



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105087**

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **Katalytische hydrogenolyse van alditolen tot polyolen.**
- ⑤① Int.Cl³: C07C 29/00, B01J 23/74, C07C 31/22.
- ⑦① Aanvrager: Hydrocarbon Research Inc. te Lawrenceville, New Jersey, Ver. St. v. Am.
- ⑦④ Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ②① Aanvraag Nr. 8105087.
- ②② Ingediend 10 november 1981.
- ③② Voorrang vanaf 21 januari 1981.
- ③③ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 227000 .
- ⑥② - -

- ④③ Ter inzage gelegd 16 augustus 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Katalytische hydrogenolyse van alditolen tot polyolen

De uitvinding heeft betrekking op de hydrogenolyse van alditolen, zoals sorbitol, ter bereiding van glycerol en glycol-produkten volgens een verbeterde continue werkwijze onder toepassing van een vast katalysatorbed.

- 5 De bereiding van glycerol en polyolen door hydrogenolyse van sorbitol is uitgebreid onderzocht. In het algemeen is een optimum van 30-40 gew.% glycerolprodukten vermeld in het uitladingsgewijze autoclaafreacties verkregen produkt. De toegepaste reactieomstandigheden zijn een hoge waterstofdeeldruk van 140-350 kg/cm²
10 (overdruk), een temperatuur van 200-250°C, een lange verblijfsduur van 1,5 uur of meer, alsmede toepassing van een fijne nikkelpoederkatalysator met een afmeting van 0,075-0,150 mm als suspensie met de voeding.

- De hydrogenolyse van sorbitol wordt beschreven in Clark,
15 Industrial & Engineering Chemistry, deel 50, nr. 8 (Augustus 1958), blz. 1125-1126. Waterige oplossingen, die 40-99% D-sorbitol bevatten, werden in een geroerde reactor toegepast met 1% calciumhydroxydepromotor en 50% nikkel-op-kieselgoerkatalysator gesuspenderd met de voeding. De omstandigheden waren een waterstofdeeldruk van
20 140-392 kg/cm², een temperatuur van 215-245°C en reactieperioden tot 400 minuten (6,7 uur) ter bereiding van glycerol, etheenglycol, propeenglycol en andere minder belangrijke produkten.

- Het Amerikaanse octrooischrift 2.965.679 beschrijft een soortgelijke werkwijze ter vorming van glycerol en glycolen uit
25 suikeralcoholen onder toepassing van een gesuspenderde nikkel-op-kieselgoerkatalysator in een autoclaaf-type reactor. De reactieomstandigheden zijn een temperatuur van 200-300°C, 500-1000 atmosfeer druk en een pH van 8-10, met daarna filtratie ter verwijdering van de katalysator en afscheiding van de produkten.

- 30 In het Journal of Applied Chemistry, deel 19, 1969, blz. 43-45 werden door Van Ling et al hydrogeneringsproeven ter vorming van glycerol beschreven waarbij een gesuspenderde katalysator in een autoclaafreactor met toevoeren van saccharose, glucose en fructose

in methanol-water-oplossing werd toegepast. De gebruikte katalysator was $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$, waarbij aan de voeding 0-5% Ca(OH)_2 werd toegevoegd. De reactieomstandigheden waren een temperatuur van 200-250°C, 100-300 atmosfeer druk en een reactieperiode van 5 10-120 minuten. Van Ling e.a. beschreven verder in Industrial and Engineering Chemistry, deel 9, nr. 2, 1970, blz. 210-212, een werkwijze voor de hydrogenolyse van saccharose ter bereiding van glycerol onder toepassing van twee in serie verbonden geroerde reactoren. Het saccharose werd gemengd met methanol-wateroplosmiddel 10 en $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ -katalysator en bij 200-225°C en 200 atmosfeer druk in reactie gebracht, waarna glycerol door meertrapsdestillatie werd gewonnen.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.341.609 beschrijft een werkwijze ter bereiding van glycerol en glycolen onder toepassing 15 van een Raney-nikkelkatalysator in suspensievorm bij 190-220°C en een druk tot ongeveer 140 kg/cm², gevolgd door scheidings- en destillatietrappen. Het Amerikaanse octrooischrift 3.471.580 beschrijft, dat door toepassing van een enkel of meertraps-katalytische kokende bed reactor met opwaartse stroming bij een temperatuur van 20 93-290°C en een waterstofdeeldruk van 49-245 kg/cm², glycerol en glycolen uit sacchariden bereid kunnen worden. Voorbeelden van omstandigheden, toegepast ter omzetting van een sorbitol-type toevoer in glycerol in een enkele trapsreactie waren een temperatuur van ongeveer 190°C, een waterstofdeeldruk van 119 kg/cm² absoluut, 25 een vloeistof-ruimtesnelheid per uur (LHSV) van 1,2, met een nikkel-op-aluminakatalysator, waarbij globaal 50 gew.% glycerol en 20 gew.% propeenglycol werden gevormd en de rest bestond uit methanol, ethanol, isopropanol en andere produkten.

Aangenomen wordt dat geen van deze bekende methoden nog 30 commercieel wordt toegepast om glycerol en verwante produkten op continue wijze te bereiden. Verdere procesverbeteringen betreffende alditol-omzetting zijn vereist om een continue uitvoering bij gematigde reactieomstandigheden bij verhoogde glycerolprodukt-opbrengsten te bereiken, met name de toepassing van verbeterde 35 katalysatoren in vaste-bed-reactors. Door optimale katalysator-afmetingen te kiezen kan enige verhoging van de levensduur van de katalysator worden bereikt alvorens regeneratie nodig is.

De uitvinding beschrijft een verbeterde continue vaste-bed-katalysator-reactie voor het door hydrogenolyse omzetten van alditolen, zoals sorbitol, mannitol en xylitol in glycerol en andere polyolprodukten. De vaste-bed-type-reactiezone, waarin
5 een verbeterde poreuze nikkelkatalysator op een inert drager, wordt toegepast, werkt bij matige omstandigheden en korte verblijfstijden en geeft als inherente voordelen het beperken van terugmenging van de voeding en het afremmen van ongewenste secundaire reacties. Bij deze werkwijze worden als toevoer oplossingen
10 van alditolen, zoals sorbitol, mannitol en xylitol toegepast, die katalytisch in voornamelijk glycerol en glycolprodukten worden omgezet. Dergelijke oplossingen zijn waterig of zij bevatten bij voorkeur alcoholen of mengsels van water en alcohol. Katalytische hydrogenolyse van dergelijke alditolen levert een breed
15 skala van produkten die in hoofdzaak uitglycerol, propeenglycerol en etheenglycol en propeenglycol bestaan. Bij katalytische vaste-bed-reacties voor de hydrogenolyse van alditolen is gebleken dat verbeterde opbrengsten van glycerol kunnen worden verkregen door de bedrijfsparameters zoals sorbitol-toevoerconcentratie, reactie-
20 temperatuur en katalysatorlevensduur binnen specifieke grenzen te handhaven.

Een alkalisch promotormateriaal, zoals calciumhydroxyde of natriumhydroxyde, wordt aan de toevoerstroom toegevoegd in een concentratie voldoende om de pH daarvan te regelen, uitlogen van
25 nikkel uit de katalysator te voorkomen en de reactie te versterken, welke concentratie zich gewoonlijk in het gebied van 0,1-1,0 gew.% promotor bevindt. Het voorkeurstoevoermateriaal is 15-60 gew.%'s oplossing van sorbitol in water, welk materiaal goedkoop en gemakkelijk verkrijgbaar is.

30 Voor hoge omzettingen van alditolen voor het continu bereiden van hoge opbrengsten van ten minste ongeveer 30 gew.%, bij voorkeur 40-60 gew.% glycerolprodukten, is gebleken, dat de bedrijfsomstandigheden in de reactiezone dienen te worden gehandhaafd op een temperatuur in het gebied van 204-266°C en een waterstofdeel-
35 druk in het gebied van 84-140 kg/cm². De vloeistofruimtesnelheid/uur (LHSV) dient gehandhaafd te worden op ongeveer 1,5-3,0 volumedelen/uur/volumedeel katalysator (Vt/uur/Vk) bij welke toevoersnelheid de

opbrengst aan glycerol toeneemt bij een concentratie van de calcium-hydroxydepromotor tussen ongeveer 0,3 en 1,0 gew.%. Voor de sorbitoltoevoer moet de concentratie van sorbitol in de waterige oplossing in de toevoerstroom ten minste ongeveer 15 gew.% en voor
5 de beste produktselectiviteit mogen de concentraties gewoonlijk niet hoger zijn dan ongeveer 60 gew.%, waarbij een waarde van 20-40 gew.% in het algemeen de voorkeur heeft. Tevens moet de volumeverhouding van waterstofgas/vloeistof in de toevoerstroom bij standaardomstandigheden ten minste ongeveer 1000 zijn, waarbij
10 deze om een goed contact tussen de vloeibare toevoeroplossing en katalysator te bereiken, gewoonlijk niet hoger hoeft te zijn dan ongeveer 5000. De glycerolopbrengst in de reactiezone is 30-40 gew.%, waarbij de rest uit glycolen en andere ondergeschikte produkten bestaat.

15 Onder sommige omstandigheden is het met het doel een verhoogde omzetting van de alditolvoeding te bereiken, voordelig in de reactiezone de toevoerstroom en de waterstof in tegenstroom te laten reageren. Dit stroomtype levert een hogere waterstofdeeldruk aan het stroomafwaartse gedeelte van het katalysatorbed, het-
20 geen ertoe bijdraagt het alditol/suikerevenwicht naar de alditolen te verschuiven.

De katalysator, die gewoonlijk in deze continue vaste-bed-reactie wordt toegepast is een hoog actieve nikkelkatalysator op een silica- of aluminadrager, die 30-70 gew.% en bij voorkeur
25 50-66 gew.% poreuze nikkel bevat, met een deeltjesafmeting van 1,45-4,75 mm. Goede resultaten zijn verkregen met een verbeterd poreus nikkelkatalysatormateriaal, dat ongeveer 6 gew.% nikkel op kiezelgoerleidrager bevat in een afmeting van 1,70-2,50 mm of pellets met een diameter van ca. 0,50 cm en een lengte van ca. 0,3 cm,
30 met een specifiek oppervlak van 150-200 m²/g.

De voorkeursomstandigheden in de reactiezone voor het uitvoeren van de hydrogenolyse en het bereiken van hoge omzettingen van alditolen in voornamelijk glycerolprodukten zijn een temperatuur van 215-260°C en een waterstofdeeldruk van 98-126 kg/cm².

35 Bijzondere voorkeurreactieomstandigheden zijn een temperatuur van 225-250°C, een waterstofdeeldruk van 105-122,5 kg/cm², een vloeistof-snelheid/uur binnen het gebied van 1,8-2,8 volume/voeding/uur/volume en een gas/vloeistofvolumeverhouding van 1500-4500. De sorbitol-

toevoerconcentratie is gewoonlijk 15-40 gew.% in een waterige oplossing waarbij het gewenste gebied van sorbitolomzetting in glycerol en glycolprodukten 40-70 gew.% van de toevoer is.

Een significante katalysator-deactivering treedt bij
5 oxydatie van het nikkel meestal op na een langdurig-gebruik van ten minste ongeveer 20 uren en gewoonlijk na 30-200 uren. Men kan echter een geschikte katalysatoractiviteit handhaven en tevens de produktselectiviteit verbeteren door middel van periodieke regeneratie van de katalysator. Ter regeneratie wordt de katalysator
10 bij voorkeur gewassen met een oplosmiddel, zoals water, ter verwijdering van afzettingen en vervolgens in aanraking gebracht met een heet reducerend gas, zoals van waterstof die wordt doorgeleid bij een temperatuur hoger dan de reactietemperatuur, gewoonlijk bij 200-315°C, om de oppervlakteoxydatie vrijwel geheel te verwijderen
15 en de afzettingen te verdampen. Een continue werkwijze wordt uitgevoerd met behulp van twee of meer parallel werkende reactoren, waar- door de katalysatorbedden afwisselend worden gebruikt en geregenereerd, met intervallen van bij voorbeeld 20-100 uur. Tevens is gebleken dat de geregenereerde katalysator vergeleken met verse katalysator
20 een verbeterde selectiviteit tot de gewenste glycerolprodukten vertoont, aangezien door gebruik van de geregenereerde katalysator ongewenste secundaire kraakreacties worden verminderd.

De resultaten tonen aan dat naarmate de concentratie van sorbitol in de toevoer toeneemt, de omzetting van sorbitol stijgt,
25 de opbrengst aan glycerol afneemt en de opbrengsten aan propeen-glycol en etheenglycol significant hoger zijn. Sorbitolkraking omvat eerste orde kinetica, als vastgesteld uit proeven uitgevoerd met 25%'s sorbitoltoevoer. Wanneer echter de sorbitolconcentratie in de toevoerstroom wordt verhoogd tot bij voorbeeld 40%, wordt een
30 hogere omzetting van sorbitol waargenomen bij dezelfde temperatuur en ruimtesnelheid bij een hogere aanvangstemperatuur. Een dergelijke anomalie ontstaat blijkbaar omdat sorbitolhydrogenolyse, in het bijzonder bij hoge concentraties, warmtegevoelig blijkt te zijn in die zin, dat de gedurende de reactie ontwikkelde warmte ertoe
35 bijdraagt de snelheid van sorbitolkraking te verhogen. Een plaatselijke temperatuurverhoging treedt op ten gevolge van een tragere warmtedissipatie, waardoor de hydrogenolysereacties (die normaal

bij hogere temperaturen optreden worden versneld en tevens secundaire reacties worden bevorderd. Aangezien de activeringsenergie voor glycerol uit sorbitol lager is dan die voor etheen en propeenglycol, kan de reactie ertoe leiden de opbrengst van glycolen te verhogen
5 naarmate de sorbitolconcentratie toeneemt. Men heeft derhalve geconcludeerd, dat zowel een lagere aanvangssorbitolconcentratie als een lagere begintemperatuur een maximale opbrengst aan glycerol geven, terwijl daarentegen een hogere sorbitolconcentratie en een hogere aanvangstemperatuur ertoe bijdragen een maximale produktie van glycolen te leveren. Opgemerkt kan worden dat het gebruik
10 van een gemakkelijk verdampend oplosmiddel als verdunnings-iddel voor de sorbitolhydrogenolyse d.w.z. dat bij lage temperatuur kookt, een maximale opbrengst van glycerol bevordert, terwijl daarentegen een oplosmiddel dat de warmtedissipatie doet vertragen, meer geschikt zou zijn voor de bereiding van glycol.

15 Gebleken is uit gegevens over de opbrengst van de sorbitolhydrogenolyse, dat de opbrengsten van propyleenglycol, butanolen en mannitol toenemen bij veroudering van de nikkelkatalysator. Ongewenste verbindingen, die in belangrijke hoeveelheden worden gevormd, zijn polyglycerolen en de suikers van verschillende alditolen
20 (erytritrol, xylitol, arabinol). De suikers worden gevormd om het evenwicht met hun alditolen te handhaven, terwijl daarentegen de polyglycerolen worden gevormd door thermische dehydratering van glycerol bij hogere temperatuur. Door de vorming van polyglycerolen wordt de netto-opbrengst van glycerol verlaagd terwijl de
25 suikers de opbrengst van alditolen en bijgevolg andere geschikte produkten uit alditolen verlagen.

Reactortypes en reactoromstandigheden voor het optimaliseren van de opbrengst van glycerol en andere geschikte produkten, en het miniseren van de opbrengsten van polyglycerolen en de suikers
30 die de neiging hebben zich in het systeem tot aan hun evenwichtsconcentratieniveau te concentreren, zijn propstroom-type-katalytische reactoren, waardoor terugmenging wordt vermeden en secundaire en andere ongewenste reacties worden voorkomen, waarbij een hoge ruimtesnelheid wordt toegepast, zoals boven ongeveer 2,0 volume
35 toevoer/uur/volumereactor. Een hogere ruimtesnelheid betekent een lagere omzetting van voeding per doorgang in de reactor, hoewel niet-omgezet sorbitol in een winningstrap kan worden afgescheiden

en naar de reactor gerecirculeerd. Een hogere ruimtesnelheid (of kortere verblijfstijd) helpt de vorming van ongewenste produkten uit secundaire reacties te miniseren.

Na katalytische reactie van de voeding wordt de druk van de
5 reactiezone-effluentstroom verlaagd, waarna deze wordt gedemineraliseerd en naar winningstrappen met inbegrip van destillatietrappen geleid, waarbij alle produkten, zoals alcoholen, water en glycolen, die lager koken dan het gewenste glycerolprodukt, worden verwijderd en een hoge opbrengst van glycerol en andere gewenste
10 produkten wordt verkregen. Na verwijdering van de vluchtige materialen wordt bij voorkeur een belangrijk deel van de zware bodemfractiestroom, die niet-omgezette sorbitolvoeding bevat, naar de reactiezone gerecirculeerd voor verdere katalytische reactie en omzetting in voornamelijk glycerolprodukt. De opbrengst uit de
15 werkwijze na de destillatie is 40-50 gew.% glycerol, gebaseerd op sorbitolvoeding, waarbij de rest uit glycolen en andere ondergeschikte produkten bestaat.

De werkwijze volgens de uitvinding voor de katalytische hydrogenering van alditolen ter bereiding van glycerolen, geeft het
20 voordeel van een verbeterde continue werkwijze in een katalytische vastebed-reactorconfiguratie met neerwaartse stroming, waarbij na regeneratie een zeer actieve gestabiliseerde nikkelkatalysator met gekozen deeltjesafmeting en verbeterde selectiviteit wordt verkregen. Tevens wordt een lagere waterstofdeeldruk en een hogere
25 vloeistof-ruimtesnelheid/uur (LHSV) toegepast dan in bekende werkwijzen. Deze eigenschappen worden volgens de uitvinding zodanig gecombineerd, dat men over een sorbitolhydrogenolysewerkwijze beschikt die uitstekende resultaten levert en voor commerciële doeleinden beter geschikt is dan tot nu toe bekende werkwijzen.

30 Fig. 1 is een schematische voorstelling van de sorbitolhydrogenolysewerkwijze, met inbegrip van de katalytische reactie en verschillende produktdestillatietrappen.

Fig. 2 is een schematische voorstelling van de tegenstroom van sorbitoltoevoer en waterstof in de reactor.

35 Zoals aangegeven in fig. 1 wordt een 20-50 gew.%'s sorbitoloplossing, zoals verkregen uit glucose, in een wateroplossing toegevoerd bij 10. De pJ van de oplossing wordt zodanig geregeld,

dat een eventuele belangrijke mate van uitloging van nikkel uit de katalysator wordt vermeden en deze zal gewoonlijk worden ingesteld in het gebied van 7-14 door toevoeging van een alkalipromotor bij 11, bij voorkeur 0,1-1 gew.% calciumhydroxyde. De alkalipromotor 5 dient geheel in oplossing te blijven, aangezien eventuele overmaat-promotor op de katalysator kan neerslaan en de activiteit daarvan kan verlagen. De verkregen toevoerstroomoplossing gemengd bij 8, wordt bij 12 onder druk gebracht en tezamen met verse waterstof uit 13 door voorverhitter 15 geleid, waar deze met geschikte 10 apparatuur tot ongeveer 200°C wordt verhit. De toevoerstroom wordt gewoonlijk gemengd met een recirculaatstroom 14 die niet-omgezet sorbitol bevat, alsmede enige alditolen met 4-5 koolstofatomen en enige polyglycerolen, en vervolgens naar reactor 16 geleid.

Reactor 16 bevat een vast bed van fijnverdeelde katalysator 17 15 waarbij de vloeistoftoevoer en het waterstofgas bij voorkeur in benedenwaartse richting door het bed worden gepasseerd in nauw contact met de katalysator. De reactor wordt op een verhoogde temperatuur en druk gehouden binnen het gebied van 220-225°C en een waterstofdeeldruk van 84-140 kg/cm². De toevoersnelheid 20 van de sorbitoloplossing of vloeistofruimtesnelheid/uur dient ten minste ongeveer 1,8 te zijn en behoeft voor een goede hydrogenolyse-reactie-resultaten gewoonlijk niet hoger te zijn dan ongeveer 2,8 V_t/uur/V_k. De waterstofgas/vloeistofvolumeverhouding dient voor een goed contact tussen de vloeistofoplossing en de katalysator 25 op ten minste ongeveer 1000 te worden gehandhaafd en behoeft gewoonlijk niet hoger te zijn dan ongeveer 5000. Tevens wordt de toevoervloeistofmassasnelheid gewoonlijk gehandhaafd in het gebied van 9800-14700 kg/uur/m² (2000-3000 lb/uur/ft²). Het sorbitol wordt gereageerd en omgezet in ten minste ongeveer 30 gew.% glycerol, 30 tezamen met enige glycolprodukten.

De in reactor 16 toegepaste katalysator is een speciaal gereduceerde en gestabiliseerde hoge geconcentreerde nikkelkatalysator op kiezelgoerdrager, die 60-66 gew.% nikkel bevat en een deeltjesafmeting heeft van 1,45-4,75 mm (4-12 mesh US). De katalysator 35 wordt bij gebruikt tot aan een bepaalde levensduur meer actief, ten gevolge van de toepassing van een "gestabiliseerde" katalysator, nl. een katalysator, die bedekt is met een monomoleculaire laag van kooldioxyde, waardoor spontane oxydatie van het in sterk actieve

8105087

nikkel, wanneer de katalysator gedurende het laden in de reactor aan de lucht wordt blootgesteld, wordt voorkomen. In de industriële praktijk wordt de katalysator gewoonlijk ter plaatse met waterstof voor gereduceerd om een maximale omzetting van sorbitol in glycerolen 5 te bereiken. Het is gewoonlijk voldoende de voorbehandelingstrap tot ongeveer 2 uur te beperken, aangezien een te hoge begin-activiteit koolafzetting op de katalysator kan veroorzaken.

Aangezien de katalysator bij langdurig gebruik voor oxydatie wordt geïnactiveerd en moet worden geregenereerd om geschikte 10 sorbitolomzettingsswaarden te handhaven, worden voor afwisselend gebruik paren parallel verbonden katalysatorreactoren voorzien. Nadat de katalysator gedurende een periode van ten minste ongeveer 20 uur in bedrijf is geweest, en de omzetting van sorbitol is gedaald tot beneden ongeveer 30 gew.%, welke periode gewoonlijk niet 15 langer is dan ongeveer 200 uur, wordt de toevoer uit reactor 16 overgeschakeld naar wisselreactor 16a, die katalysatorbed 17a bevat. De verbruikte katalysator 17 kan worden geregenereerd door deze eerst ter verwijdering van reactieproducten met water of een water-methanoloplossing te wassen en vervolgens bij een temperatuur 20 van 260-345°C en atmosferische druk gedurende 2-10 uur met waterstof in aanraking te brengen ter verwijdering van oxydatieproducten. Regeneratie van de katalysator geschiedt bij voorkeur na 24-150 uur bedrijf door deze gedurende ongeveer 4 uur met 25% water-75% methanol-oplossing te wassen en vervolgens bij een temperatuur van 260-345°C 25 met stromende waterstof bij atmosferische druk gedurende ongeveer 8 uur in aanraking te brengen.

De reactoreffluentstroom bij 18 wordt in warmtewisselaar 19 gekoeld door een geschikt fluidum zoals water en/of een andere processtroom, die moet worden verhit, bij voorbeeld een waterstofproces- 30 stroom. De gekoelde stroom wordt naar de hogedrukseparator 20 gepasseerd, waarin het fluidum wordt gescheiden in een topfractie-gasstroom 22 en een bodemfractievloeistofstroom 24. De topfractiestroom 22 bevat in hoofdzaak waterstof en enig methaan en wordt, nadat de druk ervan bij 23 is verlaagd, naar de waterstofzuiverings- 35 eenheid 50 geleid. Hier wordt het gas tot ongeveer 90 vol.% waterstof gezuiverd en wordt het als stroom 51 via compressor 52 voor hergebruik naar reactor 16 gerecirculeerd.

De separatorbodemfractiestroom 24 wordt bij 25 gedeminerali-
seerd onder verwijdering van calcium- of natriumionen, die bij 11
zijn toegevoegd. De gedemineraliseerde vloeistof wordt bij ongeveer
5 atmosferische druk naar de alkoholscheidingskolom 26 geleid, waar
de éénwaardige alcoholen als stroom 27 worden verwijderd. De bodem-
fractiestroom 28 wordt bij 29 voorverhit en naar de lagedruk-
scheider 30 geleid, waaruit de topfractie waterdampstroom 31 wordt
afgevoerd. De bodemfractiestroom 32 wordt naar de waterdestillatie-
10 kolom 34 geleid, waaruit de topfractiewaterdampstroom 33 wordt
samen gevoegd met stroom 31. Men hoeft gewoonlijk niet onder vacuum
te werken, aangezien de temperatuur bij het onder einde van de
kolommen 26 en 34, wanneer bij atmosferische druk wordt gewerkt,
de ontledingstemperatuur van ongeveer 290°C voor glycerol niet over-
15 schrijdt.

De druk van de vloeistofprodukten 35 uit de bodem van water-
kolom 34 wordt tot ongeveer 50-200 mmHg verlaagd, waarna deze pro-
dukten naar de propyleenglycolwinningskolom 36 worden gevoerd om te
verzekeren dat de temperatuur aan de bodem van deze kolom niet hoger
20 is dan de glycerolontledingstemperatuur (ongeveer 200°C).
In de topfractiestroom 37 wordt propyleenglycol in een gewichts-
concentratie van ongeveer 92% gewonnen, waarbij de onzuiverheden
in hoofdzaak uit diolen bestaan. De bodemfractie 38 uit de
propyleenglycolkolom 36 wordt naar de ethyleenglycolwinnings-
25 kolom 40 gepasseerd, die eveneens onder een vacuum wordt bedreven.
De vacuumdruk die aan de bodem van kolom 40 wordt gehandhaafd, is
iets lager dan in de propyleenglycolkolom 36 om te voorkomen, dat
de temperatuur de ontledingstemperatuur van glycerol zal overschrijden.
Ethyleenglycol met hoge zuiverheid wordt gewonnen als topfractie-
30 stroom 41, en de bodemfractiestroom 42 wordt naar de ruwe glycerol-
kolom 44 geleid om bij 43 resterende sporen van diolen, triolen en
glycerolen te winnen. De bodemfractiestroom 45 wordt naar de eind-
destillatietrap 46 geleid teneinde glycerol met hoge zuiverheid te
verkrijgen.

35 Aangezien gebleken is, dat trage vacuumdestillatieprocedures
voor glycerol gewoonlijk aanleiding geven tot ongewenste reacties
en de vorming van polyglycerideprodukten, is het ter voorkoming
van dergelijke ongewenste nevenreacties, voordelig, een dergelijke

8105087

destillatie bij minimale temperaturen uit te voeren, bij voorkeur niet hoger dan ongeveer 200°C . Aldus wordt voor de destillatietrap 46 bij voorkeur een dunne filmverdamping toegepast, zoals door een vallende film- of wisfilmtypewerdmper. Voor deze einddestillatie-
5 trap wordt bij voorkeur dunnefilmverdamping bij een lager vacuum van ongeveer 10-30 mmHg toegepast om de temperatuur niet te laten stijgen tot boven ongeveer 200°C en aldus eventuele ongewenste nevenreacties te miniseren. Een glycerolproduktstroom 47 met hoge zuiverheid (98-99%) kan als topfractie uit de dunnefilm-
10 verdamper 46 worden verkregen. De bodemfractiestroom 48 uit verdampereenheid 46 bevat alditolen met 4-6 koolstofatomen, aldosen met 4-6 koolstofatomen en polyglycerolen. Een deel 14 van stroom 48 wordt naar de sorbitolomzettingsreactor 16 gerecirculeerd voor verdere reactie, terwijl de rest als zware spuistroom 49 wordt ver-
15 wijderd.

Desgewenst kan een deel 9 van de alcoholstroom 27 naar de mengtrap 8 worden gerecirculeerd om ten minste een deel van de vloeistofoplossing voor de toevoerstroom te voorzien. Vanwege de verhoogde oplosbaarheid van waterstof in water in aanwezigheid van
20 alcohol, kan de totale werkdruk belangrijk worden verlaagd, hetgeen een besparing aan investeringskosten voor het proces betekent.

Wanneer het gewenst is een hogere omzetting van de sorbitoltoevoer in glycerol en glycolprodukten te bereiken, is het voordelig een bepaalde mate van waterstoftegenstroom in het reactorkatalysator-
25 bed in te stellen, zoals globaal voorgesteld door fig. 2. Een dergelijke tegenstroom van sorbitoltoevoer en waterstof is soms meer gewenst dan gelijkstroom, aangezien in het afwaartse deel van het reactorkatalysatorbed een hogere waterstofdeeldruk wordt geleverd, waardoor de mate van polymerisatie van glycerol wordt
30 verlaagd en het alditol-suikerevenwicht naar de vorming van alditolen kan worden verschoven. Tevens kan met de voeding enig gerecirculeerd waterstof worden geïntroduceerd. Geschikte reactortypen zijn een tegenstroom-gepaktebedreactor, getoond in de fig. 1 en 2, of een tegenstroom-propstroomreactor, waarin de toevoervloeistof de
35 katalysator in de vorm van fijnverdeelde gesuspendeerde deeltjes bevat.

De voorverhitte sorbitoltoevoerstroom met een temperatuur

van 90-205°C bij 54 wordt naar de katalytische reactor 56 of 57 geleid, waarbij de katalysator in de andere reactor wordt geregenereerd. De waterstofstroom 55 wordt zo nodig bij 55a verhit en stroom 58 of 59 wordt in tegenstroom ten opzichte van de sorbitoltoevoer door het in gebruik zijnde katalysatorbed geleid. De kritische snelheid van waterstof dient zodanig te zijn, dat het bed niet wordt doorlopen door naar benedengaande vloeistof, waarbij waterstof bij 60 of 61 wordt verwijderd en naar een zuiveringstrap 50 gevoerd. Uit de reactor wordt de omgezette effluentstroom 62, die glycerol, glycolen en alcoholen bevat; naar verdere procestrappen gevoerd voor het winnen van glycerolprodukt, zoals beschreven voor de uitvoeringsvorm van fig. 1.

Om uit de tegenstroomopstelling voor de toevoer- en de waterstofstromen meer voordeel te trekken, dient de sorbitolhydrogenolysereactie in een veelvoud van reactietrappen te worden uitgevoerd, waarbij in de opeenvolgende trappen hogere waterstofdeeldrukken worden ingesteld. Hierbij kan worden opgemerkt, dat de hydrogenolyses bij een dergelijke tegenstroom van de sorbitoltoevoer en waterstof bij een meer gematigde, lagere ruimte-snelheid kunnen worden uitgevoerd dan bij gelijkstroom.

De uitvinding wordt thans door de volgende voorbeelden geïllustreerd, die niet als beperkend zijn bedoeld.

Voorbeeld I

In een kleine vastebedreactor met een katalysatorbed, bestaande uit 60 gew.% poreuze nikkel-op-kiezelgoerdrager en met een deeltjesafmeting van 0,020-0,45 cm (equivalent diameter) werden experimentele proeven uitgevoerd onder toepassing van een sorbitol-watertoevoeroplossing, die verschillende concentraties sorbitol, nl. tussen ongeveer 25 en 45 gew.% bevat. Proeven met de fijngemaakte katalysator van kleinere afmetingen werden uitgevoerd in een reactor met een binnendiameter van 1,18 cm en een hoogte van 30,5 cm, terwijl proeven met de grotere pellet-katalysator werden uitgevoerd in een reactor met een diameter van 2,5 cm en een hoogte van 38 cm. De resultaten van de proeven, die werden uitgevoerd bij een ruimte-snelheid van $2,0 V_t/h/V_k$ en een katalysatorlevensduur tot 16 uur worden vermeld in tabel A, die het effect van sorbitoltoevoerconcentratie en de reactortemperatuur op het gewichtspercentage sorbitol en de opbrengst aan glycerol aangeeft.

8105087

T A B E L A

Proef Nr.	Sorbitol- toevoer concentra- tie gew. %	Reactor- tempera- tuur °C	Katalysator afmeting, cm	Sorbitol- opbrengst	Glycerol- opbrengst [≠]
5	1	25	230	0,185	0,18
	2	36	230	0,185	0,375
	3	44	230	0,185	0,531
	4	25	260	0,185	<0,01
	5	36	260	0,185	<0,01
10	6	44	260	0,185	<0,01
	7	25	230	0,439	0,348
	8	36	230	0,439	0,502
	9	44	230	0,439	0,613
	10	25	260	0,439	0,106
15	11	36	260	0,439	0,044
	12	44	260	0,439	0,016

[≠]De opbrengst van glycerol wordt uitgedrukt in kg/kg omgezet sorbitol.

Deze resultaten geven twee tegenovergestelde tendenzen aan met betrekking tot het effect van de reactietemperatuur naarmate de sorbitoltoevoerconcentratie toeneemt. Bij een lagere reactietemperatuur (230°C) neemt de omzetting van sorbitol af naarmate de sorbitoltoevoerconcentratie toeneemt, terwijl bij een hogere temperatuur (260°C) de omzetting van sorbitol en de verhoogde sorbitoltoevoerconcentratie toeneemt. Op soortgelijke wijze neemt de glycerolopbrengst bij lagere temperatuur af maar neemt deze bij hogere temperatuur bij verhoogde sorbitoltoevoerconcentratie toe. Een waarschijnlijke verklaring voor deze tegenovergestelde tendens wat de opbrengst betreft is dat sorbitolhydrogenolyse hetzij matig exotherm of sterk exotherm is, afhankelijk van de aard van de produkten (glycerol en ethyleenglycolbereidingsreacties zijn matig exotherm, terwijl propyleenglycolproduktie sterk exotherm is). Het blijkt dat bij een lagere reactietemperatuur de verhouding van vrijkomende warmte en de warmtetoevoersnelheid of verwijdersnelheid, zodanig was, dat het omzettingsniveau bij verhoogde toevoerconcentratie daalde.

Bij een hoge temperatuur was de verhouding echter zodanig, dat door de exotherme omstandigheden de hydrogenolysesnelheid werd verhoogd, waardoor bij toename van de toevoerconcentratie dezelfde of een enigszins hogere omzetting werd verkregen. De glycerolopbrengst weerspiegelt in wezen de tendens van de sorbitolomzetting, aangezien dit het belangrijkste produkt van het hydrogenolyseproces vormt.

Voorbeeld II

Het effect van de katalysatordeeltjesafmeting op de sorbitolomzetting en de glycerolopbrengst bij een reactortemperatuur van 260°C en een ruimtesnelheid van 2,0 V_t /uur/ V_k wordt voor verschillende katalysatorbedhoogten wordt aangegeven in tabel B.

T A B E L B

Proef Nr.	Katalysator equivalent diameter cm	Katalysator levensduur, uren	Katalysator- bed, hoogte cm	Glycerol- opbrengst [‡]
15				
1	0,191	60	20	0,1
2	0,318	60	20	0,118
3	0,445	60	20	0,133
20				
4	0,191	120	20	0,114
5	0,318	120	20	0,108
6	0,445	120	20	0,095
7	0,191	16	15	0,13
8	0,318	16	15	0,186
25				
9	0,445	16	15	0,255
10	0,191	120	15	0,136
11	0,318	120	15	0,135
12	0,445	120	15	0,122

[‡]Opbrengst van glycerol in kg/kg omgezet sorbitol.

Uit de resultaten van tabel B blijkt, dat in het algemeen de opbrengst aan glycerol toeneemt bij een grotere diameter van de katalysatorhouder, wanneer de katalysator tamelijk vers of een levensduur van minder dan ongeveer 100 uur heeft. Deze tendens in de glycerolopbrengst wordt echter omgekeerd, naarmate de katalysatorlevensduur tot boven ongeveer 100 uur stijgt. De omzetting van sorbitol toonde dezelfde tendens, d.w.z. een lagere omzetting bij

8105087

een grotere katalysatordeeltjesdiameter onafhankelijk van de levensduur van de katalysator.

Voorbeeld III

Aangezien bleek dat de katalysatoractiviteit voor de
5 sorbitolhydrogenolyse, na ten minste ongeveer 20 uren bedrijf
daalde, werden verdere proeven uitgevoerd om een aanvaardbare
katalysatorlevensduur te bepalen alvorens regeneratie nodig is om
de gewenste glycerolproduktopbrengsten te handhaven. Proeven werden
uitgevoerd met 25 gew.%'s sorbitoloplossing in water onder toe-
10 passing van 60% nikkel-op-kiezelgoetkatalysator met een deeltjes-
afmeting van 0,19 μm en een 0,44 μm equivalent diameter. Gedurende de
regeneratie werd de katalysator gewassen met een oplosmiddeloplos-
sing die 25 gew.% water en 75 gew.% methanol bevatte, waarna de
katalysator bij 302°C, atmosferische druk en een waterstofstroom-
15 snelheid van 3,54 $\text{dm}^3/\text{minuut}$ gedurende 4 uur met waterstof in
aanraking werd gebracht. De algemene samenhang waargenomen tussen
katalysatorlevensduur, katalysatordeeltjesafmeting en glycerol-
opbrengst tot een katalysatorlevensduur van ongeveer 120 uur
voor een typerende ruimtesnelheid van 2,0 Vf/uur/Vc wordt vermeld
20 in tabel G.

T A B E L C

Proef Nr.	Katalysator- leeftijd, uren	Katalysator- afmeting cm	Reactor- temperatuur °C	Bed- hoogte cm	Glycerol- opbrengst [≠]	
5	1	20	0,185	230	20	0,413
	2	70	0,185	230	20	0,411
	3	120	0,185	230	20	0,421
	4	20	0,439	230	15	0,70
	5	70	0,439	230	15	0,546
10	6	120	0,439	230	15	0,369
	7	20	0,185	260	20	0,095
	8	70	0,185	260	20	0,1
	9	120	0,185	260	20	0,114
	10	20	0,439	260	15	0,246
15	11	70	0,439	260	15	0,176
	12	120	0,439	260	15	0,123

[#]kg/kg omgezet sorbitol.

Uit tabel C. blijkt, dat met een verhoogde katalysatorlevens-
duur de opbrengst aan glycerol toeneemt voor de kleineren (fijnge-
20 maakte) katalysatordeeltjesafmeting, terwijl de glycerolopbrengst
voor de grotere (pellet-) katalysatorafmeting afneemt. Verwacht wordt,
dat voor commerciële uitvoeriger een katalysator met een kleinere
afmeting kan worden gebruikt bij een levensduur groter dan
120 uur, terwijl de levensduur van een katalysator met een grotere
25 pelletafmeting, alvorens regeneratie nodig is, beperkt dient te
worden tot ongeveer 100 uur. Beide katalysatorafmetingen zijn echter
geschikt voor het bereiken van de gewenste opbrengsten aan glycerol-
produkt.

Aldus blijkt, dat in het algemeen voor katalysatordeeltjes
30 met een equivalent diameter groter dan ongeveer 0,38 cm het
regenereren dient plaats te vinden na ongeveer 100 uur bedrijf.
Voor kleinere katalysatordeeltjes kan een hogere katalysatorlevens-
duur worden aangehouden tot ongeveer 200 uur. Met een dergelijke
katalysatorafmeting en levensduur is het gewenst, dat vóór de
35 regeneratieprocedure een sorbitolomzetting tussen ongeveer 40 en
70 gew.% van de sorbitoltoevoer wordt gehandhaafd, terwijl door de
recirculatie van niet-omgezette sorbitolfractie een opbrengst aan

8105087

glycerol van 20-50 gew.% verkregen kan worden, gebaseerd op omgezet sorbitol. Tevens wordt opgemerkt, dat de katalysatorselectiviteit voor glycerolprodukt wordt verbeterd, wanneer een geregeneerde katalysator in plaats van een verse katalysator wordt

5 toegepast.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het katalytisch hydrogeneren van een aditol-oplossing ter bereiding van glycerol, met het kenmerk, dat deze volgende trappen omvat:.

a) er wordt uitgegaan van een toevoerstroomplossing die
5 ten minste ongeveer 15 gew.% alditol bevat, welke toevoerstroombvoldoende alkalisch promotormateriaal wordt toegevoegd om de pH binnen het gebied van 7-14 in te stellen;
b) de toevoeroplossing en het waterstofgas worden voorverhit tot een temperatuur van ten minste ongeveer 93°C en het verhitte
10 toevoerstroommengsel wordt geïntroduceerd in een vastebedreactiezone die een fijnverdeelde, hoog actieve gestabiliseerde nikkelkatalysator op een inerte drager met een deeltjesafmeting van 0,13-0,64 cm bevat;

c) de reactiezoneomstandigheden worden gehandhaafd op een
15 temperatuur binnen het traject van 200-265°C, een waterstofdeeldruk van 84-140 kg/cm², een vloeistof-ruimtesnelheid/uur (LHSV) van 1,5-3,0 en een katalysatorlevensduur van ten minste ongeveer 20 uren teneinde een omzetting van ten minste ongeveer 30 gew.% van het alditol in glycerol- en glycerolprodukten te bereiken;

20 d) uit de reactiezone wordt een glycerol en glycolen bevattende stroom afgevoerd en genoemde stroom wordt door fasescheiding in een gasvormig en een vloeibaar deel verdeeld;

e) het vloeibare deel wordt gedestilleerd ter verwijdering van alcoholen en water;

25 f) de resterende stroom wordt bij subatmosferische druk gedestilleerd ter verwijdering van glycolen en ter vorming van een zeer zuiver glycerolprodukt, alsmede een zware vloeibare bodemfractie, die niet-omgezet alditol bevat;

g) ten minste een deel van genoemde bodemfractie wordt naar
30 de reactiezone gerecirculeerd ter verdere katalytische omzetting van de alditolen ter bereiding van in hoofdzaak glycerolprodukt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de toevoerstroombv 20-60 gew.% sorbitol in een waterige oplossing bevat, de reactiezoneomstandigheden worden gehandhaafd op een temperatuur
35 binnen het traject van 225-250°C, een waterstofdeeldruk van 98-133 kg/cm²,



8105087

een vloeistof-ruimtesnelheid/uur van 2,0-2,7; en de katalysatorlevensduur door periodieke regeneratie wordt gehandhaafd in het gebied van 20-200 uur, waarbij de sorbitoltoevoeroplossing voor 30-70% wordt omgezet in hoofdzaak glycerol met als rest

5 polyolen.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de aan de toevoerstroom in (a) toegevoegde promotor een calciumhydroxydeoplossing is die ongeveer 0,1-2,0 gew.% van de toevoerstroom omvat.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de 10 katalysator 50-65 gew.% poreuze nikkel op silicadrager omvat en een deeltjesafmeting heeft van 0,17-0,34 cm en tweevoudige, parallel verbonden katalytische reactiezones worden voorzien om een continue werkwijze mogelijk te maken door in één reactiezone te werken en in de andere zone de katalysator te regenereren, steeds wanneer 15 de alditolomzetting tot beneden ongeveer 40 gew.% daalt.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de in trap (e) verwijderde alcoholen worden gerecirculeerd om bij te dragen aan de toevoerstroomoplossing in trap (a).

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de glycerol- 20 produktscheiding in trap (f) wordt bereikt door vacuumdestillatie bij 10-60 mm kwikdruk ter verwijdering van niet-omgezette alditolen en ter vorming van 80-95 gew.% zuiver glycerolprodukt.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat bij de einddestillatietrap een dunnefilmverdamping bij 10-60 mm kwik- 25 druk wordt toegepast, waarbij een destillatietemperatuur wordt verkregen niet hoger dan ongeveer 205°C, om ongewenste nevenreacties te verhinderen.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de toevoer- stroom en de waterstof in tegenstroom door de katalytische reactie- 30 zone worden geleid.

9. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de katalysatordeeltjesafmeting binnen het traject van 0,15-0,38 cm equivalentdiameter ligt en de katalysator na ongeveer 200 uren bedrijf wordt geregenereerd.

35 10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de katalysatorlevensduur wordt geregeld door regeneratie na ten minste ongeveer 20 uren bedrijf, waarbij de katalysator met een wateroplos-

sing wordt gewassen ter verwijdering van neerslag en vervolgens bij een temperatuur van 260-345°C gedurende ten minste ongeveer 2 uur met stromende waterstof in aanraking wordt gebracht om vervolgens weer in bedrijf te worden genomen.

- 5 11. Werkwijze voor het katalytisch omzetten van sorbitoloplossing ter vorming van in hoofdzaak glycerolprodukt, met het kenmerk, dat de volgende trappen worden omvat:

a) er wordt uitgegaan van een toevoerstroom, die 20-60 gew.% sorbitol in waterige oplossing bevat;

- 10 b) calciumhydroxydepromotor wordt aan de toevoerstroom toegevoegd in een hoeveelheid van 0,1-1,0 gew.%m waarbij de pH wordt ingesteld op 7-14;

c) de toevoeroplossing wordt tezamen met waterstofgas voorverhit tot ten minste ongeveer 93°C en het verhitte toevoerstroom-

- 15 mengsel wordt gevoerd in een vastebedreactiezone die een fijnverdeelde hoog actieve gestabiliseerde nikkelkatalysator met 50-66 gew.% nikkel op silicadrager bevat;

d) de omstandigheden in de reactiezone worden gehandhaafd op een temperatuur binnen het gebied van 225-260°C, een waterstof-
20 deeldruk van 98-133 kg/cm², een vloeistof-ruimtesnelheid/uur van 2,0-2,7 en een katalysatorlevensduur van 20-200 uur, teneinde een 30-70 gew.% omzetting van het sorbitol te bereiken, waarbij in hoofdzaak glycerol met als rest polyolen wordt gevormd;

e) uit de reactiezone wordt een glycerol en glycolprodukten
25 bevattende stroom afgevoerd welke in een gasvormig deel en een vloeibaar deel wordt gescheiden;

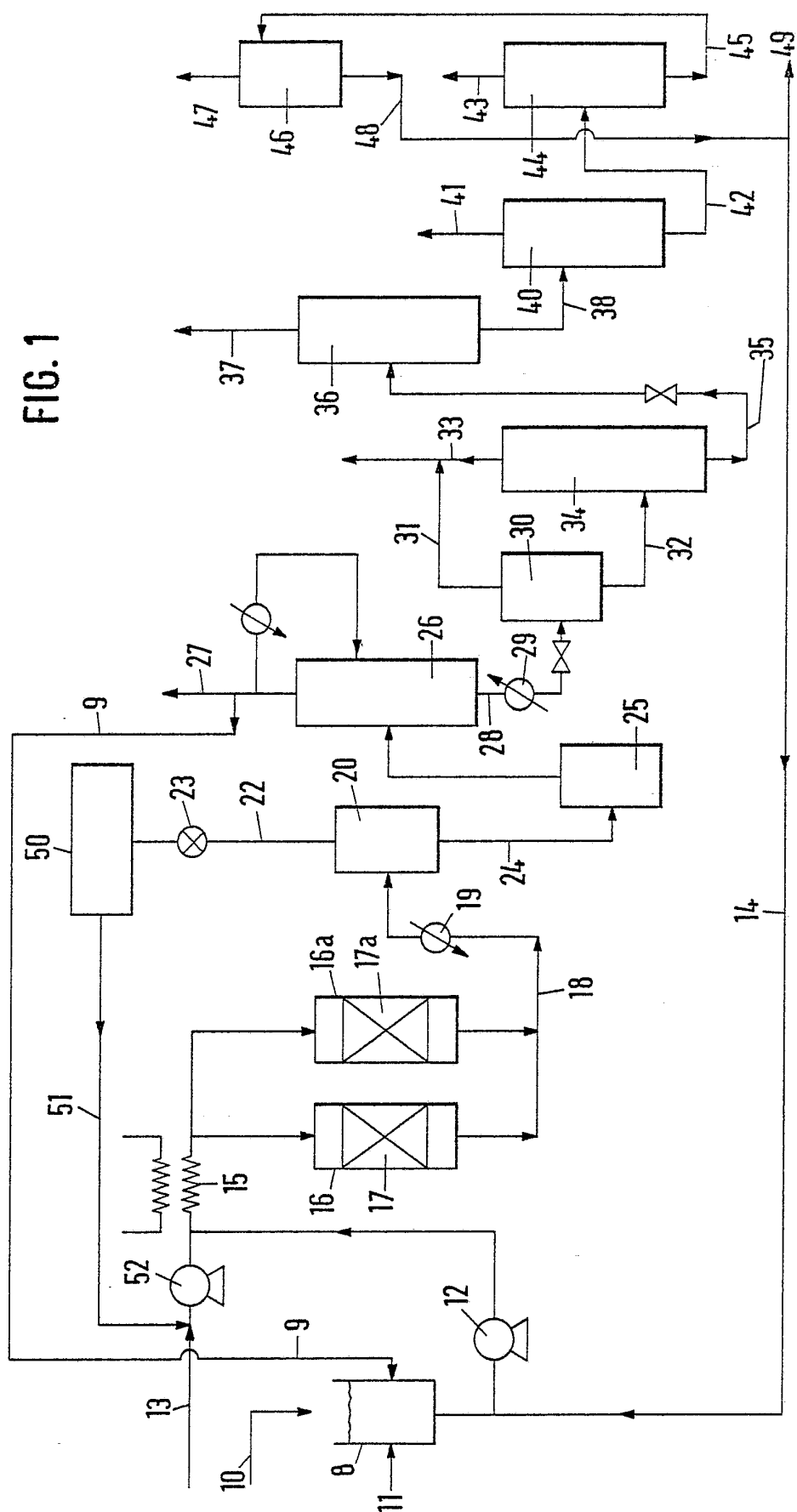
f) het vloeibare deel wordt gedestilleerd ter verwijdering van alcoholen, water en glycolen;

g) de resterende stroom wordt in een vacuumdestillatietrap
30 gehandhaafd op 10-60 mmHg druk gedestilleerd ter verwijdering van niet-omgezette alditolen, waarbij 40-90 gew.% zuiver glycerolprodukt en een zware bodemfractievloeistofstroom die niet-omgezet sorbitol bevat wordt verkregen en

h) ten minste een deel van genoemde bodemfractiestroom wordt
35 naar de reactiezone gerecirculeerd voor verdere katalytische omzetting van sorbitol waarbij in hoofdzaak glycerolprodukt wordt gevormd.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de deeltjesafmeting van de katalysator 0,38-0,50 cm equivalent diameter is en de katalysator na 30-150 uren wordt geregenereerd teneinde een verbeterde selectiviteit van glycerolprodukt te leveren.

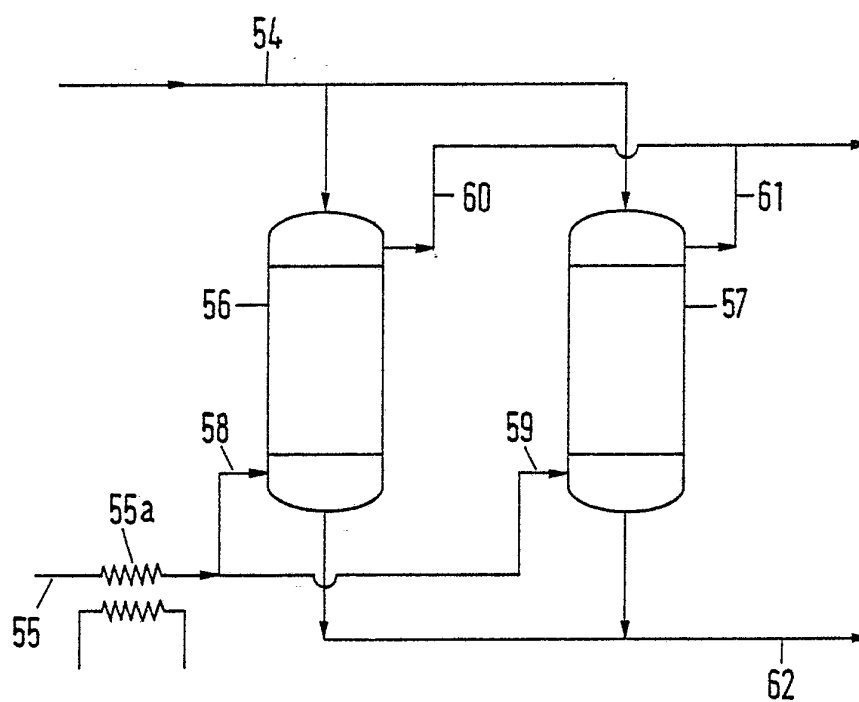
FIG. 1



8105087

Hydrocarbon Research, Inc.

FIG. 2



8105087