



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.V.1965 (P 108 693)

Pierwszeństwo: 08.V.1964 Węgry

Opublikowano: 30.XI.1968

Kl. 12 o, 5/02

MKP C 07 c 27/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr József Bathory, dr Mihály Freund, inż. Janos Laky, dr László Marko, inż. Adorján Monostory

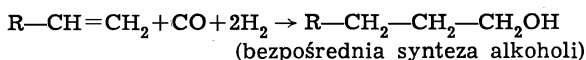
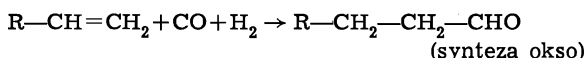
Właściciel patentu: Magyar Asvanyolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém (Węgry)

Sposób ciągły wytwarzania aldehydów i/albo alkoholi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągły wytwarzania aldehydów i/albo alkoholi z surowców zawierających olefiny, otrzymywanych jako produkty krakingu ropy naftowej, o zawartości siarki ponad 0,02% wagowych, na drodze reakcji z tlenkiem węgla i wodorem, w obecności katalizatorów zawierających kobalt, przy konwersji co najmniej 90%.

Wiadomo, że olefiny mogą reagować z tlenkiem węgla i wodorem w obecności katalizatora zawierającego kobalt zgodnie z następującymi równaniami reakcji, dając aldehydy i alkohole:



Obie reakcje wymagają podwyższonej temperatury i podwyższonego ciśnienia. Na ogół stosuje się temperaturę 100—250°C i ciśnienie 100—400 at. Jako katalizator stosuje się kobalt metaliczny, albo różne związki kobaltu, a mianowicie tlenek kobaltu, sole kobaltowe kwasów alifatycznych i inne substancje zawierające kobalt. Katalizatory albo umieszcza się w reaktorze, najczęściej naniesione na gruboziarnistym nośniku, albo wprowadza się do reaktora rozpuszczone w surowcu lub w postaci zawiesiny. Kobalt w warunkach prowadzonej syntezy ulega częściowo reakcji na rozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej karbonyłowe związki kom-

2

pleksowe kobaltu. Szybkość reakcji i stopień uzyskiwanej konwersji zależy, jak dla wszystkich procesów katalitycznych, także i dla syntezy okso i bezpośredniej syntezy alkoholi, od ilości użytego katalizatora. Potrzebną dla uzyskania optymalnej szybkości reakcji i konwersji ilość katalizatora kobaltowego oznaczono wcześniej, zarówno dla syntezy okso, jak i dla bezpośredniej syntezy alkoholi — podobnie jak w innych procesach katalitycznych — na bazie surowca przeznaczonego do przerobienia. Obecnie zaleca się na ogół stężenie kobaltu od 0,02 do 0,4% wagowych w stosunku do wyjściowej olefiny, i stężenie to utrzymuje się podczas procesu wytwarzania.

Przy doświadczeniach przeprowadzanych z surowcami pochodzącymi z krakingu, o różnej zawartości siarki, zauważono, że chociaż wszystkie parametry, a więc temperatura, ciśnienie i szybkość wprowadzania olefiny i katalizatora kobaltowego miały wartość stałą, szybkość reakcji, a tym samym także konwersja olefiny znacznie się zmieniały.

Zdarzało się również, że reakcja zatrzymała się całkowicie, a z reaktora odprowadzano surowiec, który nie uległ przemianom. Jest oczywiste, że w takich warunkach nie można przeprowadzić prawidłowo procesu wytwarzania.

Okazało się, że konwersja przebiegała źle przede wszystkim w tych przypadkach, gdy substancja wyjściowa wykazywała podwyższoną zawartość siarki. To stwierdzenie było o tyle niezrozumiałe,

że literatura fachowa (H. Adkins, G. Krsek, J. Am. Chem. Soc., 71, 3051, 1949; I. Wender, M. Orchin, H. H. Storch, J. Am. Chem. Soc., 72, 4842, 1950) podaje, że związki siarki wcale nie wpływają na konwersję olefin do aldehydów albo alkoholi.

Dalsze badania wykazały, że zmniejszenie konwersji wiąże się jednak z zawartością siarki w surowcu. Na podstawie tego prowadzono dalsze badania w poszukiwaniu metody, która pozwoliłaby przeprowadzać także zawierające siarkę produkty krakingu ropy naftowej z dobrą wydajnością w aldehydy albo w alkohole.

Stwierdzono, że można otrzymywać w sposób ciągły aldehydy i/albo alkohole z surowców zawierających olefiny, otrzymanych jako produkty krakingu ropy naftowej, o zawartości siarki ponad 0,02% wagowych, na drodze reakcji z tlenkiem węgla i wodorem, w obecności katalizatorów zawierających kobalt, przy konwersji co najmniej 90%, jeżeli stężenie kobaltu rozpuszczonego w ciekłym produkcie końcowym utrzymuje się na poziomie od 0,05 do 0,3% wagowych, przy czym wartość tę utrzymuje się przez obniżenie albo podwyższenie stosunku ilościowego między wprowadzonym surowcem i kobaltem.

Korzystnie prowadzi się proces według wynalazku w następujący sposób.

Zawartość kobaltu rozpuszczonego w produkcie końcowym reguluje się odpowiednio do każdorazowo uzyskanej na podstawie pomiaru wartości, przez zwiększenie lub zmniejszenie wprowadzanej ilości kobaltu o różnicę, która jest zawarta między wartością zmierzoną w produkcie końcowym i wyżej podanymi wartościami granicznymi.

Wynalazek umożliwia więc dokładne ustalenie optymalnego zużycia kobaltu w odniesieniu do różnych surowców.

Dalsza zaleta wynalazku polega na wyeliminowaniu tych wahań w składzie produktu, które w znanych metodach były wywoływane przez wahania szybkości reakcji.

W ten sposób z jednej strony podwyższa się znacznie zdolność wytwórczą urządzeń, z drugiej strony jakość produktu polepsza się i staje się bardziej równomierna, co ułatwia dalszą przeróbkę produktu.

Zgodnie z wynalazkiem można stosować do wytwarzania np. alkoholi także takie bogate w siarkę benzyny krakingowe, które dotychczas z powodu wysokiej zawartości siarki nie mogły być wykorzystane do syntezy okso lub do bezpośredniej syntezy alkoholi.

Wynalazek można także korzystnie stosować, gdy jakość katalizatora kobaltowego nie jest jednakowa i przez to szybkość jego przemiany w karbonylki kobaltu się zmienia. Ma to miejsce zawsze w przypadku, gdy kobalt wprowadza się do syntezy w postaci związku stałego, na przykład jako tlenek lub węglan. Przemiana tych stałych związków kobaltu do karbonylków kobaltu, jako heterogeniczna reakcja katalityczna, zależy, poza oddziaływaniem zanieczyszczeń występujących w surowcu, od sposobu otrzymywania, rozdzielania, wielkości ziarn itd. Zmiana wszystkich tych czynników wpływa

szkodliwie na równomierność składu produktu końcowego.

Wynalazek jednak zapewnia większą równomierność składu produktu także w tych przypadkach, gdy jako katalizator stosuje się rozpuszczalny w surowcu związki kobaltu, na przykład stearynian kobaltu lub karbonylek kobaltu. Dotychczas utrzymywano także w takich przypadkach ilość kobaltu rozpuszczonego w surowcu, a więc przed wprowadzeniem do reaktora do syntezy, na stałym poziomie. Zaobserwowano jednak, że stężenie rozpuszczonego kobaltu często zmienia się znacznie podczas syntezy. Część kobaltu, a w pewnych przypadkach nawet całkowita ilość wprowadzonego do syntezy kobaltu, przechodzi w związki nierozpuszczalne w produkcie reakcji, nieaktywne podczas dalszego przebiegu reakcji.

Załączony rysunek przedstawia urządzenie do przeprowadzenia procesu wytwarzania alkoholu oktylowego z frakcji C₇ benzyny krakowej na drodze bezpośredniej syntezy.

Do reaktora do syntezy 1 o pojemności 15 litrów wprowadza się za pomocą kompresora 2 2,7 m³ mieszaniny gazowej na godzinę o następującym składzie: 65% CO, 30% H₂ i 5% gazów obojętnych (N₂, CH₄, CO₂), za pomocą pompy 3 1,5 kg na godzinę destylatu benzyny krakowej o temperaturze wrzenia 70–110°C i zawartości 40% olefin i 0,1% siarki, za pomocą pompy 4 30 g na godzinę węglanu kobaltu, w którym zawartość kobaltu wynosi 10% wagowych, w postaci zawiesiny w tak zwanej „pozostałości destylacyjnej”, pochodzącej z syntezy alkoholu oktylowego poddawanego destylacji, złożonej z zawierających tlen związków o dużym ciężarze cząsteczkowym. Ilość wprowadzanego kobaltu na godzinę wynosi 3 g, to jest 0,2% wagowych w stosunku do ilości wprowadzanej benzyny krakowej.

W reaktorze 1 utrzymuje się temperaturę 200–210°C i ciśnienie 300 at. W takich warunkach zachodzi przemiana węglanu kobaltu w karbonylki kobaltu, pod których katalitycznym działaniem powstają z olefin, tlenku węgla i wodoru najpierw aldehydy, które w obecności wodoru ulegają redukcji do alkoholi. Wypływającą z reaktora mieszaninę gazu i cieczy chłodzi się w wysokociśnieniowej chłodnicy 5, następnie w wysokociśnieniowym rozdzielaczu 6 oddziela się pozostałość gazową i ciekły produkt końcowy. Gaz odpuszcza się przez zawór redukcyjny 7, a ciecz przeprowadza się przez zawór 8 do separatora atmosferycznego 9, skąd uchodzą rozpuszczone gazy. Ciekły produkt zawierający kobalt przeprowadza się następnie do znanego urządzenia używanego do odzyskiwania kobaltu.

Zawartość kobaltu rozpuszczonego w produkcie końcowym kontroluje się nieprzerwanie około 60 godzin za pomocą przyrządu 10 i ustala, tak, żeby ilość ta wynosiła 0,12 i 0,15%. Konwersja olefin oznaczana na podstawie składu produktu końcowego wynosi 95–97%, a w przypadku redukcji aldehydów 93–96%, wahania więc konwersji są tylko nieznaczne.

Po 60 godzinach wprowadza się do reaktora inną próbkę destylatu benzyny krakowej o zawartości olefin 30%, natomiast o zawartości siarki 0,7%, któ-

rej temperatura wrzenia wynosi także 70—110°C.

Po przejściu na nowy surowiec przyrząd 11 wykazuje spadek zawartości rozpuszczonego kobaltu do 0,01—0,03%. Jednocześnie konwersja olefin spada do 85%, a redukcja aldehydów do 1,6%. Produkt o takim składzie nie nadaje się do dalszej przeróbki, ponieważ alkohol nie daje się wydzielić przez destylację z dużej ilości niezredukowanego aldehydu.

W celu ponownego ustalenia odpowiedniego stężenia rozpuszczonego kobaltu podwyższa się ilość zasilającej zawiesiny węglanu kobaltu. Z niżej podanej tablicy widać, że przez podwyższenie ilości zasilającej zawiesiny węglanu kobaltu zawartość rozpuszczonego kobaltu w produkcie końcowym stopniowo wzrasta i w związku z tym ustala się znowu odpowiednia konwersja olefin i redukcja aldehydów.

Ilość kobaltu wprowadzonego w postaci zawiesiny CoCO_3 w stosunku do wprowadzonego surowca, % wagowy	Ilość kobaltu rozpuszczonego w produkcie końcowym, % wagowy	Konwersja olefin %	Redukcja aldehydów %
0,2	0,015	85	46
0,3	0,025	88	58
0,4	0,045	90	69
0,5	0,070	92	84
0,6	0,100	94	92
0,7	0,140	95	95
0,8	0,190	96	96
0,9	0,240	96	97

W przypadku więc dwóch produktów wyjściowych identycznych jeśli chodzi o granice temperatury wrzenia, natomiast znacznie różniących się zawartością siarki, dla osiągnięcia jednakowej szybkości reakcji, konieczne jest dodanie do surowca w jednym przypadku 0,2% wagowych, a w drugim przypadku 0,7% wagowych kobaltu i wówczas zawartość kobaltu rozpuszczonego w produkcie końcowym utrzymuje się w obu przypadkach w granicach 0,12 i 0,15% wagowych. Oczywiście więc jest, że nawet małe zmiany właściwości surowca wymagają zmian ilości katalizatora kobaltowego ażeby móc utrzymać prawidłową konwersję olefin.

Dla kontroli zawartości rozpuszczonego w produkcie końcowym kobaltu nie jest potrzebne rozprężanie produktu do ciśnienia atmosferycznego. Jeśli odzyskiwanie kobaltu przeprowadza się pod ciśnieniem, można oznaczać zawartość kobaltu rozpuszczonego w produkcie w próbce pobieranej pod ciśnieniem. Możliwość ta uwidoczniła się na rysunku przez przyrząd 11 i przewody zaznaczone liniami przerywanymi.

Następujące przykłady wyjaśniają zróżnicowany wpływ różnych związków siarki, występujących jako zanieczyszczenia w produktach krakingu ropy naftowej, na konwersję olefin i redukcję aldehydów, oraz uzasadniają, że również w obecności takich zanieczyszczeń można otrzymywać wysoką

konwersję olefin i redukcję aldehydów przez zapewnienie w końcowym produkcie stężenia rozpuszczonego kobaltu w granicach od 0,05 do 0,3%.

Przykład I. Do autoklawu — wstrząsarki o pojemności 1 litra załadunku się 25 g cykloheksenu, 6,4 g stearynianu kobaltu zawierającego 0,5 g kobaltu (odpowiada to 0,2% wagowych kobaltu w przeliczeniu na wsad) i 225 g heksanu jako rozpuszczalnika i mieszaninę poddaje się reakcji w temperaturze 200°C, pod ciśnieniem 300 at z mieszaniną gazową ($\text{H}_2 + 200$). W warunkach reakcji zachodzi przemiana stearynianu kobaltu do karbonylków kobaltu, które katalizują reakcję cykloheksenu do sześciowodorobenzaldehydu. Z sześciowodorobenzaldehydu powstaje alkohol sześciowodorobenzylowy. Po trzech godzinach reakcji autoklaw ochładza się, pobiera próbkę produktu i oznacza stężenie rozpuszczonego w nim kobaltu, które wynosi 0,180%. Następnie ogrzewa się produkt reakcji w tym samym autoklawie bez ciśnienia do temperatury 200°C, aby rozłożyć kompleksowe związki karbonylowe. W tak otrzymanym wolnym od kobaltu produkcie końcowym oznacza się ilość nieprzereagowanej olefiny oraz powstałego aldehydu i alkoholu. Wyniki wskazują, że osiąga się 100% konwersji olefiny i 96,3% redukcji aldehydu.

Przykład II. Proces prowadzi się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że jako związek siarki dodaje się do substancji wyjściowych 5,3 g siarczku metylowego, tak że mieszanina reakcyjna zawiera 1,09% wagowych siarki. Pod koniec doświadczenia zawartość rozpuszczonego w produkcie kobaltu wynosi 0,156%, konwersja olefiny — 100% i redukcja aldehydu — 94,1%.

Przykład III. Do substancji wyjściowych dodaje się 10,2% siarczku alliloetylowego, tak że zawartość siarki w mieszaninie reakcyjnej wynosi 1,09% wagowych. Po przeprowadzeniu procesu w znany sposób otrzymuje się produkt, w którym zawartość rozpuszczonego kobaltu, wynosi 0,032%, konwersja olefiny — 39,0%, a redukcja aldehydu — 20,2%.

Przykłady II i III wskazują jednoznacznie, że różne związki siarki wywierają różny wpływ na konwersję olefin i redukcję aldehydów, tak że zatem z zawartości siarki w surowcach nie można wnioskować o osiągniętej konwersji.

Jednocześnie przykłady I do III wskazują na zależność między konwersją olefin i redukcją aldehydów z jednej strony, a zawartością kobaltu rozpuszczonego w produkcie końcowym z drugiej strony.

W przykładach I i II, zawartość rozpuszczonego w produkcie końcowym kobaltu wynosi 0,180 lub 0,156% (zatem mieści się zgodnie z wynalazkiem w zakresie od 0,05 do 0,30%) i osiąga się konwersję olefiny 100% i redukcję aldehydu 96,3%, albo 94,1%. Jednocześnie zgodnie z przykładem III osiąga się w takich samych warunkach reakcji tylko 39,0% konwersji olefiny i 20,2% redukcji aldehydu, co dla celów praktycznych jest nieprzydatnie niskie.

Przykład IV. Proces z przykładu III powtarza się z tą różnicą, że ilość zastosowanego jako katalizator kobaltu podwyższa się do 12,8 g (co

oznacza wsad kobaltu w ilości 1,00% wagowych w przeliczeniu na surowce). Produkt reakcji zawiera 0,215% wagowych rozpuszczonego kobaltu, a konwersja olefiny i redukcja aldehydu wynoszą 99,3% lub 95,8%.

Przykłady III i IV wskazują, że także w obecności takich związków siarki jak siarczki alliloetylowy, które w zwykłych warunkach prowadzą do zmniejszenia stężenia rozpuszczonego katalizatora poniżej 0,05%, można osiągać konwersje olefin i redukcje aldehydów ponad 90%, jeżeli przez zastosowanie odpowiedniej ilości katalizatora zawierającego kobalt zgodnie z wynalazkiem zapewnia się w produkcie końcowym stężenie rozpuszczonego kobaltu od 0,05 do 0,3%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ciągły wytwarzania aldehydów i/albo alkoholi z surowców zawierających olefiny, otrzymywanych jako produkty krakingu ropy naftowej, o zawartości siarki ponad 0,02% wagowych na drodze reakcji z tlenkiem węgla i wodorem w obecności katalizatora zawierającego kobalt, **znamienny tym**, że ilość katalizatora kobaltowego wprowadzanego do procesu reguluje się przez zmniejszenie lub zwiększenie stosunku ilościowego między wprowadzonym surowcem i kobaltem, tak, żeby zawartość kobaltu rozpuszczonego w produkcie końcowym wynosiła od 0,05 do 0,3% wagowych.

