



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: B 01 J 23/88
C 07 C 29/17



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT**SCHRIFT A5

⑪

624 311

⑳① Gesuchsnummer: 10218/76

㉔② Anmeldungsdatum: 11.08.1976

㉔③ Priorität(en): 14.08.1975 DE 2536273

㉔④ Patent erteilt: 31.07.1981

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1981

㉔⑦③ Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

㉔⑦② Erfinder:
Dr. Dieter Voges, Mannheim 1 (DE)
Dr. Karl Baer, Weinheim (DE)
Dr. Jürgen Boudier, Bad Dürkheim 1 (DE)
Dr. Siegfried Winderl, Heidelberg-Wieblingen
(DE)
Dr. Herwig Hoffmann, Frankenthal (DE)

㉔⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Nickelkatalysators.**

⑤⑦ Der im wesentlichen trägerfreie Nickelkatalysator weist neben Nickel als Hauptbestandteil 30 bis 40 Gew.-% Kupfer, bezogen auf Nickel, und 1 bis 10 Gew.-% einer Mischung aus Mangan- und Molybdänoxid, im Mengen-Verhältnis von Mangan zu Molybdän von 1:10 bis 10:1, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, auf. Zur Herstellung dieses Katalysators wird eine entsprechende Mischung von Nickeloxid, Kupferoxid, Manganoxid und Molybdänoxid bzw. Mischungen von Verbindungen, aus denen die Oxide gebildet werden, in einer geeigneten äusseren Form mit Wasserstoff reduziert.

Der Katalysator eignet sich zur Hydrierung acetylenischer Alkohole.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines im wesentlichen trägerfreien Nickelkatalysators, der einen Gehalt, neben Nickel als Hauptbestandteil, von 30 bis 40 Gew. % Kupfer, bezogen auf Nickel und 1 bis 10 Gew. % einer Mischung aus Mangan- und Molybdänoxid, im Mengen-Verhältnis von Mangan zu Molybdän von 1:10 bis 10:1, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine entsprechende Mischung von Nickeloxid, Kupferoxid, Manganoxid und Molybdänoxid bzw. entsprechende Mischungen von Verbindungen, aus denen die Oxide gebildet werden, in einer zur Anordnung als Festbett-Katalysator geeigneten äusseren Form einer Reduktion mit Wasserstoff unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in Form von Strängen, Pillen oder Tabletten herstellt.

3. Verwendung des nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Katalysators zur Herstellung von gesättigten Alkoholen durch Hydrieren acetylenisch ungesättigter Alkohole.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man zweiwertige Alkohole hydriert.

5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in flüssiger Phase in einem Katalysatorfestbett hydriert.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Nickelkatalysators, insbesondere für die Hydrierung von Acetylenalkoholen, der gegenüber den bekannten und angewandten Katalysatoren Vorteile aufweist hinsichtlich seiner Aktivität, Belastbarkeit, Standzeit und der zu erzielenden Ausbeute an gesättigten Mono- und Dialkoholen.

Beschrieben ist die Hydrierung von Acetylenalkoholen an Nickel- oder Kobaltkatalysatoren, die aus Legierungen dieser Metalle durch Herauslösen der anderen Komponente hergestellt sind, oder die auf Bimsstein, Kieselgel, Aluminiumoxid und andere Träger aufgebracht sind (DE-PS 858 049, DE-PS 890 944).

Später hat man Katalysatoren aus 12 bis 20 Gewichtsprozent Nickel, 1 bis 10 Gewichtsprozent Kupfer und 1 bis 2 Gewichtsprozent Mangan auf Kieselsäure oder Aluminiumoxid (USA-PS 3 759 845, USA-PS 3 449 445), gegebenenfalls auch auf metallischem Al verwendet (DE-OS 2 004 611). Die Hydrierung von Acetylenalkoholen kann an suspendierten und fest angeordneten Katalysatoren durchgeführt werden.

Unterschieden wird ferner die einstufige, d. h. beim Durchgang durch einen Reaktor vollständige Hydrierung, wie auch ein in zwei Stufen durchgeführtes Verfahren. Dabei wird z. B. in der ersten Stufe am suspendierten Kontakt unvollständig hydriert, d. h. ein Teil des Alkinols wird nur bis zum Alkenol umgesetzt, während in der Nachreaktionszone vollständig hydriert wird. Grundsätzlich lässt sich die Reaktion an den bekannten Katalysatoren bei Drücken von 30 bis 400 atü durchführen, vorzugsweise aber zwischen 150 und 320 atü; bei geringen Drücken ist die Butanolbildung (aus Butendiol bzw. dem Hydroxybutyraldehyd, die dann nicht schnell genug weiterhydriert werden) begünstigt, während bei sehr hohen Drücken, z. B. über 320 atü, die Apparaturen zu teuer werden. Die Hydrierungstemperaturen liegen bei den bekannten technischen Verfahren zwischen 70° C am Eingang und 160° C am Ausgang der Reaktoren.

Anfangstemperaturen unterhalb von 70° C sind bei den bekannten Katalysatoren nicht wirtschaftlich, da zu lange Katalysatorstrecken zum Erreichen der «Anspringtemperatur» benötigt werden, während Temperaturen über 160° C die

Standzeit der Trägerkatalysatoren erheblich verschlechtern können. Die Steuerung der Reaktionstemperaturen bzw. der Temperaturdifferenz über den Reaktor durch die sogenannte Rückführungsbetriebsweise ist ebenfalls bekannt.

Es bestand nun die Aufgabe, für die Hydrierung von Acetylenalkoholen, insbesondere Butindiol-1,4 einen Katalysator zu entwickeln, der nicht nur einen wesentlichen höheren Durchsatz im Vergleich zu den bekannten Katalysatoren zulässt, sondern auch den Nachteil der recht begrenzten Standzeit der Trägerkatalysatoren vermeidet und gleichzeitig bei hoher Aktivität eine gute Selektivität, d. h. verringerte Nebenproduktbildung aufweist.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung eines im wesentlichen trägerfreien Nickelkatalysators gefunden, der z. B. in Form von Strängen oder Tabletten, vorzugsweise zur Hydrierung von Acetylenalkoholen zu den entsprechenden gesättigten Alkoholen in flüssiger Phase in einem Katalysatorfestbett dienen kann und der charakterisiert ist durch einen Gehalt – neben Nickel als Hauptbestandteil – von 30 bis 40 Gewichtsprozent Kupfer, bezogen auf Nickel, und 1 bis 10 Gewichtsprozent einer Mischung aus Mangan- und Molybdänoxid, im Mengen-Verhältnis von Mangan zu Molybdän von 1:10 bis 10:1, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine entsprechende Mischung von Nickeloxid, Kupferoxid, Manganoxid und Molybdänoxid bzw. entsprechende Mischungen von Verbindungen, aus denen die Oxide gebildet werden, in einer zur Anordnung als Festbett-Katalysator geeigneten äusseren Form einer Reduktion mit Wasserstoff unterwirft.

Das Mengenverhältnis von Mangan- und Molybdänoxid liegt zwischen 1:10 und 10:1, vorzugsweise werden etwa gleiche Mengen verwendet. Das Mengenverhältnis innerhalb der angegebenen Grenzen ist nicht kritisch.

Ein solcher Katalysator kann durch Fällen einer Lösung der Metallbestandteile, z. B. der Nitrate, mit Sodalösung, Filtrieren der erhaltenen Carbonatsuspension, Waschen, Calcinieren, Verformen und Reduzieren erhalten werden. Auch das einfache Verpressen einer Mischung der feinteiligen Oxide und Reduzieren führt zu einem gut brauchbaren Katalysator.

Auf der Stufe, die in vielen Fällen die handelsübliche Stufe darstellt und während der Herstellung des Katalysators stets durchschritten wird, besteht der Katalysator in der Regel aus 50 bis 80, vorzugsweise 65 bis 70 Gewichtsprozent Nickeloxid, 15 bis 35, vorzugsweise 23 bis 25 Gewichtsprozent Kupferoxid, 0,3 bis 6, insbesondere 3 bis 6 Gewichtsprozent Mangan- und 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 5 Gewichtsprozent Molybdänoxid. Es wird angenommen, dass bei der Reduktion mit Wasserstoff die Elemente ausser Mangan und Molybdän als Metalle erhalten werden und die nichtreduzierbaren Metalle in der niedrigsten beständigen Wertigkeitsstufe vorliegen. Im Hinblick auf den bekannten Stand der Technik besteht die Erfindung somit im wesentlichen darin, dass man

1. einen im wesentlichen trägerfreien, d. h. im allgemeinen als «Vollkontakt» bezeichneten Katalysator herstellt, und dass
2. der Katalysator zusätzlich zu den an sich für solche Katalysatoren bekannten Metallen Nickel, Kupfer und Mangan noch Molybdän enthält.

Durch diese Massnahmen werden die Reaktionsgeschwindigkeit und die Eindeutigkeit der Reaktion, d. h. die fast ausschliessliche Hydrierung der Dreifachbindung der Einfachbindung in einer vorteilhaften Weise verbessert.

Molybdän bzw. geeignete Molybdänverbindungen werden im allgemeinen entweder vor oder nach der Zersetzung der Carbonate, z. B. in Form von Ammoniummolybdat (besonders zur Lösung) oder als Molybdänoxid, zugegeben. Die schliesslich erhaltenen Stränge oder Tabletten werden zweckmässig einem Temperprozess unterworfen. Die Stränge oder Tabletten des noch oxidischen «Vollkontaktes» haben ein Schüttgewicht

zwischen 1,3 und 2 Gramm pro cm³ und besitzen gute mechanische Festigkeit.

Zur Hydrierung sind grundsätzlich alle Acetylenalkohole geeignet, die nach üblichen Verfahren erhalten werden können. Beispiele für solche Acetylenalkohole sind etwa Butindiole-1,4, Hexindiol-2,5, 5-Dialkylaminopentin-3-ol-2, Propargylalkohol und ähnliche. Im allgemeinen handelt es sich somit um niedermolekulare, ein- bis dreiwertige, einfach oder mehrfach acetylenisch ungesättigte Alkohole mit z. B. 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, entsprechend Molgewichten zwischen 56 und 250. Die Herstellung solcher Acetylenalkohole ist im allgemeinen bekannt und nicht Gegenstand dieser Erfindung. Die Hydrierung der Acetylenalkohole wird vorzugsweise am mit Wasserstoff vorbehandelten bzw. reduzierten Katalysator bei Temperaturen zwischen 40 und etwa 180° C und Wasserstoffdrücken von etwa 30 bis 320 bar durchgeführt.

Beispiel 1

Herstellung des Kontaktes

In ein Rührgefäß, in dem Wasser vorgelegt ist, lässt man gleichzeitig kontinuierlich eine 20prozentige Sodalösung und eine wässrige Lösung der Nitrate der Metalle Nickel, Kupfer und Mangan einfließen in einem Verhältnis, dass ein konstanter pH-Wert von 8,5 erzielt wird. Die Nitratlösung enthält 9,2% Nickel, 3,2% Kupfer und 0,8% Mangan, jeweils berechnet als Elemente. Das erhaltene Gemisch von wässriger Lösung und Carbonatsuspension läuft kontinuierlich in ein zweites Rührgefäß, in dem durch Zugabe weiterer Nitratlösung ein pH-Wert von 6,6 eingestellt wird. Nach Filtration, Waschen und 12stündigem Trocknen des erhaltenen Niederschlags bei 120° C wird weitere 12 Stunden bei 500° C kalziniert. Danach wird das Gemisch der Metalloxide gemahlen.

Das erhaltene Pulver wird in 4 gleiche Teile geteilt. Der erste Teil wird mit Salpetersäure bis zur Knetbarkeit, die anderen Teile ausser mit Salpetersäure noch mit so viel Ammoniummolybdat versetzt, dass Mischungen mit 1, 2 und 4% Molybdänoxid entstehen. Die Mischungen werden verknetet, zu Strängen gepresst und 12 Stunden bei 120° C getrocknet. Nach nochmaligem 6stündigem Kalzinieren bei 500° C ist der Katalysator verwendungsfähig.

Die Stränge werden in einer Versuchsreihe miteinander verglichen. Hierzu füllt man in ein druckfestes Reaktionsrohr 0,5 Liter des jeweiligen Katalysators, reduziert bei 260° C drucklos unter Dosierung von Wasserstoff in einen Stickstoffstrom so, dass die Temperatur 270° C nicht übersteigt. Zum Schluss wird im Wasserstoffstrom bei 270° C 12 Stunden nachreduziert. Nach dem Abkühlen auf 30° C werden die Katalysatoren mit Wasser benetzt und dann unter Druck eine 32prozentige Butindiollösung hydriert.

An jedem Katalysator werden 2 Versuchseinstellungen der Betriebsbedingungen geprüft:

	Versuch 1	Versuch 2
Druck	30 bar	30 bar
Temperatur	80° C	120° C
Abgas	100 NI/h	300 NI/h
Zulauf	100 ml/h	300 ml/h

Nach jeweils 72 Stunden werden die Versuche beendet. Die Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle I

Nr.	Kontaktzusammensetzung (vor Reduktion)				Butandiol im Austrag (Gew.%)	
	NiO	CuO	Mn ₃ O ₄	MoO ₃	Versuch 1	Versuch 2
5						
(Vergleich)	69,0	24,1	6,6	—	66	47
10						
1	68,3	23,9	6,5	1,0	67	73
2	67,6	23,7	6,4	2,0	73	78
3	66,2	23,3	6,2	4,0	77	82

Beispiel 2

In einen technischen Reaktor werden 220 Liter eines Katalysators mit der Zusammensetzung wie in Beispiel 1, Versuch Nr. 3 eingefüllt, reduziert und unter den in der nachfolgenden Tabelle beschriebenen Bedingungen zur Hydrierung einer 32prozentigen wässrigen Butindiollösung verwendet. Zwar war in dem gleichen Reaktor ein üblicher Tränkkontakt (d.h. ein Nickelkatalysator auf einem Silikatträger) zur Hydrierung eingesetzt worden. Die Carbonylzahl im Reaktorausstrag als Qualitätsmerkmal sollte dabei kleiner als 1 sein.

Während der Tränkkontakt nach einem Durchsatz von 233 Gewichtsteilen Butindiol je Gewichtsteil Kontakt wegen zu starker Inaktivierung ersetzt werden musste, wurde der Hydrierversuch am erfindungsgemässen Katalysator nach 76 Tagen (505 Gewichtsteile Butindiol je Gewichtsteil Kontakt) bei voller Aktivität des Katalysators abgebrochen.

Die Ausbeute an Butandiol lag bei der Hydrierung am molybdänhaltigen Vollkontakt um 1 bis 1,5% über dem Gehalt des am Tränkkontakt hydrierten Butindiols.

Tabelle II

Katalysatorzusammensetzung		Tränkkontakt	Vollkontakt
NiO		23,0	65,6
40 CuO		8,0	23,0
Mn ₃ O ₄		2,3	4,0
MoO ₃		—	3,8
		Rest SiO ₂	

Versuchsbedingungen

45	Schüttgewicht (g/l)	712	1310
	Porosität (cm ³ /g)	0,56	0,34
	Belastung (kg Butindiol/		
50	1 Kontakt und Stunde)	0,19	0,38
	Flüssigkeitsbelastung (m ³ /m ² ·h)	40	40
	Gasbelastung (eff. m ³ /m ² ·h)	31	30
	Temperatur Reaktoreingang (°C)	85–100	50–80
	Temperatur Reaktorausgang (°C)	150–165	110–140
55	Druck (bar)	260	260

Beispiel 3

In die Anordnung gemäss Beispiel 2 werden 220 Liter eines Katalysators der Zusammensetzung wie in Beispiel 1, Versuch Nr. 2, eingefüllt. Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Reduktion des Katalysators werden stündlich über den Kontakt 90 Liter einer 60prozentigen wässrigen Lösung von Hexin-3-diol-2,5 geleitet. Gleichzeitig werden 800 Liter des Reaktorausstrages zur Abführung der Reaktionswärme im Kreis geführt. Im Kreis geführt werden ausserdem ca. 250 Nm³/h Wasserstoff mit einem Inertenanteil von 3%. Der Druck im Reaktor beträgt 285 bar, die Temperatur im Reaktoreingang

88° C, während die Maximaltemperatur 122° C nicht überschritt.

Der Reaktorausstrag ergab gaschromatographisch 98,5 bis 99,5 Gewichtsprozent Hexandiol-2,5 und 0,5 bis 1 Gewichtsprozent Hexanol-2.

Beispiel 4

In einen 2,5-l-Reaktor für kontinuierliche Umsetzung werden 1,5 l eines Katalysators der Zusammensetzung wie in Beispiel 1, Versuch Nr. 3, eingefüllt. Nach der Reduktion des Ka-

5 talysators werden stündlich 500 ml einer Mischung aus 1 Gewichtsteil frischem 5-Diäthylaminopent-3-ol-2 und 4 Gewichtsteilen des jeweiligen Reaktorausstrages durchgesetzt. Die Reaktionstemperatur am Reaktoreingang beträgt 90° C, am Reaktorausgang 110° C, der Wasserstoffdruck wird bei 300 bar gehalten und gleichzeitig eine Abgasmenge von 600 l/h eingestellt.

10 Der Reaktionsausstrag enthält ausser 3,5% Diäthylamin, 1,4% sek.-Butanol, 5,5% Pentanol-2 und 4% nicht indentifizierten Nebenprodukten 85,6% 5-Diäthylaminopentanol-2.