



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 14 925 T2** 2004.05.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 053 217 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 14 925.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/23389**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 957 540.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/029643**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.11.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **17.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 29/141**

C07C 29/80, C07C 31/10

(30) Unionspriorität:

989144 **11.12.1997** **US**

(73) Patentinhaber:

Celanese International Corp., Dallas, Tex., US

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IE, IT, LI, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

**UNRUH, D., Jerry, Corpus Christi, US; RYAN, A.,
Debra, Corpus Christi, US; DUGAN, L., Shannon,
Maize, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON N-PROPANOL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines gereinigten n-Propanols durch die Hydrierung von Propionaldehyd und die fraktionierte Destillation des sich ergebenden rohen n-Propanols.

Hintergrundinformationen, einschließlich einer Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Es ist bekannt, n-Propanol durch die Hydrierung von Propionaldehyd herzustellen, der z. B. durch die Hydroformylierung von Ethylen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff erhalten wird. Damit n-Propanol jedoch für verschiedene Anwendungen, z. B. als Lösungsmittel für pflanzliche Öle, Wachse, Harze und Celluloseester und -ether bei der Herstellung von Polieverbindungen, Bremsflüssigkeiten und verschiedenen Propyl-Verbindungen, geeignet ist, muss es einen hohen Reinheitsgrad aufweisen, einschließlich eines vorgegebenen geringen Gehalts an bestimmten Verunreinigungen, die durch die Hydroformylierungs- und Hydrierungsreaktionen gebildet werden. Um dieses Problem zu lösen, muss das rohe n-Propanol, das durch die Hydrierungsreaktion gebildet wurde, gereinigt werden, im allgemeinen durch fraktionierte Destillation. Wenn irgendeiner der herkömmlichen Katalysatoren wie Raney-Nickel für die Hydrierung von Propionaldehyd zu n-Propanol verwendet wird, bilden sich häufig unerwünscht große Mengen an bestimmten Verunreinigungen in Gegenwart von wenig Wasser oder keinem Wasser, und zwar als Ergebnis von Nebenreaktionen der Hydrierungsreaktion, wobei zwei der signifikanteren Verunreinigungen n-Propylpropionat (prpr) und Di-n-propyl-ether (DPE) sind. Um die Mengen solcher Verunreinigungen zu reduzieren, die sich als Ergebnis dieser Nebenreaktionen gebildet haben, wird die rohe Propionaldehyd-Beschickung der Hydrierungsreaktion – wenn Raney-Nickel als Hydrierungskatalysator verwendet wird – so eingestellt, dass sie eine beträchtliche Menge an Wasser enthält, z. B. wenigstens etwa 4,0 Gew.-% und bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschickung der Hydrierungsreaktion, was in etwa den gleichen Prozentgehalt an Wasser in dem rohen n-Propanol-Produkt der Umsetzung ergibt, bezogen auf das Gewicht eines solchen Produkts. Obwohl diese Menge an Wasser eine reduzierte Produktion von prpr- und DPE-Nebenprodukten aus der Hydrierungsreaktion ergibt, erschwert sie jedoch die Abtrennung des prpr vom n-Propanol in der Fraktionierkolonne, trotz eines Siedepunkts des prpr von etwa 122°C, da ein prpr/Wasser-Azeotrop einen Siedepunkt von etwa 88°C hat, was zum Vorliegen von flüssigem prpr oberhalb des Entnahmepunkts von gereinigtem n-Propanol in der Kolonne führt. Darüber hinaus erschwert das Vorliegen einer großen Wassermenge in der Fraktionierkolonne die Gewinnung von gereinigtem n-Propanol aus der Fraktionierkolonne, da n-Propanol ein binäres Azeotrop mit Wasser bildet, das einen Siedepunkt von etwa 87°C hat, und ein ternäres Azeotrop mit Wasser und DPE bildet, das einen Siedepunkt von etwa 74°C hat, die als Ströme separat vom Strom des gereinigten n-Propanols mit einem Siedepunkt von etwa 97°C aus der Kolonne abgezogen werden müssen und separat gereinigt werden müssen. Schließlich ergibt das Vorliegen einer relativ großen Wassermenge einen beträchtlichen Energieverbrauch, im allgemeinen durch Dampfverbrauch, um das vorliegende Wasser zu verdampfen, und dieselbe kann auch eine größere Reinigungskolonne erforderlich machen, als sie ansonsten notwendig wäre, um die Reinigung durchzuführen. Somit ist jede Abänderung des Verfahrens erwünscht, die eine reduzierte Menge an Wasser – das in dem Reaktor und in der Fraktionierkolonne erforderlich ist – und somit eine Reduktion des Energieverbrauchs und möglicherweise der Größe der Kolonne ergibt, ohne dass irgendeine Zunahme der Menge an prpr, das in dem Produkt vorliegt, erfolgt, die üblicherweise aus dem reduzierten Vorliegen von Wasser in der Hydrierungsreaktion resultieren würde.

[0003] Das UK Patent Nr. 1,579,159 offenbart ein Verfahren zur Hydrierung eines Alkanals mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, um das entsprechende Alkanol zu ergeben, das bei 130°C bis 190°C und einem Wasserstoffdruck von 30 bar bis 300 bar in flüssiger Phase in Gegenwart von Wasser unter Verwendung eines nickelhaltigen, gestützten Katalysators durchgeführt wird, wobei die aktive Masse des Katalysators 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% Nickel, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Kupfer und 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Mangan umfasst.

[0004] Die Europäische Patentanmeldung Nr. 0,269,888 A offenbart ein heterogenes Dampfphasenverfahren zur Herstellung eines Alkohols durch In-Kontakt-Bringen einer Mischung eines dampfförmigen Stroms des entsprechenden Aldehyds und eines Wasserstoff-enthaltenden Gases, wobei in dem Verfahren eine Katalysator-Zusammensetzung verwendet wird, die im Wesentlichen aus einer Mischung von reduziertem Kupferoxid und Zinkoxid besteht, in die eine geringe selektivitätsverbessernde Menge eines Selektivitätsverstärkers eingefügt ist, umfassend (I) einen Alkalimetall-Selektivitätsverstärker, der aus Natrium, Kalium, Lithium, Cäsium und deren Mischungen ausgewählt ist, und/oder (II) einen Übergangsmetall-Selektivitätsverstärker, der aus Nickel, Cobalt und deren Mischungen ausgewählt ist.

[0005] Das US Patent Nr. 4,263,449, erteilt am 21. April 1981 an Saito et al. offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, z. B. Propanol, durch die Hydroformylierung einer Alkenyl-Verbindung, z. B. Ethylen, und die Hydrierung des sich ergebenden Aldehyds in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, z. B. Raney-Cobalt. Wasser wird in einem 0,5fachen bis 30fachen Gewichtsanteil, bezogen auf den Aldehyd, der durch die Hydroformylierung hergestellt wurde, vor der Hydrierung zugegeben.

[0006] Das US Patent Nr. 4,826,799, erteilt am 2. Mal 1989 an Cheng et al., offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch das Raney-Verfahren, das die folgenden Schritte einschließt: Granulieren einer Raney-Verfahren-Metalllegierung, z. B. aus Cobalt und Aluminium, in einer Matrix von Polymer und Weichmacher und das anschließende Entfernen des Weichmachers oder des Weichmachers und Polymers und das Auslaugen des Aluminiums mit Alkali. Der Katalysator kann zur Hydrierung eines Aldehyds zum entsprechenden Alkanol verwendet werden.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0007] Gemäß der Erfindung wird gereinigtes n-Propanol durch ein Verfahren hergestellt, umfassend das In-Kontakt-Bringen von Propionaldehyd und Wasserstoff in einer Hydrierungszone mit einem aktiven, porösen Cobalt-Katalysator, z. B. Raney-Cobalt, unter den bei der Hydrierung verwendeten Temperatur- und Druckbedingungen, um Alkohole aus Aldehyden herzustellen, entweder im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser oder in Gegenwart von Wasser in einer Menge von nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des sich ergebenden rohen n-Propanol-Produkts der Hydrierungsreaktion, und das Reinigen des Reaktionsprodukts durch fraktionierte Destillation, wobei im wesentlichen kein Wasser vorliegt oder Wasser in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der rohen n-Propanol-Beschickung der Fraktionierkolonne, vorliegt.

[0008] Die Verwendung eines aktiven, porösen Cobalt-Katalysators in dem Hydrierungsverfahren ergibt überraschenderweise die Herstellung signifikant geringerer Mengen verschiedener Verunreinigungen, einschließlich des prpr und des DPE, als bei der Verwendung eines Katalysators wie Raney-Nickel. Dies ermöglicht die Verwendung einer wesentlich geringeren Menge an Wasser in der Fraktionierkolonne, in der das n-Propanol-Produkt des Hydrierungsverfahrens gereinigt wird, da weniger Wasser benötigt wird, um die Bildung von prpr und DPE während der Hydrierungsreaktion zu reduzieren, und die verringerte Wassermenge das Abtrennen des prpr vom n-Propanol in der Kolonne erleichtert, und zwar aufgrund der Tatsache, dass sich eine geringere Menge eines prpr/Wasser-Azeotrops in der Kolonne bildet. Dies wiederum reduziert die Energie, die zur Verdampfung des Wassers in der Kolonne notwendig ist, und/oder dies kann auch die Verwendung einer kleineren Kolonne oder eine größere Produktion von n-Propanol bei einer bestehenden Kolonne ermöglichen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0009] Die Propionaldehyd-Beschickung für das Verfahren der Erfindung kann aus jeder beliebigen Quelle erhalten werden, z. B. der Edelmetall-Phosphinligand-katalysierten Hydroformylierung von Ethylen. Wenn die Beschickung aus dem letzteren Verfahren erhalten wird, ist es üblicherweise nicht notwendig, sie einer ausgedehnten Reinigung zu unterziehen, bevor sie in der Hydrierung verwendet wird, obwohl eine solche Beschickung im allgemeinen behandelt wird, um den Phosphinliganden zu entfernen.

[0010] Die Cobalt-Katalysatoren, die zur Verwendung in der Hydrierungsreaktion der Erfindung geeignet sind, werden hergestellt, indem man eine Legierung aus Cobalt und wenigstens einem anderen Metall, z. B. Aluminium, mit einem chemischen Reagens z. B. Natriumhydroxid behandelt, um das andere Metall aus der Legierung zu extrahieren und um das Cobalt in einer hochporösen Form zu erhalten. Solche aktiven, porösen Cobalt-Katalysatoren sind in der Technik bekannt und können im Handel z. B. von W. R. Grace & Co. unter dem "Raney"-Handelsnamen erhalten werden. Sie können nicht gestützt oder gestützt sein, z. B. auf einem porösen Träger wie Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, wobei der metallische Anteil z. B. wenigstens 80 Gew.-% Cobalt enthält, und alle verbleibenden Metalle z. B. Aluminium, Eisen, Nickel und/oder Chrom sind, wobei Chrom – falls es vorliegt – möglicherweise als Aktivator des Cobalts wirkt. Die nicht gestützten Katalysatoren können – nur zur Erläuterung – eine durchschnittliche Teilchengröße von z. B. 15 µm bis 60 µm, ein spezifisches Gewicht von z. B. 6,5 bis 7,5 und eine Schüttdichte von z. B. etwa 1,68 bis 2,16 kg/l (14 bis 18 lb/gal), bezogen auf ein Katalysatoraufschlammungsgewicht von 56 Gew.-% Feststoffen in Wasser, aufweisen.

[0011] Die Hydrierung wird im allgemeinen unter den Hydrierungsbedingungen für die Herstellung von Alkoholen aus Aldehyden durchgeführt, z. B. bei einer Temperatur von 100°C bis 160°C, einem Wasserstoff-Manometerdruck von 689,5 bis 4827 kPa (100 bis 700 psig) und einer Katalysatorbeladung von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der flüssigen Beschickung. Zusätzlich dazu sollte die flüssige Beschickung z. B. entweder im Wesentlichen kein Wasser enthalten oder eine Menge an Wasser enthalten, z. B. bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des rohen Produkts der Hydrierungsreaktion. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Ausdrücke "im Wesentlichen Abwesenheit von

Wasser" oder "im Wesentlichen kein Wasser", wie sie in dieser Patentschrift verwendet werden, bedeuten, dass kein Wasser in den Hydrierungsreaktor und/oder die Fraktionierkolonne gegeben wird, und dass das einzige Wasser, das in dem Reaktor und gegebenenfalls in der Kolonne vorliegt, dasjenige ist, welches während der Hydrierungsreaktion selbst und in vorhergehenden Reaktionen, z. B. der Hydroformylierung, gebildet wurde. Eine solche Menge kann im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 0,5 Gew.-% liegen, bezogen auf das Gewicht des rohen n-Propanol-Ausflusses der Hydrierung, wobei kein zusätzliches Wasser zugefügt wird.

[0012] Die Hydrierungsreaktion kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, vorzugsweise mit einer gewissen Rückvermischung während der Umsetzung, z. B. ein kontinuierliches Aufschlammungsbettssystem. Ein rotierendes Mischelement ist nicht notwendig, wenn aber ein solches verwendet wird, kann es mit einer Rotationsgeschwindigkeit von z. B. 1000 bis 2000 U/min arbeiten. Die Verweilzeit der Reaktionsteilnehmer der Hydrierung in der Reaktionszone kann im Bereich von z. B. etwa 10 min bis etwa 120 min liegen. In vielen Fällen enthält das Reaktionsprodukt der Hydrierung nicht mehr als etwa 100 ppm n-Propylpropionat (prpr) oder 150 ppm Di-n-propylether (DPE), wobei jeder dieser Werte wesentlich geringer ist, als die Mengen einer solchen Verunreinigung, die üblicherweise erhalten werden, wenn die Hydrierung mit einem Raney-Nickel-Katalysator durchgeführt wird, selbst wenn das rohe n-Propanol-Produkt wenigstens 4 Gew.-% Wasser enthält, wobei die anderen Bedingungen gleich sind.

[0013] Wie festgestellt wurde, wird die Reinigung des rohen n-Propanols aus der Hydrierungszone durch fraktionierte Destillation durchgeführt, wobei im Wesentlichen kein Wasser vorliegt, oder Wasser in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschickung der Fraktionierkolonne, vorliegt. Die Wassermenge, die in die Kolonne eintritt, ist im allgemeinen mit derjenigen des Ausflusses der Hydrierung identisch, obwohl es eventuell in einigen Fällen erwünscht ist, eine zusätzliche geringe Wassermenge innerhalb des obigen Bereichs der Kolonne zuzufügen, und zwar wegen ihres Kühleffekts. Um einen Kühleffekt zu erreichen, wird der größte Teil des Wassers in der Kolonne im Kreislauf herumgeführt, und zwar entweder durch inneren Rückfluss, wobei der Wasserdampf zur Oberseite der Kolonne hin kondensiert und nach unten zurückfließt, wobei er Wärme absorbiert und erneut verdampft wird, um den Kreislauf wieder zu beginnen, oder durch einen äußeren Rückfluss, wobei wasserhaltige Flüssigkeitsströme aus der Kolonne abgezogen werden, der größte Teil des Wassers in dem Strom von den organischen Verbindungen abgetrennt wird, z. B. durch Dekantieren, und das flüssige Wasser zu einem Punkt am oberen Teil der Kolonne zurückgeschickt wird.

[0014] Die Destillation wird vorzugsweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, obwohl es möglich ist, – falls es unter bestimmten Bedingungen erwünscht ist – bei unteratmosphärischen oder überatmosphärischen Drücken zu arbeiten.

[0015] Im allgemeinen ist die Anzahl der Böden in der Kolonne und die Menge der Wärme, die auf das Material übertragen wird, das in der Kolonne gereinigt werden soll, ausreichend, um einen Flüssigkeitsstrom aus gereinigtem n-Propanol zu erzeugen, das wenigstens etwa 99,9 Gew.-% n-Propanol enthält. Typischerweise wird ein Flüssigkeits- oder Dampfstrom, umfassend Propionaldehyd mit einem atmosphärischen Siedepunkt von etwa 48–49°C an der Oberseite oder nahe der Oberseite der Kolonne abgezogen; kondensiertes DPE als die nicht komplexierte Verbindung oder als Mischung von nicht komplexierter Verbindung mit einem Azeotrop von DPE mit n-Propanol und/oder sowohl mit Wasser als auch n-Propanol, und binäre Azeotrope von Wasser mit n-Propanol und prpr, die alle Siedepunkte im Bereich von etwa 74,8°C bis etwa 91°C haben, werden aus dem oberen Teil der Kolonne an einem Punkt unterhalb desjenigen von Propionaldehyd abgezogen; gereinigtes n-Propanol mit einem atmosphärischen Siedepunkt von etwa 97,3°C wird an einem Punkt oder Punkten unterhalb desjenigen der Entnahme von DPE abgezogen; und die Hauptmenge von prpr mit einem Siedepunkt von etwa 122,3°C wird mit den Siedeschwänzen an einem Punkt unterhalb desjenigen des gereinigten n-Propanols abgezogen. Da prpr jedoch mit Wasser ein Azeotrop bildet, das einen Siedepunkt von etwa 88,9°C hat, wird ein gewisser Teil des prpr in der Beschickung der Kolonne als Komplex mit Wasser verdampft, und der Dampf steigt zum Entnahmepunkt des gereinigten n-Propanols hoch. In Abhängigkeit von dem Wärmeprofil der Kolonne kann ein gewisser Teil des prpr durch das n-Propanol absorbiert werden, und ein gewisser Teil desselben – noch mit Wasser komplexiert – kann als Dampf über den Entnahmepunkt des n-Propanols hinaus zu einem Punkt hochsteigen, an dem es mit den niedrig siedenden Komponenten des zu reinigenden Stroms kondensiert wird. Es kann dann als Rückfluss nach unten zu dem Entnahmepunkt des gereinigten n-Propanols fließen, wo ein gewisser Teil desselben durch das n-Propanol absorbiert werden kann. Diese Effekte stehen in direkter Beziehung zur Wassermenge in der Kolonne, wobei eine größere Wassermenge eine weniger wirksame Abtrennung des prpr vom n-Propanol bewirkt, und geringere Wassermengen eine wirksamere Trennung bewirken. Da die Mengen an prpr, DPE und anderen Verunreinigungen in dem Hydrierungsausfluss wesentlich geringer sind, wenn ein Cobalt-Katalysator und kein Katalysator wie Raney-Nickel verwendet wird, wobei alle anderen Bedingungen gleich sind, ist die Wassermenge, die in der Hydrierungsreaktion vorliegen muss, um eine erwünschte Reduktion der Bildung solcher Verunreinigungen zu bewirken, und daher in der rohen n-Propanol-Beschickung der Kolonne, signifikant reduziert. Weiterhin ergibt das Vorliegen von weniger Wasser in der Kolonne die Bildung einer geringeren Menge an kondensiertem Azeotrop von n-Propanol und Wasser, das

aus der Kolonne entnommen wird, aus dem das n-Propanol zurückgewonnen werden muss, wodurch die Kosten der Reinigung weiterhin reduziert werden.

[0016] Die folgenden nicht einschränkenden Beispiele erläutern weiterhin die Erfindung.

Beispiele 1 bis 3

[0017] In diesen Beispielen wurde ein Strom von rohem Propionaldehyd, der aus der Edelmetall-Phosphinligand-katalysierten Hydroformylierung von Ethylen erhalten wurde, unter Verwendung eines nicht gestützten Cobalt-Katalysators hydriert, der von Grace Davison Division von W. R. Grace & Co. als "Raney Cobalt 2700" verkauft wird, und zwar mit einer Zusammensetzung von wenigstens etwa 93,0 Gew.-% Cobalt und nicht mehr als 6,0 Gew.-% Aluminium, 0,7 Gew.-% Eisen und 0,8 Gew.-% Nickel, einer durchschnittlichen Teilchengröße im Bereich von etwa 20 µm bis 50 µm, einem spezifischen Gewicht von etwa 7 und einer Schüttdichte von etwa 1,8–2,04 kg/l (15–17 lbs/gal), bezogen auf ein Katalysatoraufschlammungsgewicht von 56 % Feststoffen in Wasser. Vor der Hydrierung wurde der rohe Propionaldehyd nicht behandelt. Die Hydrierung wurde auf kontinuierliche Weise in einem rückvermischten Rührreaktor bei einer Temperatur von 135°C bis 138°C, einem Wasserstoff-Manometerdruck von etwa 2758 kPa (400 psig), einer Beschickungsrate von etwa 20 g/min und einer Rührgeschwindigkeit von etwa 1750 U/min durchgeführt. Die Katalysatorbeladung war etwa 8–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der flüssigen Reaktionsmischung in dem Reaktor, der Wassergehalt des flüssigen Ausflusses der Hydrierung wurde auf denjenigen beschränkt, der bei den Hydroformylierungs- und Hydrierungsreaktionen gebildet wurde, und die Ströme zum und vom Reaktor wurden gesteuert, um eine Verweilzeit in dem Reaktor von etwa 40 Minuten bereitzustellen.

[0018] Proben des Rohprodukts der Hydrierungsreaktion wurden nach Gesamtbetriebszeiten des Verfahrens von etwa 8 bis 20 Stunden entnommen und durch die Karl-Fischer-Titration auf Gew.-% Wasser und durch Gaschromatographie auf Teile pro Million (ppm) der folgenden Verunreinigungen analysiert: Vorlauf, einschließlich Ethylen, Propionaldehyd; (C₃-Aldehyd); Benzol; Cyclohexan; Di-n-propylether (DPE); 2-Methylpentanal; Toluol; n-Propylpropionat (prpr); 2-Methylpentanol und Dipropylpropylal. Das rohe n-Propanol-Produkt wird dann – ohne dass weiteres Wasser zu dem bereits vorliegenden Wasser gegeben wird – durch fraktionierte Destillation behandelt, um den größten Teil der Verunreinigungen zu entfernen und ein gereinigtes n-Propanol zu erhalten.

[0019] Die Ergebnisse der Analyse der Verunreinigungen in den hydrierten Proben, die nach verschiedenen Gesamt-Hydrierungsreaktionszeiten bis zum Zeitpunkt der Probenahme (Zeit) während der Verfahren der Beispiele 1 bis 3 entnommen wurden, sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Analyse von Verunreinigungen bei folgenden Reaktionsbedingungen: Temp.: 135°C, Druck: 2758 kPa (400 psi), C₃-Beschickungsrate: ~20 g/min

Komponente	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Wasser (%)	0,16	0,22	0,16
Vorlauf (ppm)	228	316	187
C ₃ -Aldehyd (ppm)	280	347	175
Propanol (%)	99,6	99,6	99,3
Benzol (ppm)	2,4	2,5	3,1
Cyclohexan (ppm)	365	161	100
Dipropylether (ppm)	131	39	27
2-Methylpentanal (ppm)	<1	<1	<1
Toluol (ppm)	9	7	5
Propylpropionat (ppm)	55	52	47
2-Methylpentenal (ppm)	5	2	1
2-Methylpentenol (ppm)	361	287	267
Dipropylpropylal (ppm)	196	158	130

[0020] Wie durch die Mengen an Verunreinigungen in der Tabelle gezeigt wird, ergab das Verfahren der Beispiele 1 bis 3 gemäß der Erfindung unter Verwendung eines aktiven, porösen Cobalt-Hydrierungskatalysators ein Rohprodukt der Hydrierungsreaktion, das relativ geringe Mengen an n-Propylpropionat (prpr) enthält, d. h. weit unter 100 ppm. Diese Mengen sind geringer als diejenigen, die bei der Hydrierungsreaktion gebildet werden, bei der ein konventioneller Raney-Nickel-Hydrierungskatalysator verwendet wird. Aus diesem Grund ist es nicht notwendig, zusätzliches Wasser demjenigen hinzuzufügen, dass bereits in der rohen Propionaldehyd-Beschickung der Hydrierungsreaktion vorliegt, welches anschließend zur Fraktionierkolonne überführt werden würde, um ein gereinigtes n-Propanol-Produkt mit einem ausreichend niedrigen prpr-Gehalt zur Erfüllung der Qualitätsanforderungen zu erhalten. Weiterhin verbessert das Vorliegen einer geringen Wassermenge in der Kolonne die Wirksamkeit der Rückgewinnung von n-Propanol, da weniger Wasser/n-Propanol-Azeotrop gebildet wird, das aus der Kolonne entnommen werden muss und separat behandelt werden muss, um reines n-Propanol zu gewinnen. Demgegenüber benötigt das Hydrierungsprodukt eines Verfahrens unter Verwendung von Raney-Nickel wegen seines sehr viel höheren prpr-Gehalts eine beträchtlich größere Wassermenge bei der Hydrierungsreaktion, z. B. mehr als etwa 4 Gew.-%, um die Mengen an prpr und anderen Verunreinigungen, die in der Umsetzung gebildet wurden, wesentlich zu reduzieren. Weiterhin wird der größte Teil des Wassers, das zu der Raney-Nickel-katalysierten Hydrierung gegeben wurde, um die Bildung von Verunreinigungen zu reduzieren, schließlich zur Fraktionierkolonne überführt, wenn der das rohe n-Propanol-Hydrierungsprodukt gereinigt wird. Somit liegt – wenn Raney-Nickel der Katalysator ist – auf unvermeidbare Weise eine beträchtlich größere Wassermenge in der Fraktionierkolonne vor, als notwendig ist, wenn der Cobalt-Katalysator verwendet wird. Die Verwendung des Cobalt-Katalysators gemäß der Erfindung ergibt daher geringere Energiekosten und/oder die Forderung nach einer kleineren Kolonne, und zwar deswegen, weil weniger Wasser in der Kolonne vorliegt, und möglicherweise eine effizientere Produktion von gereinigtem n-Propanol mit weniger prpr-Verunreinigung wegen der Bildung geringerer Mengen an binären Wasser/n-Propanol- und Wasser/prpr-Azeotropen, als dies der Fall ist, wenn ein konventioneller Raney-Nickel-Hydrierungskatalysator verwendet wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gereinigtem n-Propanol, umfassend das In-Kontakt-Bringen von Propionaldehyd und Wasserstoff mit einem aktiven, porösen Cobalt-Katalysator in einer Hydrierungszone unter Hy-

drierungsbedingungen von Temperatur und Druck, um Alkohole aus Aldehyden herzustellen, entweder im Wesentlichen in Abwesenheit von Wasser oder in Gegenwart von Wasser in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Produkts der Hydrierungsreaktion, um das n-Propanol umfassende Reaktionsprodukt herzustellen, und das Reinigen des Reaktionsprodukts durch fraktionierte Destillation, wobei im wesentlichen kein Wasser vorliegt oder Wasser in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Fraktionierkolonnen-Beschickung, vorliegt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem die Hydrierungsreaktion und die fraktionierte Destillation im Wesentlichen in Abwesenheit von Wasser durchgeführt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem die Hydrierungsreaktion und die fraktionierte Destillation in Gegenwart von Wasser in einer Menge von bis zu 3 Gew.-% des flüssigen Produkts der Hydrierungsreaktion bzw. der Fraktioniersäulen-Beschickung durchgeführt werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem das Produkt der Hydrierungsreaktion nicht mehr als 100 ppm n-Propylpropionat umfasst.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem der Propionaldehyd durch die Hydroformylierung von Ethylen erhalten wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem der Cobalt-Katalysator wenigstens 80 Gew.-% Cobalt enthält.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, in welchem der Katalysator erhalten wird, indem man eine Legierung von Cobalt und wenigstens einem anderen Metall mit einem chemischen Reagens behandelt, um das andere Metall aus der Legierung zu extrahieren und das Cobalt in stark poröser Form zu erhalten.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, in welchem das andere Metall Aluminium ist und das Behandlungsmittel Natriumhydroxid ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, in welchem der Katalysator trägerlos ist und eine Teilchengröße von 15 bis 60 μm , ein spezifisches Gewicht von 6,5 bis 7,5 und eine Schüttdichte von 1,68 bis 2,16 kg/l (14 bis 18 lb/gal) hat, bezogen auf ein Katalysator-Aufschlammungsgewicht von 56 % Feststoffen in Wasser.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem die Hydrierung auf kontinuierliche Weise mit wenigstens einem gewissen Rückvermischen bei einer Temperatur von 100°C bis 160°C, einem Wasserstoff-Manometerdruck von 689,5 kPa bis 4827 kPa (100 bis 700 psig) und einer Katalysator-Beladung von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschickung, durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen