

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 145243

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 85 11 15 /P.256281/

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Int. Cl.<sup>4</sup> C07C 51/215

Zgłoszenie ogłoszono: 86 11 18

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

Twórcy wynalazku: Halina Bednarska, Konstanty Chmielewski,  
Andrzej Jakubowicz, Bogusław Więckiewicz,  
Edmund Schwenkgrub, Edward Grzywa,  
Lesław Hofman, Włodzimierz Zwierzykowski,  
Hanna Szczepańska, Wiktor Kaźmierowicz

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,  
Warszawa /Polska/

## SPOSÓB UTLENIANIA N-ALKANÓW DO KWAŚÓW TŁUSZCZOWYCH W PROCESIE CIĄGŁYM

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania n-alkanów gazem zawierającym tlen do kwasów tłuszczowych, głównie  $C_8-C_{18}$ , w obecności homogenicznych katalizatorów utleniania oraz inicjatora nieorganicznego -  $KMnO_4$ , stosowany w procesie ciągłym w warunkach intensywnej wymiany masy. Otrzymany produkt - kwasy tłuszczowe - jest produktem o wysokiej czystości wskutek znacznego przyspieszenia reakcji utleniania, zachodzącej w procesie, a więc skrócenia jego czasu.

Zawężone frakcje kwasów tłuszczowych o wysokiej czystości mogą być szeroko stosowane w rozmaitych procesach produkcyjnych, na przykład przy produkcji kosmetyków, mydeł oraz środków powierzchniowo czynnych. Ze stanu techniki znane są sposoby otrzymywania kwasów tłuszczowych poprzez utlenianie parafin w temperaturach  $120-160^{\circ}C$  w obecności układów katalitycznych, najczęściej soli manganowo-potasowych kwasów tłuszczowych. Znany mankament tych procesów jest długi czas ich trwania - do 18-24 h, mała intensywność wymiany masy między gazem a cieczą, niedostateczne mieszanie masy reakcyjnej oraz brak odprowadzenia powstałych produktów - kwasów tłuszczowych - ze strefy reakcyjnej. Wywołuje to reakcje wtórne oraz rozkład powstałych w trakcie syntezy produktów docelowych.

Z radzieckiego opisu patentowego nr 430 630 znany jest sposób otrzymywania kwasów tłuszczowych w obecności homogenicznych układów katalitycznych, jak stearyniany manganu, chromu kobaltu, niklu i inne. Czas trwania procesu utleniania 15-16 godzin, osiągnięta w tym czasie liczba kwasowa wynosiła około 70, to jest zawartość powstałych kwasów wynosiła około 30-35%, selektywność procesu nie jest znana, ponieważ masa poreakcyjna zawiera obok kwasów tłuszczowych hydro- i oksykwasów oraz estrów. Ze stanu techniki, w celu przyspieszenia procesu utleniania, znane jest również zastosowanie inicjatorów, na przykład roztworu wodnego  $KMnO_4$ , który jest w opisanych przykładach utleniania parafin aktywny w temperaturach poniżej  $100^{\circ}C$ , to jest głównie w roztworze wodnym.

Zastosowanie inicjatorów innych niż  $\text{KMnO}_4$  zazwyczaj stwarza zagrożenie wybuchowe, ponieważ są one w większości swojej nadtlenkami, a więc ich zastosowanie jest niepożądane.

Nieoczekiwanie okazało się, że można znacznie skrócić czas inicjowania reakcji oraz uzyskać przereagowanie n-alkanów do kwasów z wydajnością do 90%, jeżeli proces utleniania poprowadzi się, niezależnie od stosowania katalizatorów utleniania, w obecności układu inicjującego składającego się z 0,1-0,5% wagowych nadmanganianu potasu, w przeliczeniu na mangan oraz 0,05-0,1% wagowych katalizatora w postaci czwartorzędowych soli fosfoniowych lub amoniowych wziętych w odniesieniu do ilości n-alkanów. Są to katalizatory przeniesienia międzyfazowego /phase transfer catalyst/.

Sposobem według wynalazku korzystnie jest stosować chlorek lub bromek czterobutylofosfoniowy albo czteroetyloaminowy. Proces prowadzi się w sposób ciągły w warunkach intensywnej wymiany masy w temperaturze podwyższonej pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym. W takim przypadku w kolumnie absorpcyjnej kontaktuje się w przeciuprądzie ciekłe n-alkany z gazami zawierającymi tlen wprowadzanymi w 2-10-krotnym nadmiarze w stosunku do ilości fazy ciekłej. Obciążenie kolumny cieczą wynosi do  $30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  i obciążenie gazem wynosi  $800-10000 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ .

Katalizatory przeniesienia międzyfazowego stosowane były dotychczas w procesie utleniania benzenu i cykloheksanu a zadaniem ich było przeniesienie jonów manganu z fazy wodnej do ciekłej fazy organicznej. Procesy te prowadzi się w temperaturach  $30-70^\circ\text{C}$ . Sposób otrzymywania kwasów tłuszczowych według wynalazku w zasadzie prowadzi się w ostrzejszych warunkach temperaturowych w procesie ciągłym, kiedy to stosowane są temperatury powyżej  $160^\circ\text{C}$ , tj. kiedy nie istnieje poza ciekłą fazą organiczną inna ciekła faza /wodna/. Zastosowanie katalizatorów międzyfazowych w obniżonych temperaturach w początkowym momencie procesu pozwoliło uzyskać bardzo dobre warunki pod względem zainicjowania procesu i jego przyspieszenia w dalszym jego ciągu. Działanie samego nadmanganianu potasowego nie wywołuje podobnego efektu, co wynika z przedstawionych wykresów na rysunku. Na wykresie przedstawiono krzywe kinetyczne opisujące szybkość procesu utleniania n-alkanów, tj. zależność stopnia przemiany substratu od czasu trwania procesu, przy czym krzywa 1 przedstawia przebieg procesu utleniania przy użyciu inicjującego według wynalazku, a krzywa 2 z zastosowaniem wyłącznie  $\text{KMnO}_4$  - dla tych samych warunków. Większy kąt nachylenia krzywej 1 świadczy o tym że większa jest szybkość procesu przy użyciu katalizatorów przeniesienia międzyfazowego, jak również krótszy jest czas inicjowania procesu utleniania n-alkanów.

**P r z y k ł a d I.** Proces utleniania n-alkanów prowadzono w kolumnie z 16-ma bezprzelewowymi półkami rusztowymi o średnicy 0,046 m, prześwicie 20%, prostokątnych otworach  $6 \times 3 \text{ mm}$  przy odległości między półkami wynoszącej 0,30 m.

Jako substrat stosowano lekkie frakcje parafinowe otrzymane w procesie deparafinizacji ropy naftowej, zawierające n-alkany  $\text{C}_{16}-\text{C}_{36}$  w ilości około 90% oraz około 10% olejów mineralnych. Do substratu wprowadzano roztwór katalizatora w n-alkanach, tzn roztwór stearynianów manganu, niklu, kobaltu i potasu w ilości 0,2% wagowych przy ich stosunku molowym 1:1:1:2. Uzyskany roztwór ogrzewany jest do temperatury  $90^\circ\text{C}$  i podawany na górną półkę kolumny absorpcyjnej. Jednocześnie do kolumny wprowadzano 0,2% wagowych  $\text{KMnO}_4$  w przeliczeniu na Mn w postaci wodnego nasyconego roztworu oraz 0,05% wagowych bromku czteroeetyloamoniowego w odniesieniu do n-alkanów.

Obciążenie kolumny cieczą wynosiło  $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} / 3,28 \text{ kg h}^{-1}$ . Powietrze wzbogacone w tlen do jego zawartości 30%, ogrzewano do  $200^\circ\text{C}$  i podawano w dół kolumny przy jej obciążeniu gazem wynoszącym  $6000 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} / 9,84 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Podawany w przeciuprądzie gazowy czynnik utleniający stykając się z fazą ciekłą w temperaturze około  $230^\circ\text{C}$  /na górnej półce około  $100^\circ\text{C}$ / powodował szybkie przereagowanie n-alkanów do kwasów tłuszczowych. Przy czasie przebywania masy reakcyjnej w kolumnie absorpcyjnej wynoszącym 20 minut osiągnięto przemianę wyjściowych n-alkanów  $3,02 \text{ kg h}^{-1}$  /stopień przemiany 92% wagowych/ przy zawartości kwasów monokarboksylowych w masie reakcyjnej wynoszącej  $2,11 \text{ kg h}^{-1}$  /około 70% w przeliczeniu na przemieniuowy produkt/. Straty

wynosiły  $0,064 \text{ kg h}^{-1}/2\%$ . Zawartość nieprzereagowanych n-alkanów w masie poreakcyjnej wynosiła  $2,62 \cdot 10^{-1} \text{ kg h}^{-1}$ . Produkt poreakcyjny odbierany z dołu kolumny zawierał również  $0,328 \text{ kg h}^{-1}$  olejów mineralnych. Po wydzieleniu kwasów monokarboksylowych oraz oleju mineralnego produkt przejściowy po wydaleniu katalizatora mieszano ze świeżym surowcem i zwracano do obiegu.

**P r z y k ł a d II.** Proces prowadzono w kolumnie absorpcyjnej o ilości półek 26 i prześwicie 60%, jak w przykładzie I. Jako substrat stosowano n-alkany /około 99% wagowych/, a jako katalizator phase-transfer stosowano czwartorzędową sól fosfoniową-chlorek czterobutylofosfoniowy. Proces prowadzono w przeciwnym kierunku w temperaturze  $160^{\circ}\text{C}$ , temperatura masy reakcyjnej w momencie początkowym wynosiła  $90^{\circ}\text{C}$ . Ogrzane do  $150^{\circ}\text{C}$  powietrze podawano z dołu kolumny przy obciążeniu jej gazem wynoszącym  $6000 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  / $9,84 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ /. Obciążenie kolumny cieczą wynosiło  $5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  / $6,56 \text{ kg h}^{-1}$ /.

Przy czasie przebywania masy reakcyjnej w kolumnie absorpcyjnej wynoszącym 1,5 h, osiągnięto konwersję  $5,56 \text{ kg h}^{-1}$ , przy wydajności kwasów monokarboksylowych  $\text{C}_8\text{-C}_{18}$   $4,44 \text{ kg h}^{-1}$ . Ilość ketonów i innych produktów przejściowych /głównie dwuketonów/ wynosiła  $1,1 \text{ kg h}^{-1}$ , nieprzereagowanych n-alkanów  $0,8 \text{ kg h}^{-1}$ , straty  $0,2 \text{ kg h}^{-1}$  w stosunku do wyjściowych n-alkanów. Stopień przemiany masy wynosił 87,4%, selektywność procesu 80% przy zawartości kwasów monokarboksylowych  $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$  około 50%. Wydzielanie kwasów docelowych i dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

**P r z y k ł a d III.** Proces prowadzono w kolumnie absorpcyjnej jak w przykładzie II, z tym, że prześwit półek wynosił 20%, zaś średnica kolumny wynosiła 0,075 m.

Do substratu wprowadzano katalizator homogeniczny, tzn. stearynian manganu, niklu, kobaltu i potasu w ilości 0,5% wagowych przy ich stosunku molowym 1:1:1:2. Uzyskany roztwór ogrzewano do temperatury  $100^{\circ}$  i podawano na górną półkę kolumny absorpcyjnej. Dalsze postępowanie jak w przykładzie II, z tym, że jako katalizator przeniesienia międzyfazowego stosowano bromek czterobutylofosfoniowy. Obciążenie kolumny cieczą wynosiło  $20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  / $34,88 \text{ kg h}^{-1}$ /, gazem  $7653 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  przy zawartości w nim tlenu 52%, zaś nadmiar tlenu w stosunku do n-alkanów wynosił 2,69. Proces prowadzono w temperaturze  $140^{\circ}\text{C}$  przy ciśnieniu 1 MPa. Proces został zrealizowany w przeciwnym kierunku jak w przykładzie II.

Przemieniony produkt wyniósł  $27,9 \text{ kg h}^{-1}$ , przy stopniu przemiany masy 83,3%, zawartość docelowych kwasów monokarboksylowych w masie poreakcyjnej wynosiła  $20,94 \text{ kg h}^{-1}$ , tzn. selektywność wynosiła 75% wagowych w przeliczeniu na przemieniony produkt. Produkty przejściowe ketony, wynosiły  $5,58 \text{ kg h}^{-1}$  /20% wagowych/, straty  $1,395 \text{ kg h}^{-1}$  /5% wagowych/, przy czym uzyskano poprzez absorpcję wydalaną z kolumny gazów  $0,7 \text{ kg h}^{-1}$  /2,5% wagowych/. Straty nieodwracalne wyniosły 2,5% w przeliczeniu na wyjściowe n-alkany. Zawartość nieprzereagowanych n-alkanów w masie poreakcyjnej wynosiła  $6,976 \text{ kg h}^{-1}$  /20% od podawanego do kolumny produktu wejściowego n-alkanów. Dalsze postępowanie jak w przykładzie II.

**P r z y k ł a d IV.** Proces prowadzono w kolumnie absorpcyjnej jak w przykładzie I, o półkach rusztowych bezprzelewowych, których prześwit wynosił 25%.

Surowiec /n-alkany  $\text{C}_{16}\text{-C}_{36}$ / ogrzany do temperatury  $80^{\circ}\text{C}$ , wraz z rozpuszczonym w nim katalizatorem - stearynianem potasu w ilości 0,2% wagowych w stosunku do wejściowych n-alkanów wprowadzono w postaci ciekłej na górną półkę kolumny jednocześnie z nasyconym wodnym roztworem  $\text{KMnO}_4$  /0,2% wagowych w przeliczeniu na Mn/ oraz chlorkiem czterobutyloamoniowym /0,1% wagowych/. Obciążenie kolumny cieczą wynosiło  $2,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  / $3,28 \text{ kg h}^{-1}$ /, gazem  $2000 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  / $3,28 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ / stosunek wagowy L/G = 0,84, zaś nadmiar tlenu w stosunku do n-alkanów wynosił 2,14. Temperatura masy reakcyjnej wynosiła  $100^{\circ}\text{C}$  na górnej półce kolumny, do  $120^{\circ}$  na dolnej, wskutek kontaktu z ogrzany do  $140^{\circ}$  gazem. Czas przebywania masy reakcyjnej w kolumnie do 24 h. Ilość przemienionych n-alkanów wynosiła  $3,02 \text{ kg h}^{-1}$  przy stopniu przemiany masy 94%, oraz zawartości kwasów monokarboksylowych, głównie  $\text{C}_8\text{-C}_{16}$ , wynoszącej  $2,41 \text{ kg h}^{-1}$ , a więc przy selektywności procesu utleniania 79,8% w przeliczeniu na przemieniony produkt. Zawartość nieprzereagowanych n-alkanów w masie poreakcyjnej wynosiła  $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ kg h}^{-1}$ , straty  $6,56 \cdot 10^{-2} \text{ kg h}^{-1}$  /około 2%/.

## Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób utleniania n-alkanów do kwasów tłuszczowych w procesie ciągłym, w warunkach intensywnej wymiany masy, przez utlenianie n-alkanów gazem zawierającym tlen w podwyższonej temperaturze pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym w obecności homogenicznych katalizatorów utleniania oraz nadmanganianu potasu jako inicjatora, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się wobec układu inicjującego składającego się z 0,1-0,5% wagowych nadmanganianu potasu, w przeliczeniu na mangan, oraz 0,05-0,1% wagowych czwartorzędowych soli fosfoniowych lub amoniowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako czwartorzędową sól fosfoniową stosuje się chlorek lub bromek czterobutylofosfoniowy.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako czwartorzędową sól amoniową stosuje się chlorek lub bromek czteroetyloamoniowy.

