



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **220 838 A1**

4(51) **C 07 C 31/08**
C 07 C 29/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 259 427 4 (22) 17.01.84 (44) 10.04.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Weisbach, Lothar; Herold, Karl-Heinz; Rost, Reinhard; Jakob, Walter; Lorenz, Alfred, Dr. Dipl.-Chem.;
Schlief, Harry, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Hydrierung von Ethanal zu Ethanol**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Ethanal zu Ethanol an einem Nickel-Kupfer-Chrom-Katalysator, der intermittierend mit Alkalihydroxid in Ethanol beaufschlagt wird. Erfindungsgemäß wird während der Hydrierung eine Wasserkonzentration zwischen 0,8 und 3,5 Ma % eingehalten. Über das Ziel hinaus, den Reinheitsgrad des erhaltenen Ethanols zu erhöhen, wird noch eine Verringerung der Alkalimenge, eine Verlängerung der Kontaktstandzeit sowie eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute erzielt.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

Titel der Erfindung

a) Verfahren zur Hydrierung von Ethanal zu Ethanol

b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Ethanal zu Ethanol an Nickel-Kupfer-Chromkatalysatoren auf Kaolin als Träger.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Ethanol durch Hochdruckhydrierung von Ethanal an Nickel-Kupfer-Chromkatalysatoren auf Kaolin als Träger, bei intermittierender Beaufschlagung mit Alkalihydroxid in hoher Reinheit herzustellen (DD - PS 150195). Der Anteil der Verunreinigungen so gewonnenen Ethanols liegt bei etwas weniger als 0,5 %. Für spezielle Einsatzzwecke, wie beispielsweise die Herstellung von Ethylaminen u. a., ist dieser Reinheitsgrad noch nicht ausreichend und es wird eine komplizierte Nachbehandlung mit hohem Energieaufwand notwendig.

d) Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Reinheitsgrad von Ethanol bei der Hydrierung von Ethanal an Nickel-Kupfer-Chromkatalysatoren soweit zu erhöhen, daß die Gebrauchseigenschaften auch für spezielle Einsatzzwecke

ohne oder mit einfacher Nachbehandlung ohne energetisch aufwendige Redestillation ausreichen.

e) Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Hydrierung von Ethanal zu Ethanol zu entwickeln, bei dem das Hydrierungsprodukt weniger als 0,5 % Verunreinigungen enthält und die obigen Anforderungen erfüllt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Hydrierung von Ethanal zu Ethanol in an sich bekannter Weise in einer Hydrierkammer an Nickel-Kupfer-Chromkatalysator auf Kaolin als Träger, die intermittierend mit wäßriges oder wasserfreies Alkalihydroxid in 0,1 bis 0,5%iger Konzentration enthaltendem Ethanol beaufschlagt werden, durchgeführt wird, wobei die Alkalihydroxidmenge 0,05 bis 0,50 mg/m², bezogen auf die wirksame Oberfläche des Kaolins, beträgt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß bei der Hydrierung eine Wasserkonzentration zwischen 0,8 und 3,5 Ma %, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Ma %, im Reaktionsgemisch aufrecht erhalten wird.

Es läßt sich die Wassermenge entweder über den Kopf der Hydrierkammer oder auch in der Weise einführen, daß der Zusatz direkt dem Ethanal-Ethanolgemisch beigegeben wird.

Überraschenderweise erbringt eine Wasserzudosierung außerhalb des Bereiches von 0,8 bis 3,5 Ma % keine Verbesserung im Reinheitsgrad des Ethanolaustrages. Im erfindungsgemäßen Bereich lassen sich dagegen außerdem noch eine Erhöhung der Raumzeitausbeute, eine Verlängerung der Kontaktstandzeit sowie bei der intermittierenden Beaufschlagung des Kontaktes mit Alkalihydroxid eine Verringerung der Alkalimenge auf

die Hälfte des sonst erforderlichen Einsatzes erreichen.

Überraschenderweise erbringt eine Wasserzudosierung im Bereich von 0,8 bis 3,5 Ma % keine Disproportionierung des Ethanals unter Bildung von Essigsäure, wie in der Literatur beschrieben (B. N. Dolgow: Die Katalyse in der organischen Chemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963, S. 381). Ebenso unterbleibt die Bildung von Ether und Ester nahezu vollständig, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Nicht zu erwarten waren außerdem eine Erhöhung der Raumzeitausbeute, die erreicht wurde, und eine Verlängerung der Kontaktstandzeit, da durch den Wasserzusatz eine verstärkte Elution des auf den Kontakt aufgebrachten Alkalis anzunehmen gewesen wäre. Demgegenüber ist sogar noch eine Verringerung der Alkalimenge auf die Hälfte der sonst erforderlichen Einsatzmenge möglich geworden, obwohl Alkaliverluste durch Neutralisation der in Spuren im Ethanal enthaltenen oder sich bildenden Essigsäure eintreten sollten.

f) Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden, wobei Beispiel 1 dem Vergleich mit dem Stand der Technik dient. In Tabelle 1 sind die Mengen an Nebenprodukten gemäß Beispiel 1 bis 3 zusammengestellt.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel nach DD-PS 150195)=P921

Die Hydrierung von Ethanal zu Ethanol wird in einer Hochdruckkammer, die mit 8 m³ eines Nickel-Kupfer-Chromkatalysators auf Kaolin beschickt ist, durchgeführt. Bei Temperaturen zwischen 365 und 375 K wird ein Gemisch von ca. 60 % Ethanal und 40 % Ethanol zusammen mit überschüssigem, vorgeheiztem Wasserstoff

bei einem Druck von 30 MPa dem Kammerkopf aufgegeben. Die bei der Umsetzung freiwerdende Reaktionswärme wird in dem Maße vom Wasserstoff abgeführt, daß in der Kontaktzone eine Temperatur von 430 K nicht überschritten wird. Das am unteren Kammerausgang austretende Ethanol-Wasserstoffgemisch gibt in einem Regenerator Wärme an den im Kreislauf geführten Wasserstoff ab und gelangt über einen nachgeschalteten Kühler in einen Separator, wo die Phasentrennung erfolgt. Aus dem Separator kommt das Ethanol nach einer Restentgasung in Lagertanks und von hier zum Versand. Die stündliche Belastung der Hydrierkammer beträgt maximal 2,5 t, bezogen auf 100%iges Ethanal. Vor dem ersten Ethanal-Durchsatz und dann jeweils im Abstand von 80 bis 130 Stunden erfolgt zur Selektivitätssteuerung des Kontaktes bei einer Temperatur von 345 bis 390 K eine Umwälzung von 5 m³ Ethanol, dem 150 l einer etwa 8%igen wäßrigen Natronlauge zugesetzt werden. Während der Umwälzung des alkalischen Ethanols über den Kontakt, die insgesamt 4 Stunden vorgenommen wird, führt man gleichzeitig Wasserstoff im Kreislauf durch die Kammer.

Das nach vorstehendem Verfahren erhaltene Ethanol zeigt einen Reinheitsgrad mit etwas weniger als 0,5 % Verunreinigungen. Mit der Kontaktfüllung einer 8 m³-Hydrierkammer können 7000 m³ Ethanol erzeugt werden.

Beispiel 2

Ethanal im Gemisch mit Ethanol wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, hydriert, wobei dem Kopf der Hydrierkammer bei einem stündlichen Zugang von 3,0 t, als 100%iges Ethanal gerechnet, 45 l Wasser zugeleitet werden. Das aus der Kammer anfallende Ethanol enthält nicht mehr als 0,4 % Verunreinigungen und ist umfassend direkt einsetzbar zur Weiterverarbeitung. Mit einer Kontakt-

füllung von 8 m^3 können mindestens 9000 m^3 Ethanol des höheren Reinheitsgrades erzeugt werden.

Beispiel 3

Ethanal wird wie im Beispiel 2 beschrieben hydriert, mit der Abweichung, daß bei einem Zulauf von $3,0 \text{ t}$ pro Stunde, als 100%iges Ethanal gerechnet, dem Ethanal-Ethanolgemisch 55 l Wasser über eine Mischstrecke zudosiert werden. Das erzeugte Ethanol enthält $0,15 \%$ Verunreinigungen. Mit 8 m^3 des Kontaktes können 9000 m^3 Ethanol erzeugt werden. Bei der intermittierenden Beaufschlagung des Kontaktes wird nur die Hälfte der bei der Verfahrensweise nach DD-PS 150195 erforderlichen Menge Alkalihydroxid benötigt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.		1	2	3
Acetaldehyd	Ma %	0,09	0,02	0,00
Ether	Ma %	0,08	0,01	0,00
Acetal	Ma %	0,1	0,1	0,1
Ester	Ma %	0,2	0,15	0,05
Summe Nebenprodukte	Ma %	0,47	0,28	0,15

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Hydrierung von Ethanal zu Ethanol in einer Hydrierkammer an einem auf Kaolin aufgetragenen Nickel-Kupfer-Chromkatalysator, der intermittierend mit Ethanol beaufschlagt wird, dem wässriges oder wasserfreies Alkalihydroxid in einer Konzentration von 0,1 bis 0,5 % zugesetzt ist, wobei die Menge 0,05 bis 0,50 mg/m², bezogen auf die wirksame Oberfläche des Kaolins, beträgt, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Hydrierung eine Wasserkonzentration zwischen 0,8 und 3,5 Ma % im Reaktionsgemisch aufrecht erhalten wird.
2. Verfahren nach Pkt. 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Wasserkonzentration im Reaktionsgemisch vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Ma % beträgt.
3. Verfahren nach Pkt. 1-2, gekennzeichnet dadurch, daß die Zudosierung des Wassers über den Kopf der Hydrierkammer erfolgt.
4. Verfahren nach Pkt. 1-2, gekennzeichnet dadurch, daß die Zudosierung des Wassers über das in die Hydrierkammer einzuspritzende Ethanal-Ethanolgemisch vorgenommen wird.