

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 4421

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.12.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.12.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10062448**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.07.2002**
(Věstník č. 7/2002)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 29/14

C 07 B 41/02

(71) Příhlašovatel:
OXENO OLEFINCHEMIE GMBH, Marl, DE;

(72) Původce:
Kaizik Alfred Dr., Marl, DE;
Scholz Bernhard Dr., Marl, DE;
Büschken Wilfried Dr., Haltern, DE;
Tötsch Walter Dr., Marl, DE;
Gubisch Dietmar Dr., Marl, DE;
Schuler Joachim Dr., Marl, DE;
Knoop Cord, Haltern, DE;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob hydrogenace hydrofomylačních směsí

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu hydrogenace reakčních směsí z hydroformylace olefinů se 4 až 16 atomy uhlíku v homogenní kapalné fázi na katalyzátorech v pevném loži, které obsahují alespoň jeden prvek osmé vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, který se vyznačuje tím, že homogenní kapalná fáze reaktorového výsledku obsahuje 0,05 až 10 % hmotn. vody a ve stacionárním stavu způsobu se přivádí o 3 až 50 % více vodíku, než se spotřebuje hydrogenací.

19.12.01

Způsob hydrogenace hydroformylačních směsí

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu hydrogenace hydroformylačních směsí, tj. výroba alkoholů hydrogenací aldehydů v kapalné fázi v přítomnosti vody.

Alkoholy lze vyrábět katalytickou hydrogenací aldehydů, které jsou získávány např. hydroformylací olefinů. Velká množství alkoholů se používají jako rozpouštědla a jako meziprodukty pro výrobu mnoha organických sloučenin. Důležitými následnými produkty alkoholů jsou změkčovadla a detergenty.

Dosavadní stav techniky

Je známé katalyticky redukovat aldehydy vodíkem na alkoholy. Při tom se často používají katalyzátory, které obsahují alespoň jeden kov ze skupin 1b, 2b, 7b, a/nebo 8 periodické soustavy prvků. Hydrogenaci aldehydů lze provádět kontinuálně nebo diskontinuálně s práškovitým nebo kusovým katalyzátorem v plynné nebo kapalné fázi.

Pro technickou výrobu alkoholů hydrogenací aldehydů z oxo-procesu (hydroformylace olefinů) jsou výhodné, především při velkých produktech, kontinuální způsoby s katalyzátorem uspořádaným v pevném loži v plynné nebo kapalné fázi.

V porovnání s hydrogenací v plynné fázi má hydrogenace v kapalné fázi příznivou energetickou bilanci a vyšší výtěžky v prostoru a čase. S rostoucím množstvím molů hydrogenovaného aldehydu, tj. se stoupající teplotou varu, přibývá výhoda příznivější energetické bilance. Vyšší aldehydy s více než 7 atomy uhlíku se hydrogenují následkem toho výhodně v kapalné fázi.

Hydrogenace v kapalné fázi má obecně nevýhodu, že se na základě vysokých koncentrací jak aldehydů tak alkoholů protěže tvorba vysoko vroucích látek následnými a vedlejšími reakcemi. Tak mohou vstupovat aldehydy snadněji do aldolové reakce (adice a/nebo kondenzace) a s alkoholy tvořit polo- nebo acetaly.

Vznikající acetaly mohou tvořit za odštěpení vody nebo alkoholu enolether, který se hydrogenuje za reakčních podmínek na nasycené ethery. Tyto sekundární vedlejší produkty snižují tedy výtěžky. Vedlejší produkty označené jako vysoko vroucí lze v nejlepším případě částečně v dále připojeném zařízení štěpit zpět v cenné produkty, jako výchozí aldehydy nebo cílové alkoholy.

Technické aldehydické směsi, které se používají k hydrogenaci, obsahují často právě vysoko vroucí látky v různých koncentracích.

Při hydroformylaci olefinů v přítomnosti kobaltového katalyzátoru se získají surové aldehydy, které vedle esterů kyseliny mravenčí (formiáty) obsahují dodatečně aldolové produkty, vyšší estery a ethery jakož i acetaly jako vysoko vroucí látky. Když se hydrogenují tyto směsi v plynné fázi, tak lze velkou část vysoko vroucích látek oddělit ve výparníku a v separátním kroku způsobu je zpracovat na cenné produkty.

Při hydrogenaci v kapalné fázi proti tomu zůstávají vysoko vroucí látky v přívodu reaktoru. V hydrogenačním stupni se z největší části hydrogenují, tak že z nich již nelze získat cenný produkt.

V dokumentu US 5 059 710 se zvyšují výtěžky alkoholů hydrogenací surových aldehydů tím, že se v jednom hydrogenaci předřazeném stupni způsobu štěpi zpět část vysoko vroucích látek za zvýšené teploty s vodou na aldehydy a alkoholy. Hydrolýza a hydrogenace jsou proto dělící stupně způsobu, při němž o obsahu vody směsi k hydrogenaci není žádná výpověď. Podobný způsob je zveřejněn v US 4 401 834. Také zde nastává štěpení vysoko vroucích látek v přítomnosti vody před vlastním krokem hydrogenace.

V dokumentu GB 2 142 010 se využívá způsob hydrogenace surových aldehydů s 6 až 20 atomy uhlíku, které obsahují vysoko vroucí látky a nepatrná množství sirných sloučenin, na odpovídající nasycené alkoholy. Hydrogenace nastává ve dvou za sebou zařazených reaktorech. První reaktor obsahuje katalyzátor MoS₂/C a druhý reaktor katalyzátor Ni/Al₂O₃. Hydrogenace se provádí v obou reaktorech za přídavku až 10 % vodní páry, vztaženo na proud eduktu, v rozmezí teplot 180 až 260 °C a za

parciálního tlaku vodíku 150 až 210 bar s velkým přebytkem vodíku. Ten je podle příkladů tak velký, že se přidávaná voda nachází prakticky pouze v parní fázi. Cíl tohoto způsobu leží v potlačení tvorby uhlovodíků hydrogenolýzou alkoholů. O přidávání popř. odebírání vysoko vroucích látek a formiatů při hydrogenaci není žádná výpověď.

V US 2 809 220 se popisuje hydrogenace hydroformylačních směsí v kapalné fázi v přítomnosti vody. Jako katalyzátor se používají katalyzátory obsahující síru. Hydrogenace se provádí v rozmezí tlaků 105 až 315 bar a v rozmezí teplot 204 až 315 °C v přítomnosti vody 1 až 10 % vody, vztaženo na edukt. Aby přidaná voda zůstala v plynné fázi, používá se veliký přebytek vodíku (892 až 3566 Nm³ vodíku na každý m³ eduktu). Co se týče vysokého přebytku vodíku odkazujeme na diskusi v GB 2 142 010. Nevýhodné na tomto způsobu je nadále vysoká specifická spotřeba energie.

Další způsob hydrogenace hydroformylačních směsí je zveřejněn v DE 198 42 370. Zde se popisuje, jak lze hydrogenovat hydroformylační směsi v kapalné fázi na katalyzátorech obsahujících měď, nikl a chrom na nosičích. Podle každého způsobu výroby hydroformylačních směsí (rhodiový nebo kobaltový katalyzátor) obsahují tyto směsi vodu. Zveřejněný způsob je vysvětlen pro selektivní hydrogenaci aldehydů na alkoholy, bez hydrogenace při hydroformylaci nezreagovaných olefinů, tj. vysoce vroucí látky (především acetaly) nereagují na cenné produkty. Toto je průmyslově nevýhodné a proto schopné zlepšení.

Neboť známé způsoby nejsou optimální ve smyslu hospodárnosti (nízké investice, vysoké výtěžky produktů a nízká spotřeba energie), zůstává otázka vyvinout nový způsob hydrogenace aldehydů nebo aldehydických směsí na odpovídající nasycené alkoholy, který sjednotí výhody hydrogenace v plynné fázi (vysoká selektivita) s výhodami hydrogenace v kapalné fázi (nízká spotřeba energie, vysoké výtěžky v prostoru a čase).

Bylo nalezeno, že výtěžky alkoholů při hydrogenaci aldehydů nebo technických aldehydických směsí v kapalné fázi se zvýší, když se hydrogenace provádí v přítomnosti vody, kde voda je za reakčních podmínek hlavně v kapalné fázi a nevzniká žádná separátní kapalná vodná fáze.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je proto způsob kontinuální hydrogenace reakčních směsí z hydroformylace olefinů se 4 až 16 atomy uhlíku v homogenní kapalné fázi na katalyzátorech v pevném loži, které obsahují alespoň jeden prvek osmé vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, přičemž homogenní kapalná fáze reaktorového výsledku obsahuje ještě vodu v rozmezí 0,05 až 10 % hmotn. a ve stacionárním stavu způsobu se přivádí o 3 až 50 % více vodíku, než se spotřebuje hydrogenací.

Způsob podle vynálezu má řadu výhod. Při hydrogenaci čistých aldehydů v kapalné fázi v přítomnosti homogenně rozpuštěné vody odpovídají výtěžky a selektivity výtěžkům a selektivitám hydrogenace v plynné fázi, avšak spotřeba energie je značně nižší.

Pokud aldehydy nebo aldehydické směsi, které obsahují formiáty a vysoko vroucí látky, při čemž poslednější sestávají převážně z aldolových produktů a acetálů, formiáty (estery kyseliny mravenčí) se prakticky úplně a vysoko vroucí látky částečně přemění na alkoholy. Tím vzniká větší množství alkoholu než je ekvivalentní množství aldehydu v použité směsi.

Při hydrogenaci čistých aldehydů, popř. aldehydů chudých na vysoko vroucí látky podle způsobu podle vynálezu se tvorba vysoko vroucích látek sníží a tím se rozhodně zlepší selektivita hydrogenace. Aby se získaly stoupající účinky selektivity a výtěžků vody, je nutné, aby voda byla v kapalné fázi. Obsah vody v plynné fázi pak není rozhodující.

Edukty pro výrobu aldehydů popř. reakční směsi z hydroformylace jsou olefiny nebo směsi olefinů se 4 až 16, výhodně se 6 až 12 atomy uhlíku, s konečnými nebo vnitřními stálými C-C-dvojnými vazbami, jako např. 1-buten, 2-buten, izobuten, 1-

nebo 2-penten, 2-methylbut-1-en, 2-methylbut-2-en, 3-methylbut-1-en, 1-, 2- nebo 3-hexen, který při dimerizaci propenu příslušnou směs C₆-olefinů (dipropen), hepten, 2- nebo 3-methyl-1-hexen, okten, 2-methylhepten, 3-methylhepten, 5-methylhept-2-en, 6-methylhept-2-en, 2-ethylhex-1-en, který při dimerizaci butenů příslušnou směs izomerů C₈-olefinů (dibuten), nonen, 2- nebo 3- methyloketen, který při trimerizaci propenu příslušnou směs C₉-olefinů (tripropen), decen, 2-ethyl-1-okten, dodecen, který při tetramerizaci propenu nebo trimerizaci butenu příslušnou směs C₁₂-olefinů (tetrapropen nebo tributen), tetradecen, pentadecen, hexadecen, který při tetramerizaci butenu příslušnou směs C₁₆-olefinu (tetrabuten) jakož i kooligomerací olefinů s rozdílným počtem atomů uhlíku (výhodně 2 až 4) vyrobené směsi olefinů, popřípadě po destilčním dělení ve frakce se stejnou nebo podobnou délkou řetězce. Rovněž lze použít olefiny nebo směsi olefinů, které byly připraveny Fischer-Tropschovou syntézou, jakož i olefiny, které se získaly oligomerací ethenu nebo olefiny, které jsou přístupné přes "methathesereaktionen". Výhodnými edukty pro výrobu hydroformylačních směsí jsou směsi C₈-, C₉-, C₁₂-, C₁₅- nebo C₁₆-olefinů.

Olefiny se hydroformylují běžným způsobem a poskytují pak edukty pro způsob hydrogenace podle vynálezu. Pracuje se zpravidla s rhodiovými nebo kobaltovými katalyzátory jakož i s nebo bez přísad stabilizující komplex, jako organické fosfiny nebo fosforitany. Teploty a tlaky mohou být obměňovány v širokých rozmezích podle každého katalyzátoru a olefinu. Popis hydroformylace olefinů se nachází např. v J. Falbe, New Syntheses with Carbon Monooxide, Springer-Verlag, Heidelberg-New York, 1980, strana 99, jakož u Kirk-Othmera, Encyclopedia of Chemical Technology, svazek 17, 4. Vydání, John Wiley & Sons, strany 902 až 919 (1996).

Výhodně se použijí při způsobu vynálezu hydroformylační směsi připravené z C₈-, C₁₂-olefinů nebo směsí C₈-, C₁₂-olefinů.

Množství aldehydů lze v přívodu reaktoru omezit na koncentrace 1 až 35 % hmotn., výhodně 5 až 20 % hmotn.

Reakční směsi hydroformylace se nejprve vhodně zbabí katalyzátoru. Když je použit kobaltový katalyzátor, může toto nastat odstraněním (odlehčením) tlaku, oxidací kobaltkarbonylových sloučenin, které setrvávají v hydroformylační směsi, v přítomnosti vody a vodné kyseliny a oddělením vodné fáze. Způsoby odkobaltování jsou dobře známé, viz např. J. Falbe, Kirk-Othmer, 164, 175 způsob BASF.

Když se použije jako hydroformylační katalyzátor rhodium, může se oddělovat např. prostřednictvím odpařování na tenké vrstvě jako destilační zbytek.

Hydroformylačního katalyzátoru zbavené reakční směsi kobaltem katalyzované hydroformylace obsahují obecně 3 až 40 hmotových %, nejvíce 5 až 30 hmotových % snadno vroucích látek, hlavně nezreagované olefiny, vedle toho odpovídající nasycené uhlovodíky jakož i 0,05 až 5 hmotových % vody, 30 až 90 hmotových % aldehydů, 5 až 60 hmotových % alkoholu, až 10 % hmotových mravenčanů těchto alkoholů a 3 až 15 % hmotových vysoko vroucích látek.

Na rozdíl od kobaltem katalyzované hydroformylace neobsahuje reakční směs z rhodiem katalyzované hydroformylace prakticky žádnou vodu. Zde se musí voda vhodně přidávat.

K hydrogenaci aldehydů pomocí způsobu podle vynálezu v kapalné fázi v přítomnosti vody mohou být použity kusovité katalyzátory uspořádané v pevném loži. Ty mohou obsahovat jeden nebo více kovů ze skupin 1b, 2b, 6b, 7b a/nebo 8 periodické soustavy, zvláště nikl, měď a chrom. Mohou být použity katalyzátory na oxidických nosičích, jako oxid hlinity, oxid křemičitý, oxid titaničitý křemičitan hlinity nebo katalyzátory bez nosiče. Katalyzátory bez nosiče obsahují všeobecně 0,2 až 30 % hmotn. niklu, 0,3 až 40 % hmotových mědi a 18 až 40 % hmotových chrómu.

Katalyzátory mohou dále obsahovat až 20 % hmotových bazických látek, jako oxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin nebo hydroxidů, jakož i jiné, inertní nebo látky s modifikovanými vlastnostmi v těch samých množstvích, např. grafit. Katalyzátory použité podle vynálezu neobsahují síru nebo sirkové sloučeniny.

Výhodnými katalyzátory při způsobu podle vynálezu k hydrogenaci aldehydů na alkoholy jsou katalyzátory na nosičích. Katalyzátory obsahují právě 0,3 až 15 % hmotn. mědi a niklu jakož i jako aktivátor 0,05 až 3,5 % hmotn. chrómu a s výhodou 0 až 1,6 % hmotn. alkalického kovu. Nosič sestává výhodně z oxidu hlinitého a/nebo oxidu křemičitého.

Katalyzátory se výhodně používají ve formě, ve které poskytují nepatrný odpor proudění, např. ve formě granulí, pelet nebo formovaných těles jako tablety, válce, kuličky, svazky vytlačovaných výlisků nebo kroužky. Aktivují se účelně před svým použitím ohřevem v proudu vodíku, např. na 140 až 250 °C, pokud se nereduší v hydrogenačním reaktoru. Například se popisuje způsob redukce vodíkem v přítomnosti kapalné fáze v DE 199 33 348.3.

Podle vynálezu se hydrogenace provádí v homogenní kapalné fázi v přítomnosti vody, přičemž homogenní kapalná fáze reaktorového výsledku obsahuje vodu v rozmezí 0,05 až 10 % hmotn., výhodně 0,5 až 8 % hmotn., zvláště výhodně 1 až 5 % hmotn. Uvedené obsahy vody jsou nezávislé na spotřebě vody chemickou reakcí a na výsledku vody s hydrogenačními odpilly k pochopení. Za reakčních podmínek hydrogenace se nachází voda hlavně v organické edukt- produkt fázi a jen nepatrným dílem v plynné fázi. V ideálním případě neobsahuje plynná fáze žádnou vodu. Další kapalná vodná fáze není. Specifické množství vody v organické fázi je způsobeno rozpustností vody, tlakem páry vody a fázovým poměrem (plyn ke kapalině) za reakčních podmínek. Alespoň nutné množství je to, které je potřebné pro hydrolyzu esterů kyseliny mravenčí, acetalů, enoetherů, produktů aldolové kondenzace a popřípadě dalších hydrolyzovatelných látek. Když edukt obsahuje velký podíl hydrolyzovatelných sloučenin, může být nutné, aby se zabránilo tvorbě druhé vodné fáze v hydrogenačním reaktoru, přidat jen část potřebné vody na začátku. Další díl se přidá během hydrogenace podle spotřeby vody. To se děje při použití jen jednoho reaktoru na jednom nebo některém místě reaktoru, při použití více za sebou řazených reaktorů je to účelné před každým reaktorem. Tím se nelze vyhnout hydrogenaci aldehydu, chráněného jako poloacetal nebo acetal, hydrogenační výsledek (při více reaktorech ten poslední reaktor) může obsahovat

ještě vodu. Obsah vody v homogenní kapalné fázi reaktorového výsledku může činit 0,05 až 10 % hmotových, výhodně 0,5 až 8 % hmotových.

Pro způsob podle vynálezu mohou být zvoleny různé varianty způsobů. Lze jej provádět adiabaticky, nebo prakticky izotermně, tj. s teplotním vzrůstem menším než 10 °C, s jedním nebo více stupni. V posledním případě lze provozovat všechny reaktory, účelně trubkové reaktory, adiabaticky nebo prakticky izotermně jakož i jeden nebo více adiabaticky a ty další prakticky izotermně. Dále je možné aldehydy nebo aldehydické směsi hydrogenovat v přítomnosti vody přímým průchodem nebo recirkulací produktů.

Způsob podle vynálezu se provádí ve zkrápěné fázi nebo výhodně v kapalné fázi v třífázovém reaktoru v souproudu, přičemž vodík se jemně rozdělí známým způsobem do kapalného proudu aldehydu. V zájmu rovnoměrné distribuce kapaliny, zlepšeného odvádění reakčního tepla a vysokých výtěžků v prostoru a čase se reaktory provozují výhodně s vysokým kapalinovým zatěžováním 15 až 120, zvláště 25 až 80 m³ na m² průřezu prázdného reaktoru a hodinu. Když se reaktor provozuje izotermně a přímým průchodem, tak lze pokládat hodnotu specifického zatížení katalyzátoru (LHSV) v rozmezí 0,1 až 10 h⁻¹.

Při hydrogenaci hydroformylačních směsí s 8 až 17 atomy uhlíku, jako je např. izononal nebo tridekanal, se výhodně používá více reaktorů řazených za sebou. Při tom se ten první provozuje smyčkovým způsobem a ten (ty) následující reaktor(y) se provozují smyčkovým způsobem nebo přímým průchodem. Jako reaktor, který se provozuje, lze například použít šachtovou pec s výměníkem tepla ve vnější cirkulaci nebo reaktor se svazkem trubek.

K minimalizaci vedlejších reakcí a tím zvýšení výtěžků alkoholu je účelné omezit koncentraci aldehydu v reaktorovém přívodu. Zejména při hydrogenaci hydroformylačních směsí s 8 až 17 atomy uhlíku leží obsah aldehydu v reaktorovém přívodu v rozmezí 1 až 35 %, výhodně v rozmezí 5 až 25 %. Požadovaný koncentrační rozsah lze nastavit u reaktorů, které se provozují smyčkovým

způsobem, cirkulační rychlostí (poměr množství zpět přivedeného hydrogenačního výnosu k eduktu).

Způsob podle vynálezu se provádí v rozmezí tlaků 5 až 100 bar, zvláště v rozmezí 5 až 40 bar, zcela zvláště v rozmezí 10 až 25 bar. Teploty hydrogenace leží v rozmezí 120 až 220 °C, zvláště v rozmezí 140 až 190 °C.

Vodík potřebný k hydrogenaci se použije pokud možno čistý s jen nepatrným přebytkem, tak že přechází jen málo vody do plynné fáze a s ní se vynáší. Použité množství vodíku činí u každého reaktoru 103 až 150 % reakcí spotřebovaného množství, zvláště 103 až 120 %. Jinak vyjádřeno, použije se při hydrogenaci potřebný vodík v 3 až 50%, výhodně v 3 až 20%, zvláště výhodně v 5 až 10% přebytku.

Produkt hydrogenyce se zpracuje destilací. To se děje za normálního tlaku nebo sníženého tlaku. U vysoko vroucích alkoholů je výhodná destilace za sníženého tlaku.

Následující příklady mají objasnit vynález, aniž by omezily rozsah použití, která jsou dána patentovými nároky.

Příklady provedení

Příklad 1 (srovnávací)

Hydrogenace C₉-aldehydu v kapalné fázi/ surový aldehyd- bezvodý edukt

Litr reakčního výsledku kobaltem katalyzované hydroformylace dibutenu s 1,15 % hmotn. vody a 5,16 % hmotn. vysoko vroucích látek byl hydrogenován po odstranění vody (až na 110 ppm zbytkové vody) laboratorní destilací v cirkulační aparatuře při 180 °C a 25 bar absolutně na 100 g Cu/Cr/Ni katalyzátoru na Al₂O₃ nosiči v kapalné fázi. Množství odplynu činilo 1 Ni/h. Analýza eduktu a produktu je uvedena v tabulce 1.

Tabulka 1

Doba pokusu /h/	C ₈ - KWST / % hmotn./	C ₉ -al /% hmotn./	Formiát /% hmotn./	C ₉ -ol /% motn./	Vysoko vroucí l. /% hmotn./
0	9,32	46,50	3,24	35,79	5,16
1	9,28	0,29	1,35	83,64	5,44
2	9,25	0,18	0,45	84,03	6,10
3	9,18	0,15	0,22	84,00	6,45

Jak lze vyrozumět z tabulky 1, vysoko vroucí látky se při hydrogenaci izononanalu v nepřítomnosti vody v eduktu neštěpí, nýbrž tvoří.

Příklad 2 (podle vynálezu)

Hydrogenace C₉-aldehydu / surový aldehyd- edukt obsahující vodu

Litr reakčního výsledku kobaltem katalyzované hydroformylace dibutenu s 1,5 % hmotn. zbytkové vody a 5,35 % hmotn. vysoko vroucích látek byl hydrogenován laboratorní destilací v cirkulační aparatuře při 180 °C a 25 bar absolutně na 100 g Cu/Cr/Ni katalyzátoru na Al₂O₃ nosiči v kapalné fázi. Množství odplynu činilo 1 NI/h. Analýza eduktu a produktu, přepočteno na bezvodé, je uvedena v tabulce 2.

Tabulka 2

Doba pokusu /h/	C ₈ - KWST / % hmotn./	C ₉ -al /% hmotn./	Formiát /% hmotn./	C ₉ -ol /% motn./	Vysoko vroucí l. /% hmotn./
0	9,12	47,20	3,16	37,17	5,35
1	9,18	0,34	0,32	85,72	4,45
2	9,15	0,20	< 0,01	86,67	3,84
3	9,09	0,18	< 0,01	86,86	3,73

Jak lze seznat z tabulky 2, při hydrogenaci surového izononanalu v přítomnosti vody v eduktu se vysoko vroucí látky částečně štěpí na cenné produkty a formiáty se

rychleji a prakticky kvantitativně odbourávají. Po hydrogenaci obsahoval kapalná reaktorový výnos 1,01 % vody.

Příklad 3 (podle vynálezu)

Hydrogenace C₉-aldehydu / chudý na vysoko vroucí látky- edukt obsahující vodu

Litr reakčního výsledku kobaltem katalyzované hydroformylace dibutenu s 1,20 % hmotn. vody bylo hydrogenováno po dalekosáhlém odstranění vysoko vroucích látok (z 4,65 % hmotn. na 0,13 % hmotn.) laboratorní destilací v cirkulační aparatuře při 180 °C a 25 bar absolutně na 100 g Cu/Cr/Ni katalyzátoru na Al₂O₃ nosiči v kapalné fázi. Množství odplynu činilo 1 Nl/h. Analýza eduktu a produktu je uvedena v tabulce 3.

Tabulka 3

Doba pokusu /h/	C ₈ - KWST / %hmotn./	C ₉ -al /% hmotn./	Formiát /% hmotn./	C ₉ -ol /% motn./	Vysoko vroucí l. /% hmotn./
0	7,40	52,86	3,44	36,17	0,13
1	7,27	0,26	0,18	90,83	1,46
2	7,29	0,21	0,01	90,87	1,48
3	7,32	0,19	< 0,01	90,86	1,49

Jak lze seznat z tabulky 3, odbourávají se izononylformiáty při hydrogenaci izononanalu v přítomnosti vody rozpuštěně v eduktu velmi rychle na cenný produkt izononanol. Obsah vysoko vroucích látok nabývá po době pokusu za jednu hodinu konstantní hodnoty 1,46 % hmotn. Po hydrogenaci obsahoval reaktorový výsledek 0,70 % hmotn. vody.

Příklad 4 (srovnávací)

Hydrogenace C₉-aldehydu / chudý na vysoko vroucí látky- bezvodý edukt

Litr reakčního výsledku kobaltem katalyzované hydroformylace dibutenu byl hydrogenován po odstranění zbytkové vody (z 1 % hmotn. na 150 ppm) a vysoko vroucích látek laboratorní destilací v cirkulační aparatuře při 180 °C a 25 bar absolutně na 100 g Cu/Cr/Ni katalyzátoru na Al₂O₃ nosiči v kapalné fázi. Množství odpadu činilo 1 Ni/h. Analýza eduktu a produktu je uvedena v tabulce 4.

Tabulka 4

Doba pokusu /h/	C ₈ - KWST / %hmotn./	C ₉ -al /% hmotn./	Formiát /% hmotn./	C ₉ -ol /% motn./	Vysoko vroucí l. /% hmotn./
0	6,95	51,50	3,64	37,79	0,13
1	6,97	0,33	1,21	87,05	4,44
2	6,98	0,19	0,50	89,21	3,13
3	6,94	0,15	0,27	89,63	3,01

Jak lze seznat z tabulky 4, ve srovnání s příkladem 3 se izononylformiát při hydrogenaci izononanalu v nepřítomnosti vody v eduktu odbourává jen pomalu na cenný produkt izononanol. Právě proto se tvoří v nepřítomnosti vody zřetelně více vysoko vroucích látek.

19. 12. 01

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob kontinuální hydrogenace reakční směsi z hydroformylace olefinů se 4 až 16 atomy uhlíku v homogenní kapalné fázi na katalyzátorech v pevném loži, které obsahují alespoň jeden prvek osmé vedlejší skupiny periodické soustavy prvků vyznačený tím, že homogenní kapalná fáze reaktorového výsledku obsahuje ještě 0,05 až 10 % hmotn. vody a ve stacionárním stavu způsobu se napájí 3 až 50 % více vodíkem, než se spotřebuje hydrogenací.
2. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že homogenní kapalná fáze reaktorového výsledku obsahuje 0,5 až 8 % hmotn. vody.
3. Způsob podle nároku 1 a 2 vyznačený tím, že homogenní kapalná fáze reaktorového výsledku obsahuje 1 až 5 % hmotn. vody.
4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3 vyznačený tím, že se hydrogenace provádí při tlaku 5 až 100 bar, zvláště při 5 až 40 bar.
5. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 4 vyznačený tím, že se hydrogenace provádí při teplotě 120 až 220 °C.
6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5 vyznačený tím, že se použijí katalyzátory, které obsahují dva kovy ze skupiny měď, chróm a nikl.
7. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5 vyznačený tím, že se použijí katalyzátory, které obsahují měď, chróm a nikl.
8. Způsob podle nároku 7 vyznačený tím, že katalyzátor v pevném loži obsahuje vždy 0,3 až 15 % hmotn. mědi a niklu, 0,05 až 3,5 % hmotn. chrómu a 0 až 1,6 % hmotn. jednoho alkalického kovu.

19.12.01

9. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 8 vyznačený tím, že katalyzátor v pevném loži obsahuje jako nosič oxid křemičitý a/nebo oxid hlinitý.
10. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 9 vyznačený tím, že koncentrace aldehydu v reaktorovém přítoku činí 1 až 35 %.
11. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 10 vyznačený tím, že koncentrace aldehydu v reaktorovém přítoku činí 5 až 20 %.
12. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 11 vyznačený tím, že se použijí hydroformylační směsi, připravené z C₈-olefinů nebo C₈-olefinových směsí.
13. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 11 vyznačený tím, že se použijí hydroformylační směsi, připravené z C₁₂-olefinů nebo C₁₂-olefinových směsí.