



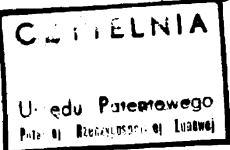
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.07.75 (P. 182433)

Pierwszeństwo: 07.08.74 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.76

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1979



Int. Cl.²
C07C 31/02

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen
(Republika Federalna Niemiec)

Ciągły sposób wytwarzania 2-etyloheksanolu

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania 2-etyloheksanolu z n-butanolu.

Znany jest sposób wytwarzania 2-etyloheksanolu z n-butanalu. Pod działaniem wodorotlenku metalu alkalicznego butanal zamienia się w butyraldol, z którego tworzy się bezpośrednio przez odszczępienie wody 2-etyloheksenal, który następnie uwodornia się do 2-etyloheksanolu.

W sposobie przemysłowym n-butanol wprowadza się do wodnego roztworu ługu sodowego znajdującego się w obiegu. Ilość ługu w obiegu zależy od stężenia ługu i wynosi 3—30-krotnej ilości w stosunku do ilości użytego n-butanolu. Ług zużyty podczas reakcji uzupełnia się przez dodanie świeżego ługu. Kondensacja aldehydu zachodzi w temperaturze 80—140°C i pod ciśnieniem 1—7 atn w ciągu 5—60 sekund. Po oddzieleniu wody, utworzonej w wyniku kondensacji, trzeba uwolnić surowy 2-etyloheksenal od soli metali alkalicznych przez działanie wodą przed poddaniem go uwodornieniu. Surowy produkt zawiera obok 2-etyloheksenalu produkty wyżej wrzące, które powstają w wyniku kondensacji więcej niż 2 cząsteczek n-butanalu. Następujące uwodornienie nienasyconego aldehydu do 2-etyloheksanolu prowadzi się w fazie gazowej. W tym celu surowy produkt ogrzewa się w wyparce do tak wysokiej temperatury, aby 2-etyloheksenal mógł być przeniesiony do reaktora uwodornienia przy użyciu wodoru doprowadzonego do obiegu. Nie można

2

przy tym uniknąć porywania z wyparki wyżej wrzających produktów i soli metali alkalicznych, które przechodzą do włączonego w obieg reaktora uwodornienia i oddziałują w nim szkodliwie na katalizator.

Aby ograniczyć ujemny wpływ na aktywność katalizatora uwodornienia, zwykle odbiera się z cieczy wyczerpanej w wyparce, znajdującej się przed reaktorem uwodornienia, składniki wyżej wrzące łącznie z zawartymi w nich solami metali alkalicznych. W celu uzyskania zawartej w niej 2-etyloheksenalu konieczna jest destylacja odebranej cieczy wyczerpanej w osobnej operacji, ewentualnie z dodatkiem wodorotlenku metalu alkalicznego i następne uwodornienie destylatu. Ta dodatkowa operacja destylacji jest technicznie złożona, ponieważ musi być prowadzona w kolumnach ze stali szlachetnej ze względu na korodujące działanie wsadu. Ponadto wiąże się ona ze stratami cennych produktów, co wpływa ujemnie na ekonomikę sposobu wytwarzania 2-etyloheksanolu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w ciągłym sposobie wytwarzania 2-etyloheksanolu przez kondensację aldolową n-butanalu w temperaturze 80—140°C przy użyciu wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego i następne uwodornienie powstałego w wyniku odszczępienia wody 2-etyloheksenalu w fazie gazowej można uniknąć wymienionych wyżej wad, prowadząc reakcję sposo-

bem według wynalazku, który polega na tym, że 4—8% wagowych pozostałości, uzyskiwanej w procesie uwodornienia w fazie gazowej w wyparce, która znajduje się w obiegu przed reaktorem uwodornienia, zawierającej 40—70% 2-etyloheksanal i ponadto związki organiczne zawierające tlen o temperaturze wrzenia powyżej temperatury wrzenia 2-etyloheksanal, zawraca się do kondensacji aldolowej. Pozostałość doprowadzana z powrotem do kondensacji aldolowej zawiera korzystnie oprócz 2-etyloheksanal, wymienione składniki wyżej wrzące i sole metali alkalicznych.

Wyżej wrzące składniki w kondensacji aldolowej są nieoczekiwane w znacznym stopniu rozszczepione z utworzeniem 2-etyloheksanal, dzięki czemu ich udział spada do około 1/3 w stosunku do ilości, jaka występuje bez doprowadzania z powrotem. Dzięki temu z parami 2-etyloheksanal do reaktora uwodornienia, a tym samym do katalizatora uwodornienia, przechodzą jedynie nieznaczne ilości związków wyżej wrzących. Ilości te są tak nieznaczne, że nie stwierdza się pogorszenia jakości katalizatora.

Należy zaznaczyć, że jeśli chodzi o produkty uboczne to jest to mieszanina o skomplikowanym składzie różnych związków zawierających tlen, których zachowania się w warunkach kondensacji nie można było przewidzieć.

Zwłaszcza nie można było spodziewać się, że jako produkt rozszczepiania powstaje 2-etyloheksanal w reakcji kondensacji n-butyroaldehydu.

Zaletą sposobu według wynalazku jest poprawa wydajności 2-etyloheksanal w kondensacji aldolowej dzięki zmniejszeniu ilości tworzących się produktów wyżej skondensowanych. Ponadto wydajność 2-etyloheksanal wzrasta dzięki temu, że nie potrzeba destylować pozostającej cieczy wyczerpanej w oddzielnej operacji. Należy przy tym dodatkowo zaznaczyć, że ta destylacja, ze względu na silnie korodujące działanie stosowanych substancji, musi być wykonywana w kolumnie ze stali szlachetnej.

Ponadto w nowym sposobie nie jest konieczne dokładne usunięcie soli metali alkalicznych z surowego produktu reakcji aldolowej. Okazało się zupełnie wystarczające poddanie surowego produktu zwykłemu płukaniu wodą, np. w przewodzie do zbiornika zapasowego.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony na podanym przykładzie i porównany ze znanym sposobem postępowania.

Przykład a) Bez doprowadzania z powrotem odebranej cieczy wyczerpanej (znany sposób postępowania):

Do instalacji aldolowania, pracującej w sposób ciągły, wprowadza się do 3%-owego ługu sodowego znajdującego się w obiegu na godzinę, 5,0 t n-butanolu i 75 l 20%-owego ługu sodowego. W temperaturze 120—130°C następuje przereagowanie 98,8% n-butanolu. Surowy 2-etyloheksanal, po oddzieleniu wody reakcyjnej, poddaniu działaniu wody w celu usunięcia przywierających soli sodowych i oddzieleniu wody w wyparce stosuje się w następnej operacji uwodornienia w fazie gazowej.

Produkt ma następujący skład: 95,5% wagowych 2-etyloheksanal, 1,3% wagowych n-butanolu, 1,8% wagowych substancji wyżej wrzących i 1,4% wagowych wody.

Przy pomocy wodoru doprowadzonego do obiegu w temperaturze cieczy wyczerpanej 165°C na głowicy wyparki odbiera się 96,0% wagowych wprowadzonego surowego 2-etyloheksanal i doprowadza do reaktora uwodornienia.

Produkt z głowicy ma następujący skład: 1,3% wagowych n-butanolu, 96,9% wagowych 2-etyloheksanal, 0,4% wagowych substancji wyżej wrzących i 1,4% wagowych wody.

Z cieczy wyczerpanej w wyparce odbiera się 4,0% wagowych, w przeliczeniu na użyty surowy produkt, substancji wyżej wrzących o następującym składzie: 65,0% wagowych 2-etyloheksanal, 35,0% wagowych substancji wyżej wrzących i 25 mg Na/l.

Po przerobieniu cieczy wyczerpanej z wyparki przez destylację całej ilości surowego 2-etyloheksanal i destylacji surowego 2-etyloheksanal ze 100 kg n-butanolu otrzymuje się jedynie 2,5 kg substancji wyżej wrzących.

b) Z doprowadzaniem z powrotem odebranej cieczy wyczerpanej (nowy sposób postępowania):

Reakcję aldolową prowadzi się, jak opisano w punkcie a), jednakże doprowadza się dodatkowo do obiegu ługu wyżej wrzącą pozostałość z wyparki w takiej ilości, która wynosi około 5% wagowych, w przeliczeniu na użytą ilość surowego 2-etyloheksanal w uwodornieniu w fazie gazowej.

Przereagowanie n-butanolu wynosi 98,8%. Po oddzieleniu surowego 2-etyloheksanal od wody reakcyjnej i po uwolnieniu go od przywartych soli sodowych w znacznym stopniu przez podanie działaniu wody i oddzielenie wody, doprowadza się 2-etyloheksanal do uwodornienia w fazie gazowej.

Przy temperaturze cieczy wyczerpanej 165°C na głowicy wyparki uwodornienia w fazie gazowej odbiera się przy pomocy doprowadzonego do obiegu wodoru 95,5% wagowych wprowadzonego surowego 2-etyloheksanal (składa się on z 96,7% wagowych 2-etyloheksanal, 1,3% wagowych n-butanolu, 0,6% wagowych substancji wyżej wrzących, 1,4% wagowych wody, 1,2 mg Na/l) i doprowadza do reaktora uwodornienia; produkt z głowicy ma następujący skład: 1,3% wagowych butanolu, 96,7% wagowych 2-etyloheksanal, 0,6% wagowych substancji wyżej wrzących, 1,4% wagowych wody, < 0,1 m Na/l.

Z cieczy wyczerpanej wyparki odbiera się 4,5% wagowych, w przeliczeniu na użytą ilość surowego produktu, mieszaniny o składzie: 47% wagowych 2-etyloheksanal, 53% wagowych substancji wyżej wrzących, 21 mg Na/l i doprowadza z powrotem do obiegu do reakcji aldolowej.

Po uwodornieniu do surowego 2-etyloheksanal i następnej destylacji alkoholu ze 100 kg m-butanolu tylko 1,1 kg zamienia się w substancje wyżej wrzące, a tym samym otrzymuje się 1,4 kg 2-etyloheksanal więcej, niż w przykładzie a).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ciągłego wytwarzania 2-etyloheksanolu przez kondensację aldolową n-butanalu w temperaturze 80—140°C przy użyciu wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego i następne uwodornienie wytworzonego w wyniku odszczepienia wody 2-etyloheksenalu w fazie gazowej, **znamien-**

ny tym, że 4—8% wagowych pozostałości, uzyskiwanej w procesie uwodornienia w fazie gazowej w wyparce, która znajduje się przed reaktorem uwodornienia i zawierającej 40—70% 2-etyloheksenalu, oraz ponadto związki organiczne zawierające tlen o temperaturze wrzenia powyżej temperatury wrzenia 2-etyloheksenalu, zawraca się do kondensacji aldolowej.