



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 07 13 (P. 232178)

Pierwszeństwo: 80 07 14 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 82 03 15

Opis patentowy opublikowano: 1985 10 31

Int. Cl⁸ C10G 1/00

Twórcy wynalazku: László Kovács, Erik Kroó, István Nemes, András Németh, Dezső Gál, Péter Hajdu, Julia Lukács, Géza Szentgyörgyi, Szilárd Riederauer, János Szépvölgyi, Katalin Szabó Mogyorósu, Galina Móger Ereminova
Uprawniony z patentu: Tatabányai Szénbányák, Tatabánya (Węgry)

Sposób utleniania w fazie ciekłej węgla, za pomocą tlenu

1

Przedmiotem wynalazku jest ulepszony sposób chemicznego wykorzystania węgla, tj. sposób utleniania w fazie ciekłej, węgla za pomocą tlenu ewentualnie w obecności wody.

Wiadomo, że węgiel w stanie naturalnym lub wstępnie obrobionym (np. skoksowany) można drogą prowadzonego w fazie ciekłej utleniania przekształcać w dające się wykorzystać w przemyśle chemicznym produkty utleniania, np. w alkohole, aldehydy, kwasy wielokarboksylowe, fenole itp. Te znane sposoby można, w zależności od tego, za pomocą jakiego utleniacza prowadzi się postępowanie, podzielić na dwie grupy. W jednej grupie jako utleniacz stosuje się tlen, natomiast w sposobach z drugiej grupy stosuje się inne utleniacze.

W sposobach należących do pierwszej grupy węgiel utlenia się w środowisku alkaliczno-wodnym. Te znane sposoby przede wszystkim różnią się od siebie, pod względem parametrów postępowania (temperatura, ciśnienie, itp.). Według francuskiego opisu patentowego nr 1347213 utlenianie prowadzi się np. pod ciśnieniem 85×10^5 Pa w temperaturze 260°C , otrzymując w tych warunkach, w przeliczeniu na wyjściową zawartość pierwiastkowego węgla w węglu, jako produkt 34,3% wagowych kwasów wielokarboksylowych, 6,75% wagowych kwasu szczawiowego i 53,7% wagowych dwutlenku węgla.

W przypadku sposobów należących do drugiej grupy tlen całkowicie lub częściowo zastępuje się przez inne utleniacze, np. przez podchloryny lub

2

chlor. Jako fazę ciekłą stosuje się wodę lub lugi wodne. W tych sposobach obok produktów dających się wykorzystać w przemyśle chemicznym, np. kwasów wielokarboksylowych, powstają zawsze znaczne ilości (licząc na zawartość węgla pierwiastkowego w węglu) rzędu 20–60% wagowych dwutlenku węgla.

Wspólna wada wszystkich znanych sposobów polega zatem na tym, że znaczna część zawartości węgla pierwiastkowego w węglu przereagowuje do postaci dwutlenku węgla, nie dającego się wykorzystać ani przemysłowo ani cieplnie, co po pierwsze pogarsza ekonomiczność postępowania, a po drugie oznacza stratę cennego nośnika energii.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie niedogodności tych znanych sposobów.

We własnych doświadczeniach stwierdzono, że nie dające się wykorzystać produkty utleniania, tj. dwutlenku węgla i tlenek węgla, tworzą się tylko w nieznacznych ilościach rzędu 0,5–8% wagowych (w przeliczeniu na poddaną reakcji ilość węgla), zaś nie przereagowany węgiel pozostaje w niezmienionej postaci lub z podwyższoną wartością opałową jako produkt dobrze nadający się do ciepłego wykorzystania, jeżeli do prowadzonego za pomocą tlenu w fazie ciekłej utleniania węgla doda się do mieszaniny reakcyjnej jeden lub więcej dodatkowych surowców ulegających utlenieniu, a mianowicie ciekłych węglowodorów i/lub zawierających tlen węglowodnorodnych lub ich mieszanin. To stwierdzenie oferuje możliwość ekonomiczniejszego utle-

niania węgla w fazie ciekłej z nadzwyczaj korzystnym bilansem energetycznym

Sposób utleniania w fazie ciekłej węgla, za pomocą tlenu ewentualnie w obecności wody, polega według wynalazku na tym, że utlenianie to prowadzi się w obecności dodatkowych surowców, a mianowicie ciekłych węglowodorów i/lub zawierających tlen węglowodnorodnych, i w przypadku stosowania wody utrzymuje się wartość pH jednorodnego roztworu z wody i współpartnerów utleniania odpowiadającą odczynowi słabo kwaśnemu.

W sposobie według wynalazku jako utleniacz można stosować czysty tlen, jednak ze względów ekonomicznych korzystniejsze jest stosowanie zawierającej tlen mieszaniny gazowej (np. powietrza lub powietrza wzbogaconego tlenem).

Pod określeniem „utlenianie w fazie ciekłej” rozumie się, zgodnie z odnośną literaturą fachową, sposób postępowania, w którym utlenianie prowadzi się w obecności środowiska ciekłego. Jako środowisko ciekłe można stosować dodatkowe surowce do utleniania, lecz możliwe jest także dodawanie do układu wody jako środowiska ciekłego. W przypadku prowadzenia utleniania w obecności wody należy zwrócić uwagę na to, aby wartość pH środowiska wodnego odpowiadała odczynowi słabo kwaśnemu ($\text{pH} = 5-6$). Ciśnienie i temperaturę sposobu należy dobrać tak, aby zawsze przynajmniej część dodawanych ciekłych substancji pozostawała w ciekłym stanie skupienia. Na ogół utlenianie prowadzi się w temperaturze $160-240^\circ\text{C}$. Jeżeli jako utleniacz stosuje się powietrze lub powietrze wzbogacone tlenem, to ciśnienie cząstkowe tlenu można np. nastawić na wartość $0,6-2\text{ MPa}$; dla powietrza wartość ta odpowiada ciśnieniu całkowitemu $3-10\text{ MPa}$, korzystnie $3-6\text{ MPa}$.

Jako dodatkowe surowce do utleniania w sposobie według wynalazku należy zaliczyć następujące substancje: ciekłe węglowodory alifatyczne, takie jak heksan, cykloheksan, nonan, dekan, dziesięciowodoronaftalen i ich wyższe homologi, ciekłe węglowodory alkiloaromatyczne, takie jak czterowodoronaftalen, toluen, ksylen, etylobenzen i ich homologi, ciekłe węglowodory aromatyczne, takie jak benzen i naftalen, ciekłe mieszaniny węglowodorowe, takie jak benzyna, nafta, olej do silników wysokoprężnych itp., ciekłe ketony alifatyczne i aromatyczne, takie jak metyloetyloketon, aceton, cykloheksanon, acetofenon, benzofenon itp., ciekłe alkohole alifatyczne i aromatyczne, takie jak metanol, etanol, butanol, izopropanol, cykloheksanol, alkohol benzylový, fenyletanol itp., wreszcie ciekłe estry i estry cykliczne, takie jak dioksan, czterowodorofuran oraz ciekłe alifatyczne i aromatyczne kwasy karboksylowe, takie jak kwas octowy, propionowy, oleinowy i podobne związki. Przymiotnik ciekły ma oznaczać, że dodatkowe surowce do utleniania wykazuje ciekły stan skupienia w temperaturze pokojowej.

Jako dodatkowe surowce do utleniania stosuje się korzystnie produkty uboczne i substancje odpadowe z przemysłu przetwórstwa ropy naftowej.

W sposobie według wynalazku na 1 część wagową węgla stosuje się na ogół $3-6$ części wagowych ciekłego środowiska. To ciekłe środowisko albo za-

wiera wyłącznie ciekłych współpartnerów utleniania albo zawiera jeszcze dodatkowo wodę. Ciekłe środowisko zawierające wodę musi wykazywać wartość pH dla odczynu słabo kwaśnego. W celu nastawienia wartości pH odczynu słabo kwaśnego można do ciekłego środowiska dodawać kwasy nieorganiczne ale też ograniczone kwasy sulfonowe, najbardziej celowe jest jednak stosowanie kwasów karboksylowych, gdyż one równocześnie służą jako dodatkowe surowce do utleniania. Stosunek między wodą a ciekłym dodatkowym surowcem należy dobierać tak, aby roztwór był jednorodny. Jak dowodzą własne doświadczenia, ani emulsje ani układy wielofazowe nie prowadzą do dobrych rezultatów.

Stosunek wagowy między węglem a ciekłym dodatkowym surowcem do utleniania można zmieniać w szerokim zakresie. Jeśli środowisko ciekłe składa się wyłącznie z dodatkowych surowców, to utrzymuje się stosunek wagowy od $1:3$ do $1:6$. Jeśli jednak ciekłe środowisko zawiera także wodę, to wystarczające są mniejsze ilości dodatkowych surowców do utleniania (np. $50-200\text{ g}$ na 1 kg węgla).

Obecność ciekłego dodatkowego surowca do utleniania podczas utleniania węgla w fazie ciekłej ma omówione niżej zalety:

1) Utlenianie węgla praktycznie przebiega z utworzeniem kwasów karboksylowych i kwasów wielokarboksylowych, a dzięki temu nie dające się przemysłowo wykorzystać, wyżej utlenione produkty (tlenek węgla, dwutlenek węgla) powstają tylko w zanikowo małych ilościach.

2) Dodatkowy surowiec uczestniczy w procesie utleniania. Przez odpowiedni dobór ilości i rodzaju współpartnera utleniania można zatem wywierać wpływ na skład mieszaniny produktów. Dla przykładu należałoby wspomnieć, że w przypadku stosowania acetofenonu jako dodatkowego surowca powstaje stosunkowo duża ilość kwasu benzoowego, natomiast podczas stosowania etanolu głównymi składnikami mieszaniny produktów są aromatyczne oksydwiazki. Jeżeli jako dodatkowe surowce stosuje produkty uboczne i substancje odpadowe z przemysłu naftowego, to w przemyśle z trudno dających się wykorzystać substancji otrzymuje się produkty łatwo dające się wykorzystać w dziedzinie chemii.

3. Nadmiar dodatkowego surowca może służyć jako środowisko ekstrakcyjne w celu ekstrakcji poszczególnych składników mieszaniny produktów.

Na skład mieszaniny produktów można poza odpowiednim doбором rodzaju i ilości dodatkowego surowca wywierać wpływ także przez zmianę warunków reakcji i przez zastosowanie katalizatora. Zaboserwowano np., że wraz z podwyższeniem temperatury reakcji lub czasu trwania reakcji rośnie udział kwasów wielokarboksylowych w mieszaninie produktów. W celu podwyższenia zawartości kwasów wielokarboksylowych można również dodawać do mieszaniny reakcyjnej sole zawierające jony Co^{++} i/lub jony Mn^{++} Br^- albo pięciotlenek wanadu. Ten ostatni jest szczególnie korzystny jako katalizator.

Podany niżej przykład objaśnia bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Tablica

Parametry	1	2	3	4
Skład ciekłego środowiska	Acetofenon	H ₂ O:CH ₃ COOH Acetofenon 1:1:0,5	H ₂ O:CH ₃ COOH Acetofenon 1:1:0,5	H ₂ O: Acetofenon 2,5:0,4
Katalizator	—	—	0,2 g NaBr 0,2 g CoAc ₂	0,3 g V ₂ O ₅
Węgiel pozostały licząc na wyjściową ilość węgla pierwiastkowego, w % wagowych	85	50	50	50
Zawartość siarki w węglu pozostałym, w % wagowych	6	—	—	3,4
Rozpuszczalny w wodzie produkt końcowy, w % wagowych ^{*)}	43,5	52	67	79
Kwasy wielokarboksylowe łącznie w % wagowych ^{*)}	14,5	13,3	18,1	26,3
CO ₂ w % wagowych ^{*)}	1,75	4,9	6,0	6,4

^{*)} — odnosząc do ilości przereagowanego węgla pierwiastkowego

Przykład. Jako substancję wyjściową stosuje się 50 g węgla jakości A 0,1 do A 0,2 pochodzącego z Felsőgalla. Węgiel ten określają następujące parametry:

zawartość węgla pierwiastkowego 65% wagowych
wilgotność 11,1% wagowych
popiół 17,9% wagowych
siarka 6,9% wagowych
wartość opałowa 20600 kJ/kg.

Węgiel ten utlenia się w następujących warunkach:

czas trwania reakcji 400 minut
temperatura 190°C
stosunek wagowy węgiel/ciecz 1 : 6
utleniacz powietrze
ciśnienie 6 MPa
cząstkowe ciśnienie O₂ 0,7 MPa
szybkość wdmuchu powietrza 2 dm³/minutę.

Rodzaj i ilość dodatkowych surowców stosowanych w poszczególnych próbach oraz otrzymane wyniki zestawiono w podanej niżej tablicy.

Z danych tej tablicy wynika, że w sposobie według wynalazku tworzy się tylko bardzo mała ilość dwutlenku węgla. Przez porównanie danych próby 1 i 4 można stwierdzić, że w przypadku stosowania wody jako środowiska ciekłego wystarcza stosunkowo niewielka ilość dodatkowego surowca dla uzyskaniażądanego skutku. Z porównania danych prób 2 i 3 wynika, że ilość produktów reakcji rozpuszczalnych w wodzie a wśród nich udział kwasów wielokarboksylowych staje się większy, jeśli jako katalizator stosuje się jony Br⁻ i jony Co⁺⁺. Porównanie danych prób 3 i 4 poucza, że pięcio-

25 tlenek wanadu szczególnie korzystnie wpływa na tworzenie kwasów wielokarboksylowych. Dane świadczą nadto o tym, że katalizatory prawie nie wywierają wpływu na stosunek przereagowanego węgla do nie przereagowanego węgla, zaś katalizatory oddziałują tylko na skład mieszaniny produktów.

35 Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utaleniania w fazie ciekłej węgla, za pomocą tlenu, ewentualnie w obecności wody, **znamienny tym**, że utlenianie to prowadzi się w obecności dodatkowych surowców, a mianowicie ciekłych węglowodorów i/lub zawierających tlen węglowodórnych, i w przypadku stosowania wody utrzymuje się wartość pH jednorodnego roztworu wody i dodatkowych surowców odpowiadającą odczynowi słabo kwaśnemu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatkowy surowiec stosuje się produkty uboczne lub produkty odpadowe z przemysłu przetwórstwa ropy naftowej.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że na 1 kg węgla stosuje się 3—6 kg ciekłego środowiska.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w temperaturze 160—240°C pod ciśnieniem 3—6 MPa za pomocą powietrza.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w obecności pięciotlenku wanadu lub soli zawierających jony Co⁺⁺ i/lub jony Mn⁺⁺ i jony Br⁻.