

ELJÁRÁS HIDROFORMILEZÉSI ELEGYEK HIDROGÉNEZÉSÉRE

K I V O N A T

A találmány tárgya eljárás 4-16 szénatomos olefinek hidroformilezéséből származó reakcióelegyek homogén folyékonyfázisban, a periódusos rendszer 8. mellékcsoportjabeli fémek közül legalább egyet tartalmazó szilárdágyas katalizátoron végzett hidrogénezésére. Az eljárásra jellemző, hogy a reaktort elhagyó homogén folyadékfázis még 0,05-10 tömeg% vizet tartalmaz.



ELJÁRÁS HIDROFORMILEZÉSI ELEGYEK HIDROGÉNEZÉSÉRE

A találmány tárgya eljárás hidroformilezési elegyek hidrogénezésére, azaz eljárás alkoholok előállítására aldehidek folyékony fázisban víz jelenlétében végzett hidrogénezése útján.

Alkoholokat aldehidek, például olefinek hidroformilezése útján előállított aldehidek katalitikus hidrogénezésével lehet előállítani. Alkoholok nagy mennyiségben oldószerként és közbenső termékként kerülnek alkalmazása számos szerves vegyület előállításában. Alkoholokból előállított fontos termékek például lágyítók és detergenssek.

Ismert, hogy aldehidek katalitikusan alkohollá redukálhatók. Ennek során gyakran olyan katalizátorokat alkalmaznak, amelyek legalább egy, a periódusos rendszer 1b, 2b, 6b, 7b és/vagy 8b csoportjához tartozó fémet tartalmaznak. Az aldehidek hidrogénezése folyamatosan vagy szakaszosan, por alakú vagy darabos katalizátorokkal, gáz- vagy folyékony fázisban végezhető el.

Alkoholoknak az oxo-folyamatból (olefinek hidroformilezéséből) származó aldehidek hidrogénezésével történő ipari előállítására, főleg nagy volumenek esetén szilárd ágyban elhelyezett katalizátorral dolgozó, gázfázisú vagy folyékony fázisú folyamatos eljárásokat részesítenek előnyben.

A gázfázisban végzett hidrogénezéshez viszonyítva a folyékony fázisú hidrogénezés energiamérlege kedvezőbb, tér-idő-hozama nagyobb. A hidrogéneznit kívánt aldehyd emelkedő móltömegével, azaz emelkedő forrásponttal a kedvezőbb energiamérleg előnye fokozódik. Ezért nagyobb móltömegű, 7-nél több szénatomot tartalmazó aldehideket előnyösen folyékony fázisban hidrogéneznak.

A folyadékfázisban végzett hidrogénezésnek megvan azonban az a hátránya, hogy mind az aldehyd, mind az alkohol nagy koncentrációja magas forráspontú termékek utó- és mellékreakciókkal történő keletkezésének kedvez, például az aldehidek



könnyebben aldolreakcióba (addíció és/vagy kondenzáció) lépnek, alkoholokkal félacetált vagy acetált képeznek. A keletkezett acetálok víz vagy alkohol kilépése mellett enolétert képezhetnek, amelyek az adott reakciókörülmények között telített éterré hidrogéneződnek. Ezek a másodlagos reakciótermékek csökkentik a hozamot, és a magas forráspontú melléktermékek külön, csatlakozó berendezésben hasítással legjobb esetben részben dolgozhatók fel értékes terméké, így kiindulási aldehiddé vagy célalkohollá.

A hidrogénezésre kerülő ipari aldehyd-elegyek gyakran már eleve tartalmazzanak magas forráspontú vegyületeket különböző koncentrációkban.

Olefinok kobalt-katalizátor jelenlétében végzett hidrofórmilezésekor nyers aldehydek keletkeznek, amelyek hangyasavészterek (formiátok) mellett magas forráspontú vegyületeként járulékosan aldoltermékeket, nagyobb szénatomszámú észtereket, étert, acetálokat tartalmaznak. Ha ilyen elegyet gázfázisban hidrogéneznek, a magas forráspontú vegyületek zöme az elpárologtatóban elválasztható, majd külön eljárási lépésben értékes terméké feldolgozható

A folyékony fázisú hidrogénezés esetén a magas forráspontú vegyületek maradnak a kiindulási anyagban és a reaktorba kerülve legnagyobb részük hidrogéneződik, így értékes terméké feldolgozni már nem lehet.

Az US 5 059 710 szerint a nyers aldehydek hidrogénezésével előállított alkoholok hozamát azzal fokozzák, hogy egy, a hidrogénezés elé iktatott eljárási lépésben a magas forráspontú vegyületek egy részét emelt hőmérsékleten vízzel újból aldehiddé vagy alkohollá bontják. A hidrogénezés előtti elegy víztartalmáról nincs adat.

Hasonló eljárást az US 4 401 834 is ismerteti; itt is a tulajdonképpeni hidrogénezési lépés előtt történik a magas forráspontú vegyületek vízzel végzett bontása.

A GB 2 142 010 eljárást ismerteti magas forráspontú vegyületeket és kis mennyiségű kénvegyületeket tartalmazó, 6-20 szénatomos nyers aldehydek hidrogé-



nezésére. A hidrogénezést két egymást követő reaktorban végzik. Az első reaktor MoS_2/C -katalizátort, a második $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátort tartalmaz. Mind két reaktorban a hidrogénezést a kiindulási anyag áramára vonatkoztatva legfeljebb 10 % vízgőz adagolása mellett, 180-260 °C-on, $(150-210) \times 10^5$ Pa parciális hidrogénnyomás mellett, nagy hidrogénfelesleggel végzik. Ez a felesleg a példák alapján annyira nagy, hogy az adagolt víz gyakorlatilag csak a gázfázisban van. Az eljárás célja, hogy az alkoholok hidrogenolízise útján keletkező szénhidrogének mennyiségét visszaszorítsa. A magas forráspontú vegyületek és formiátok alakulásáról nincs adat.

US 2 809 220 hidroformilezési elegyek víz jelenlétében végzett folyadékfázisú hidrogénezését írta le Kéntartalmú katalizátort alkalmaznak, a kiindulási anyagra vonatkoztatva 1-10 % víz jelenlétében, $(105-315) \times 10^5$ Pa nyomáson és 204-315 °C hőmérsékleten végzik a hidrogénezést Nagy mennyiségű hidrogén felesleget ($892-3566 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ kiindulási anyag) alkalmaznak annak érdekében, hogy a vizet a gázfázisban tartsák. A nagy H_2 -felesleg vonatkozásában lásd a fent említett GB 2 142 010 szerinti eljáráshoz fűzött megjegyzéseket. Az eljárás további hátránya, hogy nagy a fajlagos energiaszükséglet.

Hidroformilezési elegyek hidrogénezésére további eljárást a DE 198 42 370 ismertet. A leírás szerint hidroformilezési elegyket folyadékfázisban rezet, nikkelt és kromot tartalmazó hordozós katalizátorokon hidrogéneznek. A hidroformilezési elegy - előállításától függően (ródiüm- vagy kobalt-eljárás) - vizet tartalmaz. Az említett eljárást aldehidek szelektív módon történő, alkoholt eredményező hidrogénezésére fejlesztették ki a hidroformilezésben nem elreagált olefinek hidrogénezése nélkül; azaz a magas forráspontú vegyületek (főleg az acetálok) nem reagálnak értékes terméké. Ez gazdaságilag előnytelen és ezért javításra szorul.

Tekintettel arra, hogy az ismert eljárások gazdaságosság (kevés beruházás, nagy termékhozam, kevés energiaszükséglet) szempontjából nem optimálisak, a fela-



dat aldehidek vagy aldehid-elegyek megfelelő telített alkohollá történő hidrogénezésére alkalmas új eljárás kifejlesztése volt, mely eljárás a gázfázisú hidrogénezés előnyeit (nagy szelektivitás) a folyadékfázisú hidrogénezés előnyeivel (kisebb energiaszükséglet, nagy térfogat-idő-hozam) egyesíti.

Azt találtuk, hogy aldehidek vagy aldehidek folyékony fázisú hidrogénezése során az alkohol hozama fokozható, ha a hidrogénezést víz jelenlétében végezzük és a víz az adott reakciókörülmények között főleg a folyékony fázisban van jelen úgy, hogy elkülönült folyékony vízfázis nem képződik.

A találmány tárgya tehát eljárás 4-16 szénatomos olefinek hidroformilezéséből származó reakcióelegyek homogén folyékonyfázisban, a periódusos rendszer 8. mellékcsoportjabeli fémek közül legalább egyet tartalmazó szilárdágyas katalizátoron végzett hidrogénezésére. Az eljárásra jellemző, hogy a reaktort elhagyó homogén folyadékfázis még 0,05-10 tömeg% vizet tartalmaz és az eljárás stacioner állapotában 3-50 % több hidrogént táplálunk be, mint amennyit a hidrogénezés fogyaszt.

A találmány szerinti eljárásnak több előnye van, ugyanis ha tiszta aldehidet folyékony fázisban, homogénül oldott víz jelenlétében hidrogénezünk, a hozam és a szelektivitás a gázfázisú hidrogénezésének felel meg, az energiaszükséglet azonban lényegesen kisebb.

Ha formiátokat és magas forráspontú vegyületeket (ezek zöme aldoltermék és acetál) tartalmazó aldehidet vagy aldehidelegyet folyékony fázisban, víz jelenlétében hidrogénezünk, a formiátok (hangyasavészterek) gyakorlatilag teljesen, a magas forráspontú vegyületek egy része alkohollá alakul. Így több alkohol keletkezik, mint a kiindulási anyagban lévő aldehiddel ekvivalens lenne.

Ha tiszta aldehidet, ill. magas forráspontú vegyületekben szegény aldehideket hidrogénezünk a találmány szerinti eljárásban, a magas forráspontú vegyületek hidro-



génezés közbeni keletkezése határozottan csökken, így a hidrogénezés szelektivitása döntően javul. A víz szelektivitást és hozamot fokozó hatása csak akkor érvényesül, ha a víz a folyékony fázisban van jelen. Ezért a gázfázis víztartalma közömbös.

Az aldehidek, ill. aldehidelegy hidroformilezéssel állíthatók elő olefinekből vagy olefinelegyekből. Az olefinek 4-16. előnyösen 6-12 szénatomos, C=C- kettős-kötésük lehet terminális vagy belső. Példaként az alábbiakat soroljuk fel: 1-butén, 2-butén, izobutén, 1- vagy 2-pentén, 2-metil-but-1-én, 2-metil-but-2-én, 3-metil-but-1-én, 1-, 2- vagy 3-hexén, a propén dimerizálásakor keletkező C₆-olefinelegy (dipropén), heptének, 2- vagy 3-metil-1-hexén, okténe, 2-metil-heptének, 3-metil-heptének, 5-metil-hept-2-én, 6-metil-hept-2-én, 2-etil-hex-1-én, a butének dimerizálásakor keletkező izomer C₈-olefinek elegye (dibutén), nonének, 2- vagy 3-metil-oktének, a propén trimerizálásakor keletkező C₉-olefinelegy (tripropén), decének, 2-etil-1-oktén, dodecéne, a propén tetramerizálása és a butének trimerizálása során keletkező C₁₂-olefinelegy (tetrapropén vagy tributén), tetradecének, pentadecének, hexadecének, a butének tetramerizálása során keletkező C₁₆-olefinelegy (tetrabutén), valamint különböző, előnyösen 2-4 szénatomszámú olefinek kooligomerizálása során előállított olefinelegyek, adott esetben az azonos vagy hasonló lánchosszúságú frakciók desztillációs szétválasztása után. A Fischer-Tropsch-szintézissel előállított olefinek vagy olefinelegyek, etén oligomerizálásával kapott olefinek vagy a Methatheser-reakcióval kapható olefinek szintén alkalmazhatók. A hidroformilezési elegyek előállítására előnyösek a C₈-, C₉-, C₁₂-, C₁₅- vagy C₁₆-olefinelegyek.

Az olefinek hidroformilezése a szokásos módon történik, így keletkeznek a találmány szerinti hidrogénezési eljárás kiindulási anyagai. Általában ródiium- vagy kobalt-katalizátorok, valamint adott esetben komplex-stabilizáló adalékok, így szerves foszfinok vagy fiszfitok kerülnek felhasználásra. A hőmérséklet és a nyomás az

Hangsúlyozni kívánjuk azonban, hogy a találmány szerinti eljárás olyan hidroformilezési elegyekkel is valósítható meg, amelyek az egyik vagy másik vonatkozásban nem felel meg a fenti adatoknak. Így például a hidrogénezés előtt a szénhidrogéneket (olefinek és paraffinek) elválaszthatjuk a hidroformilezési elegyből.

Az aldehideknek a találmány szerinti eljárás segítségével, víz jelenlétében folyékony fázisban végzett hidrogénezése során darabos, szilárd ágyban rögzített katalizátorokat alkalmazhatunk. Ezek a periódusos rendszer 1b, 2b, 6b, 7b és/vagy 8. csoportjának egy vagy több fémjét, előnyösen nikkelt, tezet és kromot tartalmaznak. Alkalmazhatók oxidos hordozón, így alumínium-, szilícium-, titánoxid, alumínium-szilikát hordozón lévő katalizátorok, de hordozó nélküli katalizátorok is. A hordozó nélküli katalizátorok általában kb. 0,2-30 tömeg% nikkelt, 0,3-40 tömeg% rezet és 18-40 tömeg% kromot. A katalizátorok továbbá legfeljebb 20 tömeg% mennyiségben bázikus anyagot, így alkálifém- vagy alkáliföldfém-oxidot vagy -hidroxidot, valamint hasonló mennyiségben közömbös vagy a tulajdonságokat módosító anyagot, például grafitot tartalmazhatnak. A találmány szerint alkalmazott katalizátorok nem tartalmaznak ként vagy kénvegyületet.

Az aldehidek alkohollá hidrogénezésére alkalmas találmány szerinti eljárás során előnyösen hordozós katalizátort alkalmazunk. A katalizátorok 0,3-15 tömeg% rezet és nikkelt, valamint aktivátorként 0,05-3,5 tömeg% kromot és előnyösen 0-1,6 tömeg% alkálifémet tartalmaznak. A hordozó anyaga előnyösen alumínium-oxid és/vagy szilíciumoxid.

A katalizátor előnyösen olyan formájú, hogy csekély áramlási ellenállást fejt ki, tehát például granulák, pelletek vagy alaktest, így tabletták, henger, gömb, extrudált rúd vagy gyűrűk formájú. A katalizátort, amennyiben a hidrogénező reaktorban nem redukálna, alkalmazás előtt előnyösen hidrogénáramban például 140-250 °C-



ra melegítve aktiváljuk. Hidrogénnel folyékony fázisban történő redukálásra például DE 199 33 348.3 ismertet eljárást.

A találmány értelmében a hidrogénezést homogén folyékony fázisban végezzük. A reaktorból kilépő folyékony fázis 0,05-10 tömeg%, előnyösen 0,5-8 tömeg%, különösen előnyösen 1-5 tömeg% vizet tartalmaz. Az említett vízmennyiségek a kémiai reakciók által fogyó vízmennyiséget és a hidrogénező gázzal távozó vízmennyiséget nem tartalmazzák. A hidrogénezés reakciókörülmények között a víz főleg a szerves kiindulási anyag fázisában és csak kis részben a gázfázisban van. Ideális esetben a gázfázis nem tartalmaz vizet. Folyékony vízfázis nincs. A szerves fázis fajlagos víztartalma a víz beoldódásától, gőznyomásától és a fázisaránytól (gáz : folyadék) függ. A legkisebb szükséges vízmennyiség az a mennyiség, amely hangyasavészterek, acetálok, enoléterek, aldol kondenzációjának termékei és adott esetben egyéb hidrolizálható anyagok hidrolíziséhez használandó fel. Ha a kiindulási anyag nagy mennyiségben tartalmaz hidrolizálható vegyületeket, egy második, vizes fázis keletkezésének megakadályozására szükséges lehet, hogy az elején a szükséges víznek csak egy részét adagoljuk. A fennmaradó részt hidrogénezés közben, a víz fogyasztásának ütemében tápláljuk a reaktorba. Ez, ha csak egy reaktort alkalmazunk, annak egy vagy több helyén történhet; ha több, egymással sorba kapcsolt reaktort alkalmazunk, a víz adagolása előnyösen az egyes reaktorok előtt történik. Annak érdekében, hogy félacetálként vagy teljes acetálként jelen lévő aldehid ne legyen védve a hidrogénezéstől, a reaktorból kilépő elegy (több reaktor esetén az utolsó reaktort elhagyó elegy) még vizet tartalmaz. A reaktorból kilépő homogén folyadékfázis víztartalma 0,05-10 tömeg%, előnyösen 0,5-8 tömeg%.

A találmány szerinti eljárást különböző változatokban valósíthatjuk meg, adiabatikus eljárásként vagy gyakorlatilag izoterm eljárásként, azaz 10 °C-nál kisebb hőmérséklet emelkedéssel, egy vagy többlépcsős eljárásként. Az utóbbi esetben az



összes reaktort, előnyösen csőreaktort adiabatikusan vagy gyakorlatilag izoterm módon üzemeltethetjük, de úgy is járhatunk el, hogy egy vagy több reaktort adiabatikusan és a többit gyakorlatilag izoterm módon üzemeltethetjük. Az aldehideket vagy aldehid-elegyet továbbá víz jelenlétében egyenes átfutással vagy termék-visszavezetéssel hidrogénezhetjük.

A találmány szerinti eljárást háromfázisú reaktorokban, csepegtetett vagy előnyösen folyékony fázisban és egyenáramban végezzük, a hidrogént ismert módon finoman eloszlatva a folyékony aldehidáramban. Egyenletes folyadékeloszlás, a reakcióhő javított elvezetése és nagy térfogat-idő-hozam érdekében a reaktorokat előnyösen nagy folyadékterheléssel, azaz óránként 15-120 m³, előnyösen 25-80 m³ folyadék/m² reaktorkeresztmetszet (üres reaktor) terheléssel üzemeltetjük. Izoterm módon egyenes átfutással üzemeltetett reaktor esetén a fajlagos katalizátorterhelés (LHSV) 0,1 óra⁻¹ és 10 óra⁻¹ között lehet.

Az 8-17 szénatomos hidroformilezési elegyek, például izononánál vagy tridekanál hidrogénezésére előnyösen több, sorba kapcsolt reaktort alkalmazunk. Az első reaktort hurokszerű visszavezetéssel, a többit szintén hurokszerű visszavezetéssel vagy pedig egyenes átfutással üzemeltetjük. A hurokszerű visszavezetéssel üzemeltetett reaktor lehet például a körfolyamat külső részében hőcserélőt tartalmazó akna-kemence vagy csőkötegreaktor.

A mellékreakciók visszaszorítása és így az alkoholhozam növelése érdekében célszerű, ha a reaktorba belépő elegy aldehid-koncentrációját korlátozzuk. Különösen 8-17 szénatomos hidroformilezési elegyek hidrogénezése esetén a reaktorba belépő elegy aldehid-koncentrációja 1-35 %, előnyösen 5-25 %. A kívánt koncentráció-tartomány visszavezetéssel üzemeltetett reaktor esetén a cirkulációs arány (a hidrogénezett elegy visszavezetett mennyiségének és a kiindulási anyag mennyiségének aránya) módosításával állítható be.



A találmány szerinti $(5-100) \times 10^5$ Pa, előnyösen $(5-40) \times 10^5$ Pa, különösen előnyösen $(10-25) \times 10^5$ Pa nyomáson valósítjuk meg. A hidrogénezési hőmérséklet 120 °C és 220 °C közötti, előnyösen 140 °C és 190 °C közötti.

A hidrogénezéshez szükséges hidrogént lehetőleg tisztán és csak csekély feleslegben alkalmazzuk, így kevés víz megy át a gázfázisba (amely a vizet majd kiviszi). A hidrogén alkalmazott mennyisége minden reaktortípus esetén a reakció által igényelt mennyiség 103-150 %-a, különösen 103-120 %-a. Más szóval, a hidrogénezéshez szükséges hidrogént 3-50 %-os, előnyösen 3-20 %-os, különösen előnyösen 5-10 %-os feleslegben alkalmazzuk.

A hidrogénezés termékét desztillálással dolgozzuk fel, légköri nyomáson vagy csökkentett nyomáson. Magas forráspontú alkoholok esetén a csökkentett nyomáson végzett desztillálást előnyben részesítjük.

Az alábbi példákkal a találmányt közelebbről ismertetjük anélkül, hogy alkalmazási területét, amely az igénypontokból adódik, ezzel korlátoznánk.

1. példa (összehasonlító példa)

C_9 -aldehid hidrogénezése folyadékfázisban, a nyers kiindulási anyag vízmentes

Dibutén kobalttal katalizált hidroformilezésének 1,15 tömeg% vizet és 5,16 tömeg% magas forráspontú vegyületeket tartalmazó termékéből egy literjét a víz eltávolítása után (110 ppm maradékvíz) körfolyamatban üzemelő laboratóriumi desztilláló berendezésben 180 °C -on és 25×10^5 Pa abszolút nyomáson 100 g Al_2O_3 -hordozós Cu/Cr/Ni-katalizátoron folyadékfázisban hidrogénezzük. A hulladégáz mennyisége 1 NI/óra. A kiindulási anyag és a termék elemzési adatait az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Kísérleti idő (óra)	C ₈ -szénhidrogén (%)*	C ₉ -aldehid (%)*	Formiát (%)*	C ₉ -alkohol (%)*	Magas forráspontú v. (%)*
0	9,32	46,5	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

* Az összes százalék tömeg%

Az 1. táblázat adataiból kivehető, hogy az izononánál hidrogénezésekor, ha nincs víz a kiindulási anyagban, a magas forráspontú vegyületek nem bomlanak, hanem keletkeznek.

2. példa (találmány szerint)

C₉-aldehid hidrogénezése; a nyers aldehid vizet tartalmaz

Dibutén kobalttal katalizált hidrofornilezésének 1,5 tömeg% vizet és 5,35 tömeg% magas forráspontú vegyületeket tartalmazó termékéből egy literjét körfolyamatban üzemelő berendezésben 180 °C-on és 25×10^5 Pa abszolút nyomáson 100 g Al₂O₃-hordozós Cu/Cr/Ni-katalizátoron folyadékfázisban hidrogénezzük. A hulladéggáz mennyisége 1 NI/óra. A kiindulási anyag és a termék elemzési adatait a 2. táblázat tartalmazza (vízmentesnek számítva).

2. táblázat

Kísérleti idő (óra)	C ₈ -szénhidrogén (%)*	C ₉ -aldehid (%)*	Formiát (%)*	C ₉ -alkohol (%)*	Magas forráspontú v. (%)*
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

* Az összes százalék tömeg%

A 2. táblázat azt mutatja, hogyha a nyers izononánál hidrogénezésekor víz van a kiindulási anyagban, a magas forráspontú vegyületek egy része értéktermékké



bomlik és a formiátok gyorsabban és gyakorlatilag teljesen szétesnek. Hidrogénezés után a reaktort elhagyó termék 1,01 tömeg% vizet tartalmazott.

3. példa (találmány szerint)

C₉-aldehid hidrogénezése; a kiindulási anyag vizet és kevés magas forráspontú vegyületeket tartalmaz

Dibutén kobalttal katalizált hidroformilezésének 1,20 tömeg% vizet tartalmazó termékéből egy literjét a magas forráspontú vegyületek messzemenő eltávolítása után (4,65 tömeg%-ról 0,13 tömeg%-ra) körfolyamatban üzemelő laboratóriumi desztilláló berendezésben 180 °C-on és 25x10⁵ Pa abszolút nyomáson 100 g Al₂O₃-hordozós Cu/Cr/Ni-katalizátoron folyadékfázisban hidrogénezzük. A hulladégáz mennyisége 1 NI/óra. A kiindulási anyag és a termék elemzési adatait a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Kísérleti idő (óra)	C ₈ -szénhidrogén (%)*	C ₉ -aldehid (%)*	Formiát (%)*	C ₉ -alkohol (%)*	Magas forráspontú v. (%)*
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

* Az összes százalék tömeg%

A 3. táblázatból kivehető módon izononanál hidrogénezésekor, ha a kiindulási anyag homogén eloszlásban vizet tartalmaz, az izononil-formiátok igen gyorsan az értékes izononanollá alakulnak. A magas forráspontú vegyületek mennyisége az első óra után állandosult értéket vesz fel (kb. 1,46 tömeg%).

Hidrogénezés után a reaktort elhagyó termék 0,70 tömeg% vizet tartalmaz.

4. példa (összehasonlító példa)

C₉-aldehid hidrogénezése; vízmentes, kevés magas forráspontú vegyületet tartalmazó kiindulási anyag

Dibutén kobalttal katalizált hidroformilezésének termékéből egy literjét a víz eltávolítása után (1 tömeg%-ról 150 ppm-re) körfolyamatban üzemelő laboratóriumi desztilláló berendezésben 180 °C-on és 25x10⁵ Pa abszolút nyomáson 100 g Al₂O₃-hordozós Cu/Cr/Ni-katalizátoron folyadékfázisban hidrogénezzük. A hulladégáz mennyisége 1 NI/óra. A kiindulási anyag és a termék elemzési adatait a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Kísérleti idő (óra)	C ₈ -szénhidrogén (%)*	C ₉ -aldehid (%)*	Formiát (%)*	C ₉ -alkohol (%)*	Magas forráspontú v.(%)*
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

* Az összes százalék tömeg%

A táblázatból kitűnik, hogy - a 3. példával összehasonlítva - izononánál víz távollétében végzett hidrogénezése során az izononil-formiátok csak lassan alakulnak izononanollá. Emellett víz nélkül lényegesen nagyobb mennyiségű magas forráspontú vegyület keletkezik.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás 4-16 szénatomos olefinek hidroformilezéséből származó reakcióelegyek homogén folyékonyfázisban, a periódusos rendszer 8. mellékcsoportjabeli fémek közül legalább egyet tartalmazó szilárdágyas katalizátoron végzett hidrogénezésére, *azzal jellemezve*, hogy a reaktort elhagyó homogén folyadékfázis még 0,05-10 tömeg% vizet tartalmaz és az eljárás stacioner állapotában 3-50 % több hidrogént táplálunk be, mint amennyit a hidrogénezés fogyaszt.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reaktort elhagyó homogén folyadékfázis még 0,5-8 tömeg% vizet tartalmaz.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reaktort elhagyó homogén folyadékfázis még 1-5 tömeg% vizet tartalmaz.
4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogénezést $(5-100) \times 10^5$ Pa, előnyösen $(5-40) \times 10^5$ Pa nyomáson végezzük.
5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrogénezést 120-220 °C-on végezzük.
6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a réz, króm és nikkel közül két fémet tartalmazó katalizátort alkalmazunk.
7. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy rezet, kromot és nikkelt tartalmazó katalizátort alkalmazunk.
8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 0,3-15 tömeg% rezet, 0,3-15 tömeg% nikkelt és 0,05-3,5 tömeg% kromot, valamint 0-1,6 tömeg% alkálifémet tartalmazó, rögzített ágyas katalizátort alkalmazunk.
9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hordozóként szilícium-dioxidot és/vagy alumínium-oxidot tartalmazó rögzített ágyas katalizátort alkalmazunk.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reaktorba betáplált elegy aldehid-koncentrációja 1-35 tömeg%.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reaktorba betáplált elegy aldehid-koncentrációja 5-20 tömeg%.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kiindulási anyagként C₈-olefinekből vagy C₈-olefinelegegyekből előállított hidroformilezési elegyet alkalmazunk.

13. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kiindulási anyagként C₁₂-olefinekből vagy C₁₂-olefinelegegyekből előállított hidroformilezési elegyet alkalmazunk.

A meghatalmazott:

2020. JANUÁR
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
5.
Dak!
Páry