenten vertreten ist, basierend auf dem Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.
11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Polyalkylenglykol eine stündliche Flüssigraumgeschwindigkeit von ungefähr $0,01 \text{ h}^{-1}$ bis ungefähr 100 h^{-1} hat und das molekulare Wasserstoffgas eine stündliche Gasraumgeschwindigkeit von ungefähr 100 h^{-1} bis ungefähr 100.000 h^{-1} hat.
12. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 150°C bis 350°C liegt.
13. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der aus dem molekularen Wasserstoff resultierende anfängliche Druck im Bereich von 35 at bis 280 at (500 psig bis 4000 psig) liegt.

243671 0 - ⁴⁹₆₃ -

14.4.1983

AP C 07 c/243 671

61 461/12

14. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Monoethylenglykol und das Ethanol bei einer Selektivität von mindestens 50 Molarprozent hergestellt werden.