



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

263194

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 301/02

(22) Prihlášené 29 12 86

(21) PV 10 071-86.F

(40) Zverejnené 16 09 88

(45) Vydané 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

MIKEŠTÍK ANTONÍN ing., POLIEVKA MILAN ing. CSc., DIMUN MILAN ing. CSc.,
PRIEVIDZA

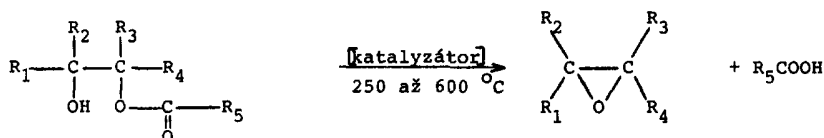
(54) Katalyzátor pre prípravu alkylénoxidov a/alebo ich izomérov

Katalyzátor pre technologický postup, ktorý je založený na schopnosti rozkladu niektorých látok za zvýšenej teploty. Podstatou riešenia je synergická zmes iontovo aktívneho zeolitu, ktorý je vo forme molekulového sita a bázeickej látky zo skupiny alkalických solí karboxylových alebo minerálnych kyselín, ktoré majú hodnotu pH v 0,1 molárnom vodnom roztoku 8 až 13, pričom ich koncentrácia vzťahnutá na zeolit je v rozmedzí 0,1 až 50 % hmot.

Vynález sa týka katalyzátoru vhodného pre prípravu alkylénoxidov a/alebo ich izomérov bezodpadovou technológiou, ktorá je založená na schopnosti rozkladu niektorých látok za zvýšenej teploty.

So zdokonaľovaním acetoxylácie alkénov najmä propylénoxidu novými progresívnymi postupmi, ktoré spočívajú v nahradení drahého paládiového katalyzátora inými prvkami a ich zlúčeninami, ako je telúr a selén, titán, mangán, cín, meď, lítium, draslík at. popr. elektrochemickým acyloxylačným procesom, sa otvorila cesta k využitiu produktov tejto oxyesterifikačnej reakcie. Tak z propylénu a kyseliny octovej pôsobením kyselíka vzniká zmes viciálnych acetocypropanolov, t.j. 1-acetoxy-2-propanolu a 2-acetoxy-1-propanolu inak nazývané propylénglykolmonoacetáty /hydroxyestery/ a 1,2-diacetoxypropánu inak propylénglykoldiacetátu /diesteru/. Reakcia môže byť vedená aj tak, že hlavným produktom sú buď hydroxyestery alebo diester.

Je známy spôsob prípravy propylénoxidu, založený podľa Brownsteina /USA pat. 4 012 423, NSR pat. 2 412 136/ na deacyloxylačnej reakcii vicinálnych hydroxyesterov podľa uvedenej reakčnej schémy:



Všeobecný princíp deacyloxylácie je v podstate založený na odštiepení acyloxy skupiny /R₅-CO-O-/ z uhľovodíkového reťazca alifatických acyloxyderivátov uhľovodíkov spolu s vodíkovým atómom zo susedného atómu uhlíka alebo hydroxylovej skupiny, viazanej na tomto uhlíkovom atóme. Vicinálne hydroxyestery za podmienok deacyloxylačnej reakcie buď cyklizujú za vzniku príslušného derivátu oxiránu, alebo tvoria deriváty izomérov oxiránu, zatiaľ čo vicinálne diestery tvoria odpovedajúce alkenylestery /USA pat. 2 441 540, USA pat. 2 251 983, USA pat. 2 485 694, NSR pat. 2 120 715/. Reakcia je v oboch prípadoch charakterizovaná vznikom príslušnej karboxylovej kyseliny ako koprodukčného produktu. Z termodynamického hľadiska je pyrolýza hydroxyesteru na oxid silne endotermická.

Hydroxyestery môžu byť spracované reakciou v kvapalnej /NSR pat. 2 707 638/, ale častejšie v plynnej fáze buď samotné, alebo zriedené nosným plynom, ktorým môže byť aj kvapalina kondenzujúca pri teplote okolo 25 °C /napr. benzen/. Reakčná teplota musí byť dostatočne vysoká k udržaniu hydroxyesteru v parnej fáze za reakčných podmienok: 250 až 600 °C. Reakcia sa uskutočňuje v širokom rozsahu tlakov: 0,7 až 2 758 kPa, pričom kľúčovú dôležitosť má parciálny tlak hydroxyesteru. Bolo zistené, že za zníženého tlaku dochádza k vyššej konverzii substrátu bez straty selektivity. Preferovaný parciálny tlak hydroxyesteru sa pohybuje v rozmedzí 6,9 až 103,4 kPa. Kontaktný čas substrátu /S/ môže byť 0,001 až 20 s, zaťaženie katalyzátora /K/ od 0,5 do 1 000 mol_S.mol_K⁻¹.h⁻¹.

Postup umožňujúci spracovávať zmes 1,2-diacetoxypropánu a vicinálnych acetocypropanolov, tak ako sa získava acetoxyláciou propénu aj za prítomnosti 1,2-propándiolu bol vypracovaný pre reakcie ako v kvapalnej /NSR pat. 2 707 638/, tak i v plynnej fáze /USA pat. 4 012 424, NSR pat. 2 635 566, NSR pat. 2 624 628, NSR pat. 2 709 440/. Prítomnosť 1,2-diacetoxypropánu nie je na záväzu, jednako len spracovanie zmesi obsahujúcej menšie množstvo hydroxyesteru dáva tak nízke konverzie per pass, že je postup prakticky nepoužívateľný pre tvorbu oxiránov. Preto sa predom zmes, v ktorej prevláda diester spracováva selektívnou hydrolýzou /alkoholýzou/ diesteru na hydroxyester a čiastočne na diol, zatiaľ čo zmes, v ktorej prevláda diol sa esterifikuje tak, aby zmes obsahovala 20 až 80 % výsledných esterov v rovnovážnej zmesi, čo odpovedá koncentrácii hydroxyesteru min. 32 % mol. Pri reakcii v kvapalnej fáze sa uskutočňuje parciálna hydrolýza resp. esterifikácia priamo za reakčných podmienok deacyloxylácie.

Všetky uvedené spôsoby deacyloxylácie v plynnej fáze na heterogénnych katalyzátoroch

využívajú ako surovinu buď čistý hydroxyester alebo jeho zmesi s diesterom /event. aj s diolom/, v ktorých je účinnou zložkou hydroxyester. To vyžaduje zvýšené nároky ako pre syntézu oxyesterifikačnou reakciou /drahé paládiové katalyzátory/, tak pre úpravu reakčnej zmesi /parciálna hydrolýza/. Zloženie použitého substrátu, osobitne obsah diesteru a/alebo diolu, ovplyvňuje aj množstvo nežiadúcich vedľajších produktov deacyloxylačnej reakcie, ktoré vznikajú paralelnými, konsekutívnymi a konkurenčnými dehydratačnými, esterifikačnými, izomerizačnými a pyrolytickými reakciami. V dôsledku toho klesá selektivita reakcie na propylén-oxid a znižuje sa aj životnosť katalyzátora.

Je známy spôsob prípravy propylénoxidu a/alebo jeho izomérov založený na poznatku, že pyrolytickej eliminácii sa vystaví iba zmes vicinálneho diolu s vicinálnym diesterom, a to buď napr. v ekvimolárnom pomere v kvapalnej fáze /NSR pat. 2 707 638/ alebo v plynnej fáze na heterogénnych katalyzátoroch s molárnym pomerom diolu k diesteru 1:1 až 4:1, s výhodou /ČSSR AO 250 584/. Za uvedených reakčných podmienok nie je hydroxyester pre tvorbu propylénoxidu vôbec potrebný, hlavným prekursorom propylénoxidu je 1,2-propándiol, ktorý podlieha za podmienok heterogénnej katalytickej reakcie v plynnej fáze dehydratácii za aktivačného pôsobenia jeho diacetátu. Nadbytok diolu pôsobí priaznivo na selektivitu tvorby propylén-oxidu a spôsobuje, že reakčný produkt neobsahuje kyselinu octovú, ktorá inak vzniká deacyloxyľáciou ako disporporcionačnou reakciou vzniknutého hydroxyesteru tak diesteru. Kyselina octová pôsobí nepriaznivo v priebehu reakcie /znižuje výťažok propylénoxidu spätnou reakciou/, ako aj v reakčnom produkte /znižuje selektivitu na propylénoxid podporovaním jeho izomerizácie/. Okrem toho spôsobuje aj silnú koróziu zariadenia, ktorá technicky sťažuje a ekonomicky znevýhodňuje priemyselnú realizáciu procesu.

Napriek tomu, že ako substrát vystupuje zmes dvoch chemicky rozdielnych látok /diesteru a diolu/, ktoré samotné podliehajú za reakčných podmienok rade vedľajších pyrolytických reakcií, nevznikajú pri ich spoločnej reakcii v plynnej fáze na heterogénnych katalyzátoroch charakteristické rozkladné produkty /alylacetát a iné alkenylestery, 1- a 2-propanol, 2-acetoxypropán, metyletylketon a iné/ na rozdiel od ich spoločnej reakcie uskutočnenej v kvapalnej fáze. Okrem propylénoxidu a jeho izomérov vzniká iba veľmi malé množstvo acetaldehydu /selektivita max. 3 %/.

Eventuelne prítomný vicinálny hydroxyester v substráte nie je na závalu, v tom prípade je však výhodné ďalšie zvýšenie obsahu diolu v substráte, tak aby molárny pomer diolu k zmesi diesteru a hydroxyesteru bol min. 1,5:1, s výhodou 2,5:1, na rozdiel od reakcie uskutočnenej v kvapalnej fáze. Určité množstvo hydroxyesteru vzniká alkoholýzou vždy vo väčšej alebo menšej miere v závislosti na reakčných podmienkach, použitom nosiči a katalyzátore aj v priebehu samotnej reakcie zmesi diesteru a diolu.

V zmesi nezreagovaného diolu, diesteru a vzniknutého hydroxyesteru po separácii ľahko-vrúcich produktov sa estery hydrolyzujú a získaný diol recirkuluje ako substrát a čiastočne sa odoberá ako vedľajší produkt. Kyselina octová z hydrolýzy esterov sa regeneruje a vracia do procesu acetoxylácie propylénu. Uvedený spôsob prípravy je využiteľný aj pre vyššie alkylén-oxidy resp. zmesi alkylénoxidov a/alebo ich izomérov.

Na katalyzátoroch s kyslými reakčnými centrami alebo pri práci bez katalyzátora, resp. na inertnej náplni vzniká deacyloxyľáciou vicinálnych acetoxypropanolov, ktoré sú najdostupnejšie, alylalkohol a propionaldehyd /NSR pat. 2 504 981/, na bázičných centrách sa tvorí propylénoxid. Pri deacyloxyľácii na alylalkohol uskutočňovanej bez katalyzátora vzniká väčšie množstvo alylacetátu a jeho izomérov konkurenčnou dehydratáciou /USA pat. 2 415 378/. Pre deacyloxyľáciu na propionaldehyd je výhodné používať ako substrát vicinálne formyloxypropanoly pre priaznivý vplyv vznikajúceho oxidu uhoľnatého /Brit. pat. 655 968/. Katalytickú deacyloxyľáciu sprevádza vznik malého množstva acetónu.

Ako katalyzátor pre tvorbu propylénoxidu bol použitý veľký rad látok, najčastejšie oxidy a organické bázy kovov I., II. a III.A skupiny periodickej tabuľky. So znižujúcou

sa prednosťou môžu byť použité boritany, fosforečnany, oxidy a uhličitany. Ako iné látky sa používajú soli alkalických kovov alebo alkalických zemín a kyseliny boritej /napr. tetra-boritan sodný, draselný event. vápenatý, metaboritan draselný event. vápenatý/, hlinitan sodný a kremičitan sodný event. draselný. Ďalšie látky, ktoré môžu byť použité sú uhličitan horečnatý event. vápenatý, oxid barnatý, zinočnatý, event. nikelnatý a dvojfosforečnan sodný. Organické bázy, ktoré by všeobecne mohli byť adsorbované na nosiči, sú obyčajne aromatické dusíkaté zlúčeniny, napr. pyridín, chinolín alebo akridín a alkylamíny o vyššej molekulovej hmotnosti, ktoré majú teplotu varu väčšiu ako 220 °C. Prchavejšie látky môžu byť s výhodou použité chemisorbované na neprchavých látkach. Tieto látky môžu byť použité samotné alebo v kombinácii s inými látkami.

Ako najúčinnnejšie sa však ukázali alkalické soli karboxylových kyselín s výhodou o rovnakom anióne, aký má odštiepujúca sa karboxylová skupina, napr. octan draselný, a to na neutrálnych alebo bázičných nosičoch ako je α -alumina, karbid kremíka, kremičitan zirkoničitý a kremičitan hlinitý. Kyslé nosiče ako je γ -alumina nie sú vhodné, pretože podporujú tvorbu aldehydov. Tak v prípade deacyloxylácie samotných vicinálnych acetoxypentanolov na katalyzátore tvorenom 10 % $\text{AcOK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pri 396 °C, parciálnom tlaku hydroxyestetu 24 kPa /benzén ako nosný plyn/ a kontaktnom čase 1 s dosahuje selektivita na propylénoxid min. 76 % pri konverzii až 34 %. Alkylalkohol za uvedených podmienok nevzniká. Malá časť /okolo 3 %/ hydroxyesteru disproportionuje na diester a diol. Koprodukčná kyselina octová sa regeneruje s účinnosťou ca 92 % /USA pat. 4 012 423, NSR pat. 2 412 136/. Použitím wolfrámového katalyzátora /10 % $\text{Na}_2\text{WO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 400 °C, kontaktný čas 1 s, nosný plyn - benzén, AcOH v substráte/ je možné údajne zvýšiť selektivitu na propylénoxid až na 100 % pri poklese konverzie na 3,6 % /Jap. pat. 79 144 304/.

Pri deacyloxylácii zmesi hydroxyesteru, diesteru a/alebo diolu boli použité rovnaké katalyzátory a nosiče ako pri príprave propylénoxidu deacyloxyláciou samotných vicinálnych acetoxypentanolov, t.j. bázičné katalyzátory v inertnom rozpúšťadle /sulfolán/ resp. na bázičkom alebo neutrálnom nosiči / α -alumina, karbid kremíka, kremičitan hlinitý/. Používajú sa buď priamo vo forme karboxylátov alkalických kovov /napr. octan draselný/, alebo sa tvoria "in situ"; prekursorom sú alkalické soli slabých minerálnych kyselín, ako napr. uhličitan draselný /reakcie v kvapalnej fáze/ resp. kremičitan draselný /reakcie v plynnej fáze/. Konverzia a selektivita sa menia podľa zloženia substrátu, sú však obyčajne väčšie ako pri pyrolýze samotného hydroxyesteru.

Tak v kvapalnej fáze /katalyzátor K_2CO_3 v sulfoláne/ pri teplote 270 °C sa dosahuje selektivita na propylénoxid 80 % pri celkovej konverzii vzťahnutej na hydroxyester až 68 %; rovnako v prípade substrátu tvoreného iba ekvimolárnou zmesou diolu a diacetátu v teplotnom rozmedzí 250 až 260 °C, zostáva selektivita na propylénoxid v podstate zachovaná /ca 79 %/, konverzia diolu je min. 83 %, diacetátu min. 72 % /NSR pat. 2 707 638/.

V plynnej fáze /8,65 % $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, 400 °C, parciálny tlak hydroxyesteru resp. substrátu 7,7 kPa resp. 21,3 kPa, kontaktný čas 0,84 s, prídavok vodnej pary/ potom selektivita dosahuje vyše 93 % pri min. 37 % konverzii hydroxyesteru /USA pat. 4 012 424, NSR pat. 2 635 566/. V literatúre /NSR pat. 2 709 440/ uvádzané vysoké hodnoty molárnych výťažkov propylénoxidu /vyše 62 % na katalyzátore 10 % $\text{AcOK}/\text{H}_2\text{SiO}_3$ pri teplote 400 °C a parciálnom tlaku substrátu - hydroxyesteru a diolu - 24 kPa/ sú vzťahnuté iba na zmes vicinálnych acetoxypentanolov pri súčasnej konverzii 1,2-propándiolu a/alebo 1,2-diacetoxypentánu. Selektivita na propylénoxid neprevyšuje 77 %.

Vysoká selektivita 88 % pri dostatočne vysokej konverzii hydroxyesteru ca 34 % bola dosiahnutá na katalyzátore 14 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ pri teplote 400 °C so substrátom, ktorý je tvorený zmesou hydroxyesteru a diesteru s obsahom diolu menej ako 4 % hmot. pri parciálnom tlaku substrátu 21,3 kPa /NSR pat. 2 624 628/.

V prípade substrátu, ktorý je tvorený ekvimolárnou zmesou diolu a diacetátu (ČSSR

AO 250 584/, na katalyzátore 10 % hmot. $\text{AcOK} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dosahuje selektivita na propylénoxid ca 80 % pri konverzii diolu 13 % a diacetátu 9 %. Reakčná teplota bola 300 °C, počiatkový parciálny tlak kľúčovej zložky substrátu t.j. 1,2-propándiolu 13,3 kPa a zaťaženie katalyzátora 16,7 $\text{kg}_{\text{SI}} \cdot \text{kg}_\text{K}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Vyšších výťažkov propylénoxidu bez podstatnej straty selektivity pri rovnakom počiatkovom parciálnom tlaku 1,2-propándiolu na rovnakom katalyzátore je možné dosiahnuť optimalizáciou reakčnej teploty, zaťaženia katalyzátora a zloženia substrátu t.j. pomeru diolu k diesteru.

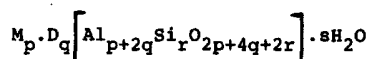
V ostatnom čase bol navrhnutý k uskutočneniu deacyloxylačnej reakcie špeciálny transportný fluidný katalytický reaktor /Eur. pat. 2 561, USA pat. 399 295/, ktorý má oproti konvenčným katalytickým reaktorom niektoré výhody napriek tomu, že dosahovanou selektivitou na propylénoxid /max. 86 %/ alebo výťažkom /ca 34 %/ neprevyšuje predchádzajúce spôsoby. Pracuje sa s katalyzátorom $\text{K}_2\text{SiO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ event. SiC alebo SiO_2 pri teplote 375 °C, kontaktnom čase 0,8 s so substrátom, ktorý je tvorený zmesou hydroxyesteru a diesteru /obsah diolu je menší ako 0,7 % hmot./ s prídavkom vodnej pary za parciálneho tlaku hydroxyesteru 6,9 až 55,2 kPa. Pre porovnanie v reaktore s konvenčnou fluidnou vrstvou katalyzátora dochádza k značnému spätnému miešaniu a dlhej kontaktnej dobe; spätné miešanie spôsobuje vratné reakcie a znižuje selektivitu, vodná para uvádzaná priamo do reaktora v priebehu separácie kondenzuje a spôsobuje hydrolýzu produktu. V reaktore s nehybne uloženým katalyzátorom je zase obtiažne udržať konštantnú teplotu a vznikajú problémy so selektivitou.

Tieto a ďalšie uvedené nedostatky doterajších katalyzátorov odstraňuje katalyzátor podľa predloženého vynálezu. Katalyzátor vhodný najmä pre prípravu alkylénoxidov /epoxidov resp. oxiránov/ /napr. propylénoxidu/ a/alebo ich izomérov pyrolytickou elimináciou alifatických acyloxyderivátov uhľovodíkov, ako vicinálnych hydroxyesterov poprípade ich zmesi s vicinálnym diesterom a/alebo diolom event. iba zmesi vicinálneho diesteru a vicinálneho diolu, ktorého podstatou je, že katalyzátor je tvorený synergickou zmesou iontove aktívneho zeolitu na báze hlinítokremičitanu alkalického kovu a/alebo kovu alkalickéj zeminy, ktorý je vo forme molekulového sita, a bázeickej látky zo skupiny alkalických solí karboxylových alebo minerálnych kyselín, ktoré majú hodnotu pH v 0,1 molárnom vodnom roztoku 8 až 13, pričom ich koncentrácia vztiahnutá na zeolit sa pohybuje v rozmedzí 0,1 až 50 % hmot., s výhodou 5 až 15 % hmot.

Katalytická aktivita zeolitov súvisí s prítomnosťou protónov alebo viacvalenčných katiónov, ktoré sú veľmi silnými Brønstedovými centrami, okrem toho dehydratované formy zeolitických katalyzátorov obsahujú rôzne veľké regulárne pórovité kanály a dutiny /kavity/, čo im umožňuje plniť molekulárne sitovú funkciu, pričom súčasne so stratou vody dochádza k strate Brønstedovskej kyslosti a vzniku Lewisovských centier, ktoré majú tiež vplyv na katalytickú aktivitu. Na aktivitu katalyzátora má vplyv aj doba a spôsob aktivácie.

Pri pôsobení špecifických adsorpčne - katalytických a iontomeničových vlastností sa využívajú ako vrodené kyslo aktívne centrá, ktoré tvoria protónovú H^+ a hydroxylovú OH^- kyslosť, tak chemickou modifikáciou ešte získanú hydrolytickú Al^{3+} kyslosť /vznik vazby Si-OH /, pričom stupeň aktivity týchto centier sa líši ako do formy, tak do vzniku. Zavedenie jedno resp. viacvalenčných iónov do zeolitickej štruktúry iónovou výmenou modifikuje nielen fyzikálno-chemické vlastnosti /veľkosť vstupných otvorov do kavit/, ale aj katalytickú aktivitu zeolitových katalyzátorov. Bolo dokázané, že pri určitom stupni výmeny katalytická aktivita zeolitov pre mnohé reakcie dosahuje optimum. Okrem selektívnej adsorpcie, vyplývajúcej z geometrického usporiadania /primárna štruktúra pórov/ a neselektívnej Langmuirovskej adsorpcie /sekundárna štruktúra pórov/ môžu mať zeolity aj selektivitu, vyplývajúcu zo špecifickej interakcie s niektorými aktívnymi centrami /elektrostatická interakcia s polárnymi alebo polarizovateľnými molekulami vyvolaná kationami kovov prítomných v štruktúre zeolitu a schopnosť tvoriť vodíkové mostíky s hydroxylovými skupinami SiO_2 /.

Všeobecné vhodné zeolity sú aluminosilikáty ideálneho vzorca



kde: M - jednomocný kov

D - dvojmocný kov

p, q, r, s - stechiometrické koeficienty

Do úvahy prichádzajú najmä typy s priestorovo vyvinutou štruktúrou, ktoré sú teplotne najstabilnejšie, a to ako prírodné zeolity /napr. skupiny analcimu, natrolitu, heulanditu /klinoptiolitu/, phillipsitu, mordenitu, chabazitu, faujasitu, laumontitu/, tak syntetické /napr. typu A, X, Y, ZSM/.

Výhodou navrhovaného katalytického systému oproti známym katalyzátorom je vysoká selektivita tvorby propylénoxidu S_k pri dostatočne vysokej konverzii kľúčového komponentu substrátu X_{kk} event. parciálnej konverzii kľúčového komponentu substrátu na rozkladné produkty $X_{kk/p}$. Kľúčový komponent substrátu tvorí buď zmes vicinálnych acetoxypromanolov pri pyrolýze hydroxy-esteru alebo 1,2-propándiol pri pyrolýze zmesi 1,2-propándiolu a 1,2-diacetoxypromanu. Výťažok je udávaný ako stupeň premeny na k-tu reakčnú zložku X_k .

$$S_k = \frac{\dot{n}_k}{\sum_k \dot{n}_k} \cdot 100 \quad [\%]$$

kde: S - selektivita /integrálna/
X - konverzia /stupeň premeny/
 $\dot{n}$ - molárne množstvo látky
[mol.h⁻¹]

$$X_{kk} = \frac{\dot{n}_{okk} - \dot{n}_{kk}}{\dot{n}_{okk}}$$

indexy:

k - rozkladný komponent

reakčnej zmesi

kk - kľúčový komponent

reakčnej zmesi

P - rozkladné produkty

$$X_{kk/p} = \frac{\dot{n}_{kk/p}}{\dot{n}_{okk}}$$

$$X_k = \frac{\dot{n}_k}{\dot{n}_{okk}}$$

Zaťaženie katalyzátora bolo charakterizované - z dôvodu, že reakcie sú sprevádzané zmenou hustoty reakčnej zmesi v dôsledku nenulovej zmeny počtu molov počas pyrolýzy - ako pomer celkového prietoku reakčnej zmesi t.j. substrátu G_S [kg_S.h⁻¹] a inertného nosného plynu G_I [kg_I.h⁻¹] k celkovému množstvu katalyzátora W [kg_K]:

$$Z = \frac{G_S + G_I}{W} \quad [kg_{SI} \cdot kg_K^{-1} \cdot h^{-1}]$$

Pomer jednotlivých izomérov propylénoxidu v reakčnom produkte sa dá ovplyvniť známym spôsobom impregnáciou katalyzátorového nosiča rôzne aktívnymi bázičnými látkami.

Navrhovaný katalytický systém je použiteľný aj pre prípravu vyšších alkylénoxidov resp. zmesi alkylénoxidov a/alebo ich izomérov uvedeným postupom v zmysle tohto vynálezu a je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi, ktoré v žiadnom prípade neobmedzujú hranice vynálezu a nevylučujú možnosť vyriability resp. využitia princípu podstaty vynálezu.

P r í k l a d y

Použité katalyzátorové nosiče boli nasledujúcej špecifikácie:

Kremelína:

Chemické zloženie: SiO₂, merný povrch: 1,2.10³ m².kg⁻¹, ekvivalentný polomer pórov s maximálnym špecifickým objemom: 1,50.10⁻⁶ m, celkový špecifický objem pórov: 1,72.10⁻³ m³.kg⁻¹.

α -Alumina:

Chemické zloženie: Al_2O_3 , výrobný predpis: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1-200^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, merný povrch: $18,4 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, ekvivalentný polomer pórov s maximálnym špecifickým objemom: $0,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, celkový špecifický objem pórov: $0,47 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Nalsit 4A:

Chemické zloženie: $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, forma: molekulové sito s priemerom dutín $0,42 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, výrobná norma: PND-9-025-66, merný povrch: $3,8 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, vnútrokryštalický povrch: $/650 \text{ až } 800/ \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, ekvivalentný polomer pórov s maximálnym špecifickým objemom: $0,18 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, celkový špecifický objem pórov: $0,26 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Calsit 5A:

Chemické zloženie: $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$, forma: molekulové sito s priemerom dutín $0,49 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, výrobná norma: PND-9-025-66, merný povrch: $5,6 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, vnútrokryštalický povrch: $/650 \text{ až } 800/ \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, ekvivalentný polomer pórov s maximálnym špecifickým objemom: $0,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, celkový špecifický objem pórov: $0,38 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Nosiče danej zrnitosti boli impregnované aktívnou katalytickou zložkou, ktorá bola rozpustená v experimentálne stanovenom maximálnom množstve destilovanej vody schopnom totálnej adsorpcie. Katalyzátory boli potom sušené 4 hodiny v sušiarňi pri teplote, ktorá sa postupne zvyšovala od 60 do 180°C a aktivované pri 200 až 500°C v prúde dusíka obsahujúceho malé množstvo vodnej pary.

Pre reakcie bol použitý ocelový rúrkový reaktor s nehybne uloženou vrstvou katalyzátora, ktorý mal vnútorný priemer $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ a dĺžku $0,26 \text{ m}$. Reakčná teplota sa merala vnútri plášťa reaktora v strede vrstvy katalyzátora koncentricky umiestneným platínovým odporovým teplomerom o priemere $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ a regulovala s presnosťou $\pm 1^\circ\text{C}$ proporcionálnym regulátorom. Pre zmenšenie axiálneho teplotného gradientu bolo prispôsobené elektrické vykurovanie reaktora tak, aby pozdĺžny teplotný gradient nebol väčší ako 1°C . Radiálny gradient teploty a prestupu hmoty naprieč katalytického lôžka bol zmenšený vhodnou veľkosťou zŕn katalyzátora. Výška vrstvy katalyzátora bola zvolená s prihliadnutím na optimálne axiálne premiešavanie tak, aby bola splnená aproximácia piestového toku. Experimenty boli uskutočnené až po dosiahnutí ustáleného stavu reakčného systému /dávkovania vstupnej zmesi, reakčnej teploty a aktivity katalyzátora/. Vplyv vonkajšej difúzie bol vylúčený na základe stanovenia konštantnej hodnoty konverzie kľúčovej zložky substrátu pre rovnaké hodnoty časovej súradnice /t.j. recipročnej hodnoty zaťaženia katalyzátora/ pre rôzne hmotnosti katalyzátora. Faktor účinnosti vnútornej difúzie pre zvolené zrnitosti katalyzátora sa blížil k hodnote 1.

Oblasť umiestnenia experimentov a rozsahy nezávisle premenných boli na základe predbežných pokusov stanovené metódou plánovaných pokusov /Response Surface Methodology/. Pre dosiahnutie maximálnej selektivity na propylénoxid /80,9 %/ a maximálnej hodnoty celkovej konverzie 1,2-propándiolu a zmesi vicinálnych acetoxypypanolov /100 %/ na katalyzátore. $20\% \text{ AcOK/SiO}_2$ sa optimálna hodnota zaťaženia katalyzátora Z pohybuje v rozpätí 5,9 až $20 \text{ kg}_{\text{SI}} \cdot \text{kg}_K^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, reakčná teplota od 296 do 448°C , pomer počiatočných parciálnych tlakov 1,2-propándiolu k 1,2-diacetoxypypanu v rozmedzí 2,0 až 2,1; počiatočný parciálny tlak zmesi vicinálnych acetoxypypanolov od 21 do 48 kPa za podmienky, že celkový počiatočný parciálny tlak substrátu je 66,7 kPa. Experimenty sa uskutočnili v rozmedzí celkového pracovného tlaku 100 až 138 kPa. Pre rôzne zloženie substrátu boli hodnoty počiatočného parciálneho tlaku kľúčovej zložky substrátu v rozmedzí 0,1 až 53,3 kPa.

Spôsob merania je zrejmý z nasledujúceho popisu. Nosný plyn /dusík/ prúdil z tlakovej fľaše cez sústavu redukčných ventilov a adsorpčných veží naplnených postupne tuhým hydroxidom sodným, aktívnym uhlím a molekulovými sitami, cez manostat a prietokomer do kapilárneho

predohrievača vybaveného elektrickým vykurovaním, kde sa zohrial na reakčnú teplotu. Odtiaľ prúdil do výparníka, kde sa miešal s parami substrátu, ktorý sa do výparníka dávkoval injekčnou striekačkou pomocou lineárneho dávkovača.

Vstupná plynná zmes, tlak ktorej sa meral ortuťovým manometrom, prúdila do reaktora zhora nadol, prechádzala postupne vrstvami sklenených guľôčiek, katalyzátora a sklenej vaty. Zreagovaná plynná zmes prúdila ďalej koncentrickou keramickou trubičkou a na výstupe z reaktora sa meral jej tlak ortuťovým manometrom. Po ochladení vodou v špirálovom chladiči sa oddelili a v zbernej banke chladené na $-20 \pm 5^\circ\text{C}$ zhromaždili kvapalné produkty. Posledné zvyšky pár ľahkovrúcich zložiek vykondenzovali v vymrazovačke, chladené na $-60 \pm 10^\circ\text{C}$ rovnako ako zberná banka zmesou acetón - oxid uhličitý. Zvyšný plyn sa viedol cez diferenciálny kapilárny prietokomer, teplomer a bublinkový prietokomer do atmosféry. Kvapalné reakčné produkty sa odoberali zo zbernej banky a vymrazovačky kapilármi a po zmiešaní sa analyzovali chromatografiou plyn - kvapalina. Stanovenia všetkých zložiek boli vyhodnocované metódou absolútnej kalibrácie priamym zrovnaním.

P r í k l a d 1

Deacyloxylácia bola uskotočnená so substrátom, ktorý je zmesou 58,2 % hmot. 1-acetoxy-2-propanolu a 32,4 % hmot. 2-acetoxy-1-propanolu a obsahuje 2,0 % hmot. 1,2-propándiolu, 7,3 % hmot. 1,2-diacetoxypropánu a 0,08 % hmot. vody. Aktívnou zložkou katalyzátora octanom draselným /p.a./ bol impregnovaný nosič /10 % hmot./, ktorým bol syntetický zeolit Calsit 5A. Reakcia sa uskotočnila pri teplote 400°C , počiatočný parciálny tlak zmesi vicinálnych acetoxypropanolov bol 13,2 kPa, celkový tlak 112,5 kPa, zaťaženie katalyzátora $Z = 52,4 \text{ kg}_{\text{SI}} \cdot \text{kg}_{\text{K}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ resp. $20,31 \text{ kg}_{\text{S}} \cdot \text{kg}_{\text{K}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, t.j. vztiahnuté na zmes acetoxypropanolov $155 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{K}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia kľúčovej zložky substrátu, t.j. zmesi vicinálnych acetoxypropanolov bola 42,2 %, parciálna konverzia vicinálnych acetoxypropanolov na rozkladné produkty 23,5 %, selektivita na propylénoxid dosiahla 87,1 %, na propionaldehyd 12,0 %, na acetón 0,6 % a na alylalkohol 0,3 %. Kyselina octová z pyrolýzy sa regeneruje s účinnosťou 35,9 %.

Zmes nezreagovaného diolu, hydroxyesteru a diesteru, po predchádzajúcom oddestilovaní ľahkovrúcich štiepných produktov pyrolýzy v prvom stupni a kyseliny octovej v druhom stupni sa spracováva sčasti totálnou hydrolýzou na 1,2-propándiol, sčasti sa vedie späť na pyrolýzu. Proces je vedený takým spôsobom, aby surovinou bola iba zmes vicinálnych acetoxypropanolov a 1,2-diacetoxypropánu dodávaná z acetoxylácie propylénu. Kyselina octová z pyrolýzy a hydrolýzy esterov sa regeneruje s celkovou účinnosťou 97 % a recirkuluje do procesu acetoxylácie propylénu. Na 1 000 kg propylénoxidu sa spotrebuje 1 318 kg propylénu a 52 kg kyseliny octovej, ako vedľajší produkt sa získa 922 kg 1,2-propándiolu.

P r í k l a d 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že zaťaženie katalyzátora $Z = 16,6 \text{ kg}_{\text{SI}} \cdot \text{kg}_{\text{K}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia zmesi vicinálnych acetoxypropanolov dosiahla 70,7 % a parciálna konverzia vicinálnych acetoxypropanolov na rozkladné produkty 36,9 %. Výťažok propylénoxidu bol 46,5 %, propionaldehydu 12,4 % alylalkoholu 1,8 %, acetónu 0,7 % a acetaldehydu 0,3 %. Kyselina octová z pyrolýzy sa regeneruje s účinnosťou 53,9 %.

V uvedených príkladoch 1 a 2 je hlavným produktom propylénoxid /s výnimkou koprodukcnej kyseliny octovej, ktorá sprevádza aj tvorbu izomérov propylénoxidu, pri nižších hodnotách počiatočného parciálneho tlaku zmesi vicinálnych acetoxypropanolov/ v širokom rozsahu zaťaženia katalyzátora a hodnôt počiatočného parciálneho tlaku zmesi izomérnych acetoxypropanolov. Konverzia aj selektivita na propylénoxid rovnako ako aj na propionaldehyd sú preferované nižšou hodnotou počiatočného parciálneho tlaku acetoxypropanolov. Propylénoxid sa správa ako reakčný medziprodukt.

P r í k l a d 3

Pyrolýza bola uskutočnená so substrátom, ktorý je ekvimolárnou zmesou 1,2-propándiolu /32,9 % hmot./ a 1,2-diacetoxypropánu /67,0 % hmot./ a obsahuje 0,08 % hmot. vody. Aktívnou zložkou katalyzátora octanom draselným /p.a./ bol impregnovaný nosič /10 % hmot./, ktorým bol syntetický zeolit Nalsit 4A. Reakcia sa uskutočnila pri teplote 350 °C, počiatočný parciálny tlak 1,2-propándiolu bol 13,6 kPa, celkový tlak 110,5 kPa, zaťaženie katalyzátora $Z = 49,8 \text{ kg}_{\text{SI}} \cdot \text{kg}_{\text{K}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, t.j. vztiahnuté na 1,2-propándiol $123 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{K}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia kľúčovej zložky substrátu, t.j. 1,2-propándiolu bola 17,5 %, parciálna konverzia 1,2-propándiolu na rozkladné produkty 13,2 %, konverzia 1,2-diacetoxypropánu 4,5 %. Selektivita na propylén-oxid dosiahla 86,3 %, na propionaldehyd 7,6 %, na acetón 4,5 % a na acetaldehyd 1,6 %. Molárny pomer zreagovaného diolu k zreagovanému diesteru bol 4,0.

P r í k l a d 4

Postupuje sa ako v príklade 3 s tým rozdielom, že zaťaženie katalyzátora $Z = 10,0 \text{ kg}_{\text{SI}} \cdot \text{kg}_{\text{K}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia 1,2-propándiolu dosiahla 39,5 %, parciálna konverzia 1,2-propándiolu na rozkladné produkty 30,0 %, konverzia 1,2-diacetoxypropánu 10,1 %. Selektivita na jednotlivé rozkladné produkty bola nasledujúca: propylénoxid 79,4 %, propionaldehyd 11,9 %, acetón 5,7 % a acetaldehyd 3,0 %. Hodnota molárneho pomeru zreagovaného diolu k zreagovanému diesteru bola 4,0.

P r í k l a d 5

Postupuje sa ako v príklade 3 s tým rozdielom, že počiatočný parciálny tlak 1,2-propándiolu bol 33,9 kPa, celkový tlak 113,0 kPa, zaťaženie katalyzátora $Z = 24,9 \text{ kg}_{\text{SI}} \cdot \text{kg}_{\text{K}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia 1,2-propándiolu bola 27,9 %, parciálna konverzia 1,2-propándiolu na rozkladné produkty 21,6 %, konverzia 1,2-diacetoxypropánu 6,6 %. Selektivita na jednotlivé rozkladné produkty bola nasledujúca: propylénoxid 79,6 %, propionaldehyd 14,5 %, acetón 4,2 %, acetaldehyd 1,7 %. Hodnota molárneho pomeru zreagovaného diolu k zreagovanému diesteru bola 4,3.

V uvedených príkladoch 3, 4, 5 je hlavným produktom propylénoxid, tvorba ktorého je iba mierne preferovaná väčším počiatočným parciálnym tlakom 1,2-propándiolu. Selektivita na propylénoxid rastie s nižším počiatočným parciálnym tlakom 1,2-propándiolu. Tvorba mono-acetátu 1,2-propándiolu je perferovaná vyšším parciálnym tlakom 1,2-propándiolu v oblasti menšej hodnoty zaťaženia katalyzátora a naopak, rovnako ako konverzia 1,2-diacetoxypropánu a parciálna konverzia 1,2-propándiolu na hydroxyestery. Konverzia 1,2-propándiolu v uvedenej oblasti počiatočných parciálnych tlakov tejto zložky rasie. Žiadny z reakčných produktov sa nespráva ako reakčný medziprodukt alebo produkt následnej reakcie. Rýchlosti jednotlivých reakcií sústavy na uvedené produkty klesajú v poradí: propylénoxid > vicinálne acetoxypropanol > propionaldehyd > acetón > acetaldehyd.

Reakčné produkty sa na povrchu katalyzátora neadsorbujú. Vicinálne hydroxyestery vzniknuté alkoholózou diacetátu diolom nie sú za uvedených reakčných podmienok hlavným prekursorom propylénoxidu, tým je 1,2-propándiol, ktorý podlieha dehydratačnej reakcii za aktivačného pôsobenia 1,2-diacetoxypropánu. Kyselina octová deacyloxylačnou reakciou vicinálnych acetoxypropanolov nevzniká, rovnako nie je reakčným produktom ani alylalkohol.

P r í k l a d 6

Pre porovnanie bola uskutočnená pyrolýza na katalyzátore, ktorý sa skladá z aktívnej zložky, ktorou je octan draselný /p.a./ a z nosiča, ktorý bol impregnovaný touto aktívnou zložkou /10 % hmot./ a ktorým α -oxid hlinitý. Ako substrát bola použitá zmes 1,2-propándiolu /49,1 % hmot./ a 1,2-diacetoxypropánu /50,6 % hmot./ o molárnom pomere 2:1, obsahujúca 0,3 % hmot. vody.

Reakcia sa uskutočnila pri teplote 450 °C, počiatočný parciálny tlak kľúčovej zložky substrátu, t.j. 1,2-propándiolu bol 13,3 kPa, celkový tlak 120,0 kPa, zaťaženie katalyzátora 50,0 kg_{SI}.kg_K⁻¹.h⁻¹ tj. 21,15 kg_S.kg_K⁻¹.h⁻¹. Konverzia 1,2-propándiolu bola 32,5 %, parciálna konverzia 1,2-propándiolu na rozkladné produkty 31,3 %, konverzia 1,2-diacetoxypropánu 30,4 %. Výťažok propylénoxidu bol 48,0 %, acetónu 9,3 %, propionaldehydu 4,8 %, acetaldehydu 1,1 %, alylalkoholu 0,3 %. Hodnota molárneho pomeru zreagovaného diolu k zreagovanému diesteru bola 2,2.

Konverzia aj selektivita na propylénoxid je väčšia pre nižšou hodnotu počiatočného parciálneho tlaku 1,2-propándiolu, avšak propylénoxid je hlavným produktom iba pre najvyššiu hodnotu zaťaženia katalyzátora a správa sa ako reakčný medziprodukt.

Reakciou získané monoacetáty spolu s nezreagovaným diacetátom 1,2-propándiolu po oddestilovaní ľahkovrúcich produktov pyrolýzy sa hydrolyzujú na 1,2-propándiol, ktorý sčasti recirkuluje, sčasti sa odťahuje ako vedľajší produkt. Kyselina octová, ktorá sa vracia do procesu acetoxylácie propylénu, sa regeneruje s účinnosťou 73,0 %. Proces je vedený takým spôsobom, aby jedinou vstupnou surovinou bol 1,2-diacetoxypropán, získaný acetoxyláciou propylénu. Na 1 000 kg propylénoxidu sa spotrebuje 738 kg propylénu a 567 kg kyseliny octovej, ako vedľajší produkt sa získa 107 kg 1,2-propándiolu .

P R E D M E T V Y N Á Ľ E Z U

Katalyzátor pre prípravu alkylénoxidov a/alebo ich izomérov pyrolytickou elimináciou alifatických acyloxyderivátov uhľovodíkov, ako vicinálnych hydroxyesterov popr. ich zmesi s vicinálnym diesterom a/alebo diolom event. iba zmesi vicinálneho diesteru a vicinálneho diolu, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor je tvorený synergickou zmesou iontove aktívneho zeolitu na báze hlinitokremičitanu alkalického kovu a/alebo alkalickéj zeminy, ktorý je vo forme molekulového sita, a bázikkej látky zo skupiny alkalických solí karboxylových alebo minerálnych kyselín, ktoré majú hodnotu pH v 0,1 molárnom vodnom roztoku 8 až 13, pričom ich koncentrácia vzťahnutá na zeolit sa pohybuje v rozmedzí 0,1 až 50 % hmot., s výhodou 5 až 15 % hmot.