



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

270 210

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 55/00
C 07 C 51/225

(21) PV 5299-86.C
(22) Přihlášeno 11 07 86
(30) Právo přednosti od 24 07 85 (P-254663)
od 14 08 85 (P-254978)
od 15 11 85 PL(P-256281)

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 04 03 91

(72) Autor vynálezu

BEDNARSKA HALINA doc.dr., KAZIMIEROWICZ WIKTOR ing.,
SZCZEPANSKA HANNA dr.ing., VARŠAVA, CHMIELEWSKI
KONSTANTY ing., JAKUBOWICZ ANDRZEJ ing., KEDZIERZYN-
KOZLE, GRZYWA EDWARD prof.dr.ing., HOFMAN LESLAW
dr.ing., OBLOJ JOZEF ing., VARŠAVA, WIECKIEWICZ
BOGUSLAW ing., KEDZIERZYN-KOZLE, ZWIERZYKOWSKI
WLODZIMIERZ ing., GDANSK, SCHWENKGRUB EDMUND ing.,
VARŠAVA (PL)

(73) Majitel patentu

INSTYTUT CHEMII PRZEMYSLOWEJ, VARŠAVA (PL)

(54)

Způsob nepřetržité výroby monokarboxylových
kyselin, zejména s 8 až 18 atomy uhlíku,
katalytickou oxidací n-alkanů

(57) Způsob nepřetržité výroby monokarboxylových kyselin, zejména s 8 až 18 atomy uhlíku, katalytickou oxidací n-alkanů plyny obsahujícími kyslík ve dvoufázové soustavě v přítomnosti stearátů manganu, draslíku, niklu nebo kobaltu jakožto katalyzátoru v hmotnostním množství 0,1 až 0,5 %, vztaženo na hmotnostní množství výchozích n-alkanů, a popřípadě v přítomnosti manganistanu draselného jakožto iniciátoru v hmotnostním množství 0,1 až 0,5 %, se vyznačuje tím, že se kapalně n-alkany s přídavkem v nich rozpuštěného katalyzátoru a popřípadě s iniciačním činidlem uvádějí protiproudě ve styk s plyny obsahujícími kyslík ve dvojnásobném až osminásobném nadbytku vzhledem ke stechiometrickému množství n-alkanů obsažených v kapalně fázi, přičemž se postup provádí při teplotě 160 až 230 °C, výhodně při 190 až 205 °C, za tlaku 0,11 až 2,0 MPa v absorpční koloně s patry bez přetoku o světlem průměru 10 až 60 % a za zatížení kolony kapalnou fází od 2,5 do 20 m³.m⁻².h⁻¹ a za zatížení kolony plynou fází od 800 do 8000 m³.m⁻².h⁻¹.

Vynález se týká způsobu nepřetržité výroby monokarboxylových kyselin, zejména s 8 až 18 atomy uhlíku, selektivní oxidací n-alkanů za použití katalyzátorů v dvoufázové soustavě plyn-kapalina. Syntetické monokarboxylové kyseliny nacházejí široké použití k výrobě pracích prostředků místo přírodních monokarboxylových kyselin, k výrobě mazacích tuků, mastných alkoholů jakož i povrchově aktivních látek. V posledních letech došlo ke značnému rozšíření upotřebení syntetických monokarboxylových kyselin, jehož příčinou je možnost výroby "zúžených" frakcí kyselin, tedy vysoká selektivita syntézy těchto kyselin. Takové frakce umožňují výrobu produktů s definovanými speciálními vlastnostmi. Tak například se frakce kyselin s 10 až 20 atomy uhlíku používá k výrobě mýdel a frakce s 10 až 16 atomy uhlíku představuje surovinu, která nahraňuje nesnadno dostupný kokosový olej.

K výrobě monokarboxylových kyselin jsou známy hlavně způsoby šaržové výroby oxidací alkanů, získávaných buď z ropy nebo z hnědého uhlí, vzduchem nebo plynem obohaceným kyslíkem.

Zpravidla se oxidační způsob provádí při teplotě v rozmezí 120 až 160 °C za normálního tlaku nebo za zvýšeného tlaku (patentový spis SSSR č. 351 826) v přítomnosti katalytické soustavy tvořené většinou solemi n-alkanových kyselin s manganem a draslíkem. Trvání reakce při tomto způsobu vyžaduje 16 až 24 hodin, konverze dosahuje 40 % a selektivita přibližně 30 až 33 %.

Ze sovětského patentového spisu č. 613.713 je znám též kvasikontinuální způsob oxidace n-alkanů v kolonových reaktorech, například typu s dmýchací trubkou. Tento způsob spočívá ve dvoustupňové oxidaci n-alkanů plynem obsahujícím kyslík, přičemž se v prvním stupni n-alkany oxidují částečně a periodicky plynem obsahujícím kyslík při teplotě 100 až 140 °C. Ve druhém stupni se oxidace provádí nepřetržitě, pokud jde o plynný proud, který se přivádí v množství 0,3 až 2 litry za minutu, vztaženo na 1 kg násady. Z dolní části reaktoru se nepřetržitě odtahuje malé množství zreagované násady, přičemž se 5 až 10 % hmot. produktu oxidace vrací do prvního stupně, a odpadní plyny se odvádějí přes chladič z hoření části reaktoru. Celková doba setrvávání násady je při tomto způsobu až 20 hodin a přítomnost čísla kyselosti je 30 až 80, což znamená, že konverze je malá.

Z článku od V.E. Agabekova a spolupracovníků (Neftechimija 1982, 22/4), str. 528 až 530) je znám způsob dvoustupňové výroby syntetických monokarboxylových kyselin v laboratorním měřítku oxidací alkanových uhlovodíků molekulárním kyslíkem v kapalně fázi. V prvním stupni se tento způsob provádí při teplotě 120 °C v přítomnosti stearátů niklu a chromu jakožto katalyzátoru a získá se přibližně 5 % hmot. ketonů. Ve druhém stupni se pak tyto ketony oxidují v přítomnosti stearátů manganu, kobaltu nebo ceru. Při tomto způsobu se za optimálních podmínek dosáhne konverze 73,7 % při selektivitě 70 % a maximálního výtěžku kyselin z ketonů ve výši 51,9 %.

Z patentového spisu SSSR č. 727.620 je znám způsob periodické oxidace n-alkanů s 10 až 40 atomy uhlíku kyslík obsahujícím plynem při teplotě 100 až 160 °C v přítomnosti zásaditého katalyzátoru na bázi chromu a manganu, jehož se používá v hmotnostním množství 0,1 až 0,4 %. Reakce trvá přibližně 8 hodin.

Z polského patentového spisu č. 114.126 je znám způsob oxidace nasycených uhlovodíků v kapalně fázi vzdušným kyslíkem za izolování vzniklých kyselin z reakční směsi jejich zmydlením alkáliemi, při němž se kombinuje vodná emulze nezreagovaných uhlovodíků a nezmydlených sloučenin s čerstvými nasycenými uhlovodíky a tato směs se nepřetržitě vrací v kapalně fázi do oxidační zóny protiproudě k parám a plynům vznikajícím při reakci. Získaná tavenina mýdel se zředí vodou až na koncentraci 35 až 46 % hmot. a okyslí kyselinou sírovou, čímž se získá surový produkt s obsahem 70 až 85 % hmot. kyselin. Vzniklá směs monokarboxylových kyselin se

rozdělí frakcionovanou destilací v jednotlivé frakce. K výrobě těchto kyselin se obvykle používá šaržových zařízení s dmýchacími trubkami.

Hlavními nevýhodami těchto způsobů jsou nízká selektivita, nemožnost řízení reakce jakož i její průběh různými směry, což vede k tvorbě vedlejších a sekundárních produktů syntézy, totiž esterů, oxykyselin a hydroxykyselin. K tomu přispívá hlavně dlouhotrvající průběh reakce až 10 i 24 hodin, jakož i nedostatečné promíchávání ná-sady v reakční zóně, což má vzhledem k exotheranímu charakteru oxidační reakce za následek vytváření zón místního přehřívání a též tepelný rozklad vzniklých produktů. Nedostatečné promíchávání ná-sady vede též k tvorbě produktů sekundární oxidace. Tyto způsoby jsou doprovázeny tvorbou výbušných peroxidů.

Uvedené způsoby se vyznačují vysokou energetickou náročností a vyžadují použití dalších postupů (například zmydelnění vzniklých kyselin za účelem jejich oddělení od sebe) a komplikovaných výrobních aparatur, a dochází při nich ke spotřebě dalších reagensů.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že je možná selektivní syntéza karboxylových kyselin řízených postupem podle vynálezu za získání velmi čistého produktu ve vysokém výtěžku.

Předmětem vynálezu je proto způsob nepřetržité výroby monokarboxylových kyselin, zejména s 8 až 18 atomy uhlíku, katalytickou oxidací n-alkanů plyny obsahujícími kyslík ve dvoufázové soustavě v přítomnosti stearátů manganu, draslíku, niklu nebo kobaltu v hmotnostním množství 0,1 až 0,5 %, vztaženo na výchozí n-alkany, jakožto katalyzátoru a popřípadě v přítomnosti manganistanu draselného v hmotnostním množství 0,1 až 0,5 % počítáno jako mangan, jakožto iniciátoru, kterýžto způsob spočívá v tom, že se kapalně n-alkany s přísávkou v nich rozpuštěného katalyzátoru a popřípadě s iniciačním činidlem uvedou protiproudě ve styk s plyny obsahujícími kyslík ve dvojnásobném až osminásobném nadbytku vzhledem ke stechiometrickému množství n-alkanů obsažených v kapalně fázi, přičemž se postup provádí při teplotě 120 až 230 °C, s výhodou 140 až 205 °C, za tlaku 0,11 až 2 MPa v absorpční koloně s patry bez přetoku o světelném průměru 10 až 60 % a za zatížení kolony kapalnou fází 2,5 až 20 m³.m⁻².h⁻¹ a za zatížení plynnou fází 800 až 8000 m³.m⁻².h⁻¹.

Jestliže se způsob podle vynálezu provádí v absorpční koloně s patry o světelném průměru 10 až 30 % při teplotě 160 až 190 °C za zatížení kolony kapalnou fází v objemovém množství 2,5 až 20 m³.m⁻².h⁻¹, s výhodou 2,5 až 5,0 m³.m⁻².h⁻¹, a za zatížení kolony plynnou fází v objemovém množství 800 až 3000 m³.m⁻².m⁻¹, činí doba styku reakčních složek od několika desítek až do třiceti nebo čtyřiceti minut, a reakční produkt obsahující 70 až 80 % hmot. monokarboxylových kyselin se odvádí z dolní části kolony a odcházející plyny z hoření části kolony.

Při provádění způsobu podle vynálezu se ukázalo, že je možno odvádět monokarboxylové kyseliny, vznikající při katalytické oxidaci n-alkanů, společně s proudem odcházejících plynů z hoření části kolony, jestliže ná-sada má teplotu 180 až 230 °C, zatížení kolony kapalnou fází činí 2,5 až 5 m³.m⁻².h⁻¹, zatížení kolony plynnou fází je 4000 až 8000 m³.m⁻².h⁻¹ a použije-li se absorpční kolony s patry o světelném průměru 30 až 60 %. Průtokové množství plynného proudu v otvorech v patrech kolony pak činí 8 až 14 m³.s⁻¹. Tato množství jsou blízká a nižší než množství při nichž dochází k zahlcování kolony, což umožňuje odhánět produkty oxidační reakce pomocí plynů při teplotách značně nižších než jsou teploty varu vzniklých kyselin.

Při způsobu podle vynálezu se používá konvenčních homogenních oxidačních katalyzátorů, výhodně roztoku stearátů manganu, kobaltu, niklu nebo draslíku a to buď jediného stearátu nebo jejich směsi, v kapalných n-alkanech. Hmotnostní množství

katalyzátoru činí 0,1 až 0,5 %, vztaženo na hmotnostní množství n-alkanů v kapalné fázi. Výhodně se též přidává manganistan draselný jako iniciační činidlo v hmotnostním množství 0,1 až 0,5, počítáno jako mangan a vztaženo na hmotnostní množství n-alkanů.

Bylo zjištěno, že je možno dobu potřebnou k iniciování reakce značně zkrátit a konverzi n-alkanů v kyselině zvýšit, když se oxidace, nezávisle na použití oxidačních katalyzátorů, provádí i v přítomnosti iniciování soustavy sestávající z manganistanu draselného v hmotnostním množství 0,1 až 0,5 %, počítáno jako mangan, a z katalyzátoru fázového přenosu v hmotnostním množství 0,05 až 0,1 %, oboje vztaženo na hmotnostní množství n-alkanů.

Jako katalyzátoru fázového přenosu se používá kvarterních organických solí, zejména triethylbutylamoniumchloridu nebo tetraethylamoniumbromidu nebo tetraethylfosfoniumchloridu.

Katalyzátoru fázového přenosu se až dosud používalo při způsobech oxidace benzenu a cyklohexanu a jejich funkcí byl přenos iontů manganu z vodné fáze do kapalně organické fáze. Tyto způsoby se provádějí při teplotách 30 až 70 °C. U způsobu podle vynálezu k nepřetržité výrobě monokarboxylových kyselin, při němž se sice pracuje za teplot nad 160 °C, tedy kdy kromě kapalně organické fáze není přítomna žádná jiná kapalná (vodná) fáze, hrají katalyzátory fázového přenosu roli prostředků, které přispívají k lepšímu iniciování reakce a ke zkrácení reakční doby.

Před zavedením kapalně suroviny spolu s rozpuštěným katalyzátorem do reaktoru je možno násadu předehřát na teplotu 120 až 160 °C. Jako plynné fáze lze pro oxidaci n-alkanů použít buď vzduchu nebo vzduchu obohaceného kyslíkem až na 80 % objemu za dodržování určitého zatížení kolony plynou a kapalnou fází.

Díky použití výše zmíněných podmínek při oxidaci je podstatně omezen průběh nežádoucích vedlejších reakcí nebo je zcela potlačen a reakce probíhá ve dvou základních stupních



přičemž ke štěpení řetězce n-alkanů dochází selektivně uprostřed řetězce. Použitím úzkých frakcí n-alkanů pro oxidaci je možno způsobem podle vynálezu selektivně vyrábět výhradně kyseliny s požadovanou délkou řetězce. Za těchto podmínek neobsahuje reakční směs po reakci žádné meziprodukty peroxidového typu, což zaručuje bezpečný průběh postupu podle vynálezu.

Prokázalo se též, že v porovnání s konvenčními průmyslovými postupy se intenzifikací výměny hmot a zvýšením teploty dosáhne zintenzivnění syntézního postupu a až asi 70 %ní konverze během 20 až 30 minut a přibližně 98 %ní konverze během 1 až 1,5 hodiny, přičemž selektivita zůstává v rozmezí 50 až 70 %. Kromě monokarboxylových kyselin obsahuje výsledný produkt i 20 až 30 % hmot. diketonů.

Při způsobu podle vynálezu se díky použití několikanásobného nadbytku aktivní složky plynné fáze oproti kapalně fázi, jež jsou vedeny proti sobě v protiproudu podél výšky kolony, dosáhne ideálního promíchání reakčních složek a oxidace probíhá podle zákonů kinetiky kvasimonomolekulární reakce v kapalně fázi. Nadbytek kyslíku se několikrát během syntézy za těchto podmínek zvyšuje následkem zreagování suroviny. Velikosti plynného a kapalinového proudu závisí na době setrvání reakční směsi na jednom patře absorpční kolony při definovaných parametrech patra, zatímco konverze se řídí dobou setrvání reakční směsi v absorpční koloně.

Poměrně krátká doba setrvání reakční směsi v absorpční koloně dovoluje použít vyšších teplot a ideální promíchání v oblasti jednoho patra zabraňuje tvorbě produktů degradace.

Způsob podle vynálezu zaručuje vysokou selektivitu tvorby požadovaných produktů - zejména nerozvětvených alifatických monokarboxylových kyselin s 8 až 18 atomy uhlíku, popřípadě příslušných diketonů, které jsou jediným meziproduktem zjištěným při způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Způsob oxidace n-alkanů se provádí v koloně se 16 roštovými patry bez přepadu. Průměr kolony je 0,046 m, světlý průměr pater 25 %, pravouhlé otvory na patře mají rozměry 6 mm x 3 mm, vzdálenost mezi patry je 0,30 m.

Na hoření patro kolony se jako surovina v kapalně podobě přivádí frakce na teplotu 140 °C předehrátých n-alkanů o 18 až 36 atomech uhlíku spolu s katalyzátorem v ní rozpuštěným, který je tvořen směsí stearatů manganu, kobaltu a draslíku, v hmotnostním množství 0,2 %, vztaženo na hmotnostní množství přiváděných n-alkanů. Zatížení kolony kapalnou fází činí $3,14 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ($4,63 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$). Poměr jednotlivých složek katalyzátoru činí Mn : Co : K = 1 : 1 : 2.

Spodem se do kolony přivádí kyslíkem obohacený vzduch v objemovém množství $2300 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ($3,818 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), takže nadbytek kyslíku oproti n-alkanům činí 3,1-násobek, přičemž objemový obsah kyslíku v plynném proudu je přibližně 40 %. Hmotnostní poměr L/G činí 0,9, průtokové množství plynného proudu je $0,64 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a v otvorech $2,53 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Shora do kolony přiváděná kapalina stéká kolonou a přichází do styku s protiprouděně přiváděným plynem, což vytváří na každém patře podmínky ideálního promíchávání a řízené reakce s kyslíkem, která probíhá v kapalně fázi při teplotě 190 °C. Kapalina se během stékání kolonou obohacuje monokarboxylovými kyselinami. Způsob se provádí za podmínek nízkého tlaku (0,12 MPa), což je způsobeno odpory v dolní části kolony.

Doba setrvání reakční směsi v koloně činí 45 minut. Výsledný produkt se odvádí nepřetržitě z dolní části kolony.

Množství zreagovaných n-alkanů činí $4,3 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, obsah požadovaných karboxylových kyselin s 8 až 18 atomy uhlíku v reakčním produktu činí $3,14 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, obsah ketonů (hlavně β -diketonů) $1,23 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, množství nezreagovaných n-alkanů $0,231 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ a ztráty $0,1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$; vztaženo na hmotnostní množství výchozích n-alkanů činí tedy konverze n-alkanů 95 %, selektivita způsobu je 71,4 %, hmotnostní množství nezreagovaných n-alkanů je 5 % a ztráty činí 2,13 % hmot.

Vzniklé karboxylové kyseliny se z reakční směsi izolují oddestilováním. Destilační zbytek, sestávající převážně z diketonů a nezreagovaných n-alkanů, se po oddělení katalyzátoru vrací smíchán s výchozí surovinou do výrobního postupu.

Analýza suroviny a produktů se provádí chemickými a fyzikálně-chemickými metodami, plynovou a kapalinovou chromatografií a IČ-spektroskopií za použitím standardů. V reakční směsi po skončené reakci nelze zjistit žádné vedlejší produkty ani produkty rozkladu, tedy žádné oxy- či hydrokyseliny, peroxidy, anhydridy kyselin mravenčí a octové, žádné kyseliny s méně než 8 atomy uhlíku, aldehydy ani alkoholy.

Příklad 2

Způsob se provádí v absorpční koloně, jak je popsána v příkladu 1, s tím rozdílem, že světlý průměr pater činí 60 %.

Jako suroviny se použije lehkých parafinových frakcí získaných při odparafinování ropy, které obsahují n-alkany o 18 až 36 atomech uhlíku v hmotnostním množství přibližně 90 % a minerální oleje v hmotnostním množství asi 10 %.

K této surovině se přidá roztok katalyzátoru, tedy směs stearatů manganu, niklu, kobaltu a draslíku v hmotnostním množství 0,2 % a v molárním poměru 1 : 1 : 1 : 2. Vzniklá reakční směs, předehřátá na teplotu 140 °C, se přivádí na hoření patro absorpční kolony. Současně se přidá manganistan draselný v hmotnostním množství 0,2 %, počítáno jako Mn, v podobě vodného nasyceného roztoku a tetraethylammoniumbromid v hmotnostním množství 0,05 % jakožto katalyzátor fázového přenosu, oboje vztaženo na hmotnostní množství n-alkanů.

Zatížení kolony kapalnou fází činí $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ($3,28 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$). Vzduch, obohacený kyslíkem na obsah 30 %, se předehřeje na teplotu 200 °C a přivádí do kolony zdola, přičemž zatížení kolony plynnou fází činí $6000 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ($9,84 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Prosazení plynné fáze, vztaženo na průřez kolony, činí $1,66 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, hmotnostní poměr $L/G = 0,28$ a nadbytek kyslíku oproti n-alkanům 8,0.

Oxidační složka plynného protiproudě přiváděného proudu, který se uvádí ve styk s kapalnou fází při teplotě přibližně 230 °C, vyvolá rychlou reakci n-alkanů.

Při době setrvání v délce 20 minut se dosáhne konverze výchozích n-alkanů $3,02 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (92 % hmot.), přičemž obsah monokarboxylových kyselin v reakční směsi je $2,11 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (přibližně 70 %, vztaženo na zreagovaný produkt). Množství ketonů činí $0,845 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (28 %) a ztráty $0,064 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (2 %).

Obsah nezreagovaných n-alkanů v reakční směsi činí $2,62 \cdot 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Reakční produkt obsahuje též $0,328 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (přibližně 10 %) minerálních olejů.

Po izolování monokarboxylových kyselin jako v příkladu 1 a po oddělení minerálních olejů se nezreagované n-alkany a meziprodukt (ketony, zejména β -diketony) po odstranění katalyzátoru smísí s čerstvou surovinou a znovu se přivádějí ke zpracování, obdobně jak popsáno v příkladu 1.

Příklad 3

Na hoření patro absorpční kolony stejné konstrukce jako v příkladu 1, jen s rozměry otvorů 4 mm x 8 mm a se světlym průměrem 60 %, se nepřetržitě přivádí surovina s rozpuštěným katalyzátorem jako v příkladu 2, s tím rozdílem, že jako amoniové sole se použije triethylbutylammoniumchloridu v hmotnostním množství 0,1 %, vztaženo na výchozí množství n-alkanů.

Zatížení kolony kapalnou fází je stejné jako v příkladu 2, zatížení plynnou fází činí $7000 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ($11,48 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Prosazení plynné fáze, vztaženo na průměr kolony, činí $1,94 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, hmotnostní poměr $L/G = 0,246$, přičemž nadbytek kyslíku, vztažený na množství n-alkanů, činí 5,8 a objemový obsah kyslíku v plynné fázi činí 20 %.

Postupuje se stejně jako v příkladu 2, s tím rozdílem, že se monokarboxylové kyseliny vzniklé oxidací n-alkanů oddělí z reakční směsi a přivádějí spolu s plynným proudem z hoření části kolony do kondenzátoru (absorbéru) naplněného studenou vodou, odkud se po zkondenzování a oddělení vody odebírají v tuhé podobě.

Doba setrvání reakční směsi v koloně činí 60 minut při teplotě 200 °C.

Dosažená konverze n-alkanů činí $2,73 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (83,3 %) při množství monokarboxylových kyselin $1,912 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, což představuje selektivitu přibližně 70 %, vztaženo na výchozí množství n-alkanů.

Množství reakčního produktu odebíraného z hoření části kolony činí $2,75 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ (84 %, vztaženo na množství do kolony přiváděných n-alkanů), z toho $2,31 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ monokarboxylových kyselin (84 % hmot.), $0,275 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ diketonů, $0,055 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ztráty (2 % hmot.); zbytek tvoří nezreagované n-alkany s až 20 atomy uhlíku.

Z dolní části kolony se odvádí reakční zbytek (destilační zbytek). Jeho množství, vztažené na hmotnostní množství čisté suroviny - n-alkanů, činí $0,524 \text{ kg.h}^{-1}$ (16 %), z toho $0,367 \text{ kg.h}^{-1}$ ketonů, $0,157 \text{ kg.h}^{-1}$ nezreagovaných n-alkanů se 20 až 32 atomy uhlíku (30 %) a $0,0007 \text{ kg.h}^{-1}$ (0,15 %) monokarboxylových kyselin.

V destilačním zbytku jsou obsaženy i minerální oleje v množství $0,365 \text{ kg.h}^{-1}$ (10 % z celkového množství suroviny). Během oxidace n-alkanů nepodléhají tyto oleje žádné reakci a odvádějí se společně s nezreagovanými n-alkany a ketony z dolní části kolony, načež se izolují. Nezreagované n-alkany a ketony se po oddělení katalyzátoru, který je v nich obsažen, vrací stejně jako v příkladu 2, pro opětné zpracování.

Příklad 4

K provedení způsobu podle vynálezu se použije stejné absorpční kolony jako v příkladu 1, avšak s 26 patry, přičemž světlý průměr pater činí 60 %.

Surovina obsahuje 99 % hmotnosti n-alkanů se 16 až 36 atomy uhlíku. Iniciační soustava zahrnuje jako katalyzátor fázového přenosu kvarterní fosfoniovou sůl, tetraethylfosfoniumchlorid.

Způsob se provádí při teplotě 160°C a v počáteční fázi při teplotě 120°C . Vzduch, předehřátý na teplotu 100°C se přivádí do kolony spodem, přičemž zatížení kolony plynnou fází činí $6000 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ($9,84 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$), zatížení kolony kapalnou fází činí $5 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ($6,56 \text{ kg.h}^{-1}$), poměr $L/G = 0,56$ a nadbytek kyslíku v poměru k n-alkanům je 2,2.

Při době setrvání reakční směsi v koloně 1,5 h se dosáhne konverze $5,56 \text{ kg.h}^{-1}$. Množství ketonů (hlavně β -diketonů) činí $1,1 \text{ kg.h}^{-1}$, množství nezreagovaných n-alkanů $0,8 \text{ kg.h}^{-1}$ a množství vyráběných kyselin s 8 až 18 atomy uhlíku $4,44 \text{ kg.h}^{-1}$. Ztráty činí $0,2 \text{ kg.h}^{-1}$. Dosažená konverze reakční směsi činí 87,4 % a selektivita způsobu je 80,0 %, přičemž obsah monokarboxylových kyselin se 12 až 16 atomy uhlíku je po reakci přibližně 70 %, vztaženo na produkt. Jako v příkladu 1 se produkt odvádí ze spodní části kolony.

Příklad 5

K provedení způsobu se použije absorpční kolony jako v příkladu 4 se 26 patry a světlým průměrem patra 25 %.

Surovina, t.j. n-alkany se 16 až 36 atomy uhlíku se spolu s v ní rozpuštěným katalyzátorem (stearát draselný v hmotnostním množství 0,2 %) předehřeje na teplotu 80°C a přivádí na hoření patro kolony. Současně se přidává iniciační soustava sestávající z manganistanu draselného v hmotnostním množství 0,5 %, počítáno jako mangan, a tetraethylfosfoniumchloridu v hmotnostním množství 0,1 %.

Zatížení kolony kapalnou fází činí $2,5 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ($3,28 \text{ kg.h}^{-1}$) a plynnou fází $2000 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ($3,28 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$). Průtokové množství plynného proudu v průřezu kolony činí $1,66 \text{ m.s}^{-1}$.

Použije se dvojnásobného nadbytku kyslíku; teplota reakční směsi na hoření patře kolony je zpočátku 100°C a v průběhu provádění způsobu se zvýší až na 160°C . Doba setrvání reakční směsi v koloně činí 2 hodiny.

Množství zreagovaných n-alkanů činí $3,02 \text{ kg.h}^{-1}$, konverze je 94 % a obsah monokarboxylových kyselin s 8 až 16 atomy uhlíku $2,41 \text{ kg.h}^{-1}$, tedy selektivita činí 79,8 %, vztaženo na výsledný produkt. Obsah nezreagovaných n-alkanů v reakční směsi po skončení způsobu činí $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ kg.h}^{-1}$ a ztráty přibližně 2 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob nepřetržité výroby monokarboxylových kyselin, zejména s 8 až 18 atomy uhlíku, katalytickou oxidací n-alkanů plyny obsahujícími kyslík ve dvoufázové soustavě v přítomnosti stearátů manganu, draslíku, niklu nebo kobaltu, jakožto katalyzátoru v hmotnostním množství 0,1 až 0,5 %, vztaženo na hmotnostní množství výchozích n-alkanů, a popřípadě v přítomnosti manganistanu draselného jakožto iniciátoru v hmotnostním množství 0,1 až 0,5 % počítáno jako mangan, vyznačující se tím, že se kapalně n-alkany s přídavkem v nich rozpuštěného katalyzátoru a popřípadě s iniciačním činidlem uvádějí protiproudě ve styk s plyny obsahujícími kyslík ve dvojnásobném až osminásobném nadbytku vzhledem ke stechiometrickému množství n-alkanů obsažených v kapalně fázi, přičemž se postup provádí při teplotě 120 až 230 °C, výhodně při teplotě 140 až 205 °C, za tlaku 0,11 až 2,0 MPa v absorpční koloně s patry bez přetoku o světlem průměru 10 až 60 % a za zatížení kolony kapalnou fází od 2,5 do 20 m³.m⁻².h⁻¹ a za zatížení kolony plynnou fází od 800 do 8000 m³.m⁻².h⁻¹.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se provádí v absorpční koloně s patry o světlem průměru 10 až 30 % při teplotě 160 až 190 °C za zatížení kolony kapalnou fází v množství 2,5 až 20 m³.m⁻².h⁻¹ a za zatížení kolony plynnou fází v množství 800 až 3000 m³.m⁻².h⁻¹, a produkt, obsahující 70 až 80 % monokarboxylových kyselin, se odebírá z dolní části kolony.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se provádí v absorpční koloně s patry o světlem průměru 30 až 60 % při teplotě 180 až 230 °C za zatížení kolony kapalnou fází v množství 2,5 až 5,0 m³.m⁻².h⁻¹ a za zatížení kolony plynnou fází v množství 4000 až 8000 m³.m⁻².h⁻¹ a produkt, obsahující 80 až 84 % monokarboxylových kyselin, se odvádí z horní části kolony v hmotnostním množství 65 až 85 %, vztaženo na hmotnostní množství do kolony přiváděných n-alkanů, spolu s proudem odcházejících plynů.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se kapalně n-alkany s v nich rozpuštěným katalyzátorem přehřívají před zavedením do kolony na teplotu 120 až 160 °C.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako plynné fáze se pro oxidaci n-alkanů použije vzduchu nebo vzduchu obohaceného kyslíkem až na 80 % obj.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se provádí v přítomnosti iniciační soustavy, sestávající z manganistanu draselného v hmotnostním množství 0,1 až 0,5 %, počítáno jako mangan a vztaženo na hmotnostní množství n-alkanů, a z kvarterních organických fosfoniových nebo amoniiových solí, v hmotnostním množství 0,05 až 0,1 %, vztaženo na hmotnostní množství n-alkanů.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že jako kvarterní organické soli se použije triethylbutylamoniumchloridu nebo tetraethylamoniumbromidu nebo tetraethylfosfoniumchloridu.