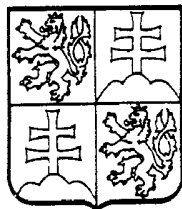


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00727-89.T

(13) A3

(22) 02.02.89

(32) 05.02.88

(31) 88/3803464

(33) DE

(40) 18.11.92

5(51) C 07 C 31/125,
29/14,
29/17,
B 01 J 23/94,
23/26,
23/02

(71) RÜLS AKTIENGESSELLSCHAFT, MARL, DE

(72) Lüken Hans-Gerd dr., Marl, DE
Tanger Uwe dr., Bochum, DE
Droste Wilhelm dr., Marl, DE
Ludwig Gerhard dr., Haltern, DE
Gubisch Dietmar dr., Essen, DE

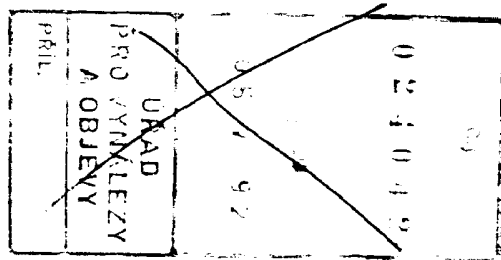
(54) Způsob výroby 2-ethylhexanolu hydrogenací 2-ethylhexenalu v kapalně fázi a katalyzátor pro jeho výrobu

(57) 2-ethylhexenal se hydrogenuje při teplotách 120 až 180 °C a tlacích 10.10⁵ Pa až 100.10⁵ Pa na katalyzátoru na nosiči, který jako aktivní složky obsahuje nikl a měď v koncentracích 15 až 0,3 % hmot., vztaženo na katalyzátor, a jako stabilizátor chrom v koncentracích 0,05 až 3,5 % hmot. a dále složku alkalických kovů v koncentracích 0,01 až 1,6 % hmot., vztaženo na katalyzátor. Složka alkalického kovu je v katalyzátoru obsažena jako dichromátová sůl. Nosičem katalyzátoru je dioxid křemičitý nebo trioxid hlinitý. Aktivní složky jsou rozděleny v nosiči katalyzátoru homogenně nebo pouze v jeho okrajové zóně.

TISK

727-89

-1-



Způsob výroby 2-ethylhexanolu hydrogenací 2-ethylhexenalu v kapalné fázi a katalyzátor pro jeho výrobu

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob výroby 2-ethylhexanolu hydrogenací 2-ethylhexenalu v kapalné fázi a katalyzátor pro jeho výrobu.

Dosavadní stav techniky

2-ethylhexanol se vyrábí jako esterifikační složka například pro výrobu dioktylfthalátu jako změkčovačlo pro PVC ve velkých množstvích hydrogenací 2-ethylhexenalu / následný produkt oxonace /. Hydrogenace se může při tom provádět jak v plynné fázi / DE-AS 11 52 393 / , tak i v kapalné fázi / DE-AS 19 49 296 / , přičemž se v kapalné fázi může dosáhnout všeobecně v důsledku lepšího odvodu tepla vyšších zatížení katalyzátoru . Vedle zatížení katalyzátoru má značný význam čistota produktu, vyjádřeno například bromovým číslem , neboť později vyrobená změkčovačla musí vykazovat dobrou barevnou stálost. Z DE-AS 19 49 296 je známo, že hydrogenace 2-ethylhexenalu v kapalné fázi s cirkulací reakčního produktu při zatíženích katalyzátoru asi 1,8/h vede k produktu s bromovým číslem mezi 3,9 až 0,2 . Katalyzátory, které se při tom používají mají ten nedostatek, že i při odpovídajících zatíženích katalyzátoru během hydrogenace vzniká produkt s postačujícím bromovým číslem, jehož stupeň čistoty se musí zlepšit následující destilací .

Dále je z DE-AS 12 69 605 znám způsob, při kterém se reakce 2-ethylhexenalu provádí v kapalné fázi , při

zvýšených tlacích a zvýšených teplotách na niklových a/ nebo kobaltových katalyzátorech s přísadou mědi a/ nebo chromu a/ nebo manganu. Podstatnou částí katalyzátoru je další přísada pyrokyselin nebo polykyselin ve volné formě a/ nebo ve formě alespoň jedné soli výše uvedených kovů.

Nedostatkem tohoto způsobu a katalyzátorů je nutnost použití velmi vysokých tlaků / s výhodou $200 \cdot 10^5$ Pa až $400 \cdot 10^5$ Pa / a vysokých teplot . Dále jsou zatížení katalyzátorů asi 0,2/h stejně tak jako vysoká bromová čísla produktu asi 0,13 až 0,1 nepříznivá pro hydrogenaci.

Z toho vyplynula úloha najít způsob , při kterém vede hydrogenace při vysokých zatíženích katalyzátoru k obzvláště čistému 2-ethylhexanolu s nízkými bromovými čísly.

Tato úloha byla vyřešena vynálezem.

Podstata vynálezu

S překvapením bylo zjištěno, že hydrogenace 2-ethylhexanolu při vysokých zatíženích katalyzátoru , jakož i při zvýšeném tlaku a zvýšené teplotě poskytuje obzvláště čistý produkt s nízkými bromovými čísly, když se reakce provádí na nosičových katalyzátorech , které jako hlavní složku obsahují měď a nikl a jako stabilizátor chrom, a místo kyselých přísad, jako pyrokyselin nebo polykyselin, alkalickou složkou, která se s výhodou nanáší na katalyzátor , jako dichromát alkalického kovu.

Neočekávaným a podstatným technickým pokrokem vynálezu je to, že přísadou dichromátů alkalických kovů

ke katalyzátoru nedojde k žádnému zpomalení reakční rychlosti, ale spíše ke zlepšení kvality produktu, vyjádřeno bromovým číslem a reakce se může provádět i při srovnatelně nižších tlacích.

Vlastní podstata reakce spočívá v tom, že se reakce provádí při teplotách 120 až 130 °C, s výhodou při 140 až 160 °C, nejvýhodněji pak při 145 až 155 °C a při tlacích $10 \cdot 10^5$ Pa až $100 \cdot 10^5$ Pa, s výhodou při $20 \cdot 10^5$ Pa až $50 \cdot 10^5$ Pa, nejvýhodněji pak při $30 \cdot 10^5$ Pa až $40 \cdot 10^5$ Pa formou hydrogenace. Reakce se provádí na katalyzátoru na nosiči, který jako aktivní složky obsahuje nikl a měď v koncentracích 15 až 0,3 % hmot., vztaženo na katalyzátor, chrom v koncentracích 0,05 až 3,5 % hmot. a složku alkalických kovů v koncentracích 0,01 až 1,6 % hmot., vztaženo opět na katalyzátor. Při způsobu podle vynálezu se obecně dosáhne zatížení katalyzátoru 2 až 7/h a získá se velmi čistý 2-ethylhexanol s bromovými čísly 0,1 až 0,01.

Jak je již výše uvedeno součástí aktivních složek katalyzátoru je měď a nikl v koncentracích 15 až 0,3 % hmot., popřípadě 15 až 0,3 % hmot., vztaženo na katalyzátor. Chrom, přidávaný v množství 0,05 až 3,5 % hmot., popřípadě 0,01 až 1,6 % hmot., s výhodou pak 0,02 až 1,2 % hmot. alkálií ve formě dichromátu alkalických kovů, vztaženo na katalyzátor, a nanášený na katalyzátor zde působí jako aktivátor. Jako dichromát alkalických kovů je vhodný dichromát sodný. Jako nosič katalyzátoru se s výhodou používá dioxid křemičitý SiO_2 jakož i trioxid hlinitý Al_2O_3 .

Aktivní složky katalyzátoru mohou být jak homogenní, tak i rozptýlené ve formě okrajové zóny v nosičích

katalyzátorů.

Katalyzátor se vyrábí impregnační rozprašováním. Jestliže má katalyzátor obsahovat homogenně rozptýlené aktivní složky v nosiči, použije se roztok obsahující aktivní složky ve formě kovových solí, který odpovídá co do množství 0,8 násobnému objemu pórovitosti hmoty nosiče, předložené do dražovacího bubnu. Roztok kovové soli, jejíž obsah kovu odpovídá požadované adsorpci nosiče, se potom nastříká při teplotě místnosti na nosič, přičemž roztok kovové soli vnikne do nosiče a vysytí objem pórů nosiče v souladu s nastříkaným objemem roztoku.

Jestliže se požaduje katalyzátor impregnovaný v okrajové zóně, pak se roztok kovové soli nastříká na předem zahřátý nosič a nosič se během postřiku dále zahřívá. Kovové sole potom vykrystalují například v tloušťce vrstvy závislé na teplotě nosiče. Vhodné teploty jsou například 90 až 100 °C. Před použitím se katalyzátor redukuje vodíkem.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Pro výrobu impregnačního roztoku se 37 g dusičnanu mědi $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 857,2 g roztoku dusičnanu nikelnatého $\text{Ni}/\text{NO}_3/2$ se 14 % niklu, 5,7 g dichromátu sodného $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 1,4 g 65% kyseliny dusičné vnese do vody a rozpustí. Po zfiltrování se po přidavku vody získá 4 336 g roztoku. Vodný roztok kovových solí se při teplotě 98 °C nastříká na 1 899 g SiO_2 -perel nosiče.

Vlhký nosiče s naadsortovanou kovovou solí se usuší při 110 °C a kalcinuje se při 350 °C. Tloušťka okrajové zóny činí 0,24 mm. Katalyzátor obsahuje 0,3 % Cu, 4,5 % Ni, 0,07 % Cr a 0,03 % Na. Redukce 90 g katalyzátoru, který se nachází v isothermním trubkovém reaktoru se provádí při 200 °C vodíkem. Pro uvedení katalyzátoru do rovnovážného stavu se pro kontakt přidává každou hodinu po dobu 48 h 0,5 l 2-ethylhexenalu při teplotě 150 °C a tlaku $40 \cdot 10^5$ Pa. Potom se provádí přenos aktivity katalyzátoru v okruhu. Za tímto účelem se ke katalyzátoru přidává za uvedených podmínek teploty a tlaku v poměru 3 : 1 2-ethylhexanůl a surový 2-ethylhexenal. Průměrné zatížení kapalného materiálu činí $36 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. Po dobu 6 h se sleduje rychlost tvorby 2-ethylhexanolu. Jako LHSV / liquid hourly space velocity / se vypočítá pro konverzi 99,9 % hodnota 2,1 h. Bromové číslo 2-ethylhexanolu činí 0,054.

Příklad 2

Pro výrobu impregnačního roztoku se 137 g dusičnanu niklu, 6 H₂O, 199 g dusičnanu mědi, 3 H₂O, 11,2 g dichromátu sodného, 2 H₂O a 2,8 g 65% kyseliny dusičné rozpustí ve vodě tak, aby vznikl roztok kovové soli o objemu 928 cm³. Roztok se nastříká při teplotě místnosti na 1 744 g trioxidu hlinitého Al₂O₃ ve formě granulátu.

Sušení a kalcinace / při 450 °C / probíhají podle příkladu 1. Kalcinovaný katalyzátor obsahuje aktivní složky homogenně rozptýlené v nosiči. Jako obsahy kovů bylo nalezeno 3 % Cu, 1,3 % Ni, 0,26 % Cr a 0,11 % Na. Z dat testů aktivity podle příkladu 1 se vypočítá LHSV pro konverzi 99,9 % 3,3/h. Bromové číslo 2-ethylhexanolu činilo 0,04.

Příklad 3

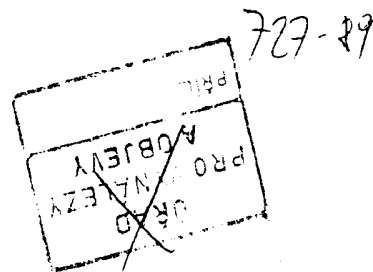
Analogicky jako v příkladu 2 se vyrobí a testuje katalyzátor se 6,5 % Cu, 3,1 % Ni, 0,6 % Cr a 0,24 % Na. Jako LSHV se pro konverzi 99,9 % zjistí 6,8 /h, bromové číslo 2-ethylhexanalu činí 0,018.

Příklad 4

Analogicky jako v příkladu 1 se vyrobí a testuje katalyzátor s 5,3 % Cu, 5,4 % Ni, 2,5 % Cr a 1,1 % Na. Jako LSHV vyplývá pro konverzi 99,9 % 1,2 h, bromové číslo 2-ethylhexanalu činí 0,055.

Srovnávací příklad

Analogicky jako v příkladu 1 se vyrobí a testuje katalyzátor s 5,8 % Cu, 5,6 % Ni a 2,9 % Cr, Jako LSHV vyplývá pro konverzi 99,9 % 1,1/h, bromové číslo činí 0,15.



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby 2-ethylhexanolu hydrogenací 2-ethylhexenalu v kapalně fázi na niklovém katalyzátoru , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se 2-ethylhexenal hydrogenuje při teplotách 120 až 130 °C a tlacích $10 \cdot 10^5$ Pa až $100 \cdot 10^5$ Pa na katalyzátoru na nosiči, který jako aktivní složky obsahuje nikl a měď v koncentracích 15 až 0,3 % hmot., vztaženo na katalyzátor, chrom v koncentracích 0,05 až 3,5 % hmot. a složku alkalických kovů v koncentracích 0,01 až 1,6 % hmot., vztaženo opět na katalyzátor.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se hydrogenuje při teplotách 140 až 160 °C, s výhodou při 145 až 155 °C.

3. Způsob podle nároku 1 a 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se hydrogenuje při tlacích $20 \cdot 10^5$ Pa až $50 \cdot 10^5$ Pa , s výhodou při $30 \cdot 10^5$ Pa až $40 \cdot 10^5$ Pa.

4. Katalyzátor na nosiči pro výrobu 2-ethylhexanolu hydrogenací v kapalně fázi , v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor obsahuje aktivní složky nikl a měď v koncentracích 15 až 0,3 % hmot., vztaženo na katalyzátor , chrom v koncentracích 0,05 až 3,5 % hmot., a složku alkalického kovu v koncentracích 0,01 až 1,6 % hmot., vztaženo vždy na katalyzátor , přičemž se složka alkalického kovu vnáší ve formě dichromátové soli.

5. Katalyzátor podle nároku 4 , v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že obsahuje jako nosič dioxid kře-
mičitý nebo trioxid hlinitý.

6. Katalyzátor podle nároku 4 a 5 , v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že aktivní složky jsou
rozděleny homogenně v nosiči.

7. Katalyzátor podle nároku 4 a 5 , v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že aktivní složky jsou
rozděleny v okrajové zóně nosiče.