



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.11.1969 (P. 137092)

Pierwszeństwo: 25.11.1968
07.07.1969 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 15.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1975

Kl. 12o,5/02

MKP C07c 27/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Georges Gobron, Claude Falize, Henri Dulfour

Uprawniony z patentu: Melle-Bezons S.A. Melle (Francja)

Sposób katalitycznego wytwarzania acetonu i izopropanolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego wytwarzania acetonu i izopropanolu, polegający na utleniającym rozkładzie aldehydu izomasłowego za pomocą gazu zawierającego tlen cząsteczkowy, w warunkach reakcji.

Znane sposoby utleniania aldehydu izomasłowego dotyczą procesów dalszego stopnia utleniania aldehydu do kwasu za pomocą tlenu cząsteczkowego, zazwyczaj powietrza, przy udziale różnych katalizatorów, przy czym w wyniku reakcji tworzy się kwas izomasłowy jako główny produkt reakcji i na ogół jako produkt uboczny powstaje pewna ilość acetonu, wskutek niezamierzonych reakcji rozkładu. W Journ. of the Chem. Soc. 50, 2783 — 2798 (1928) jest opisany sposób utleniania aldehydu izomasłowego powietrzem w środowisku kwaśnym przy udziale katalizatorów, takich jak sole Cr, Fe, Ce i Co, w temperaturze około 80°C; w wyniku reakcji tworzy się kwas izomasłowy oraz z małą wydajnością aceton, przy czym nie stwierdzono powstawania izopropanolu. Również w brytyjskim opisie patentowym nr 557550 wskazany jest sposób utleniania aldehydu izomasłowego do kwasu izomasłowego za pomocą tlenu cząsteczkowego, w temperaturze wrzenia aldehydu i w obecności soli Co, Mn, i Pb, jako katalizatorów.

Stwierdzono, że aldehyd izomasłowy można utlenić w warunkach dekarboksylacji, przy użyciu jako katalizatora związków metali z grupy I_B, II_B, III_A, IV_A, V_A, VI_A, VII_A lub VIII układu

2

okresowego pierwiastków, przy odpowiednich parametrach procesu, na aceton i izopropanol z wydajnością molową 30 — 40% oraz kwas izomasłowy z wydajnością molową 5 — 15% jako produkt uboczny, przy czym tworzący się ubocznie kwas izomasłowy jest wykorzystany w procesie jako korzystny rozpuszczalnik mieszaniny reakcyjnej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że aldehyd izomasłowy i powietrze poddaje się kontaktowi w temperaturze 100 — 170°C, pod ciśnieniem 0—5 at, w obecności tlenków, wodorotlenków lub soli metali z grupy I_B, II_B, III_A, IV_A, V_A, VI_A, VII_A lub VIII układu okresowego pierwiastków, korzystnie srebra, molibdenu, wanadu, chromu, wolframu, niklu, tytanu, ceru, manganu lub kobaltu, w ciekłym środowisku zawierającym rozcieńczalnik lub rozpuszczalnik.

Jako ciekłe środowisko zawierające rozcieńczalnik stosuje się ciecz lub mieszaninę cieczy obojętną w warunkach reakcji, o temperaturze wrzenia powyżej 200°C, stanowiącą ester kwasu karboksylowego o rozgałęzionym łańcuchu i co najmniej 12 atomach węgla, takich jak ester 2-etyloheksyloвого kwasu 2-etylokapronowego, ester 4-metylo-2-etylopentyloвого kwasu 4-metylo-2-etylowalerianowego lub ester trójmetylopropyloвого kwasu trójpiwalinowego, kwas alifatyczny o normalnym łańcuchu i 8 — 12 atomach węgla, taki jak kwas pelargonowy, kaprylowy lub kapronowy, eter alifatyczny lub aromatyczny o wysokiej tempera-

turze wrzenia, taki jak eter dwu-
(etylo-2-heksyowy) lub eter dwufenylowy, węglowodór alifatyczny o 12 — 16 atomach węgla, taki jak n-dodekan lub n-tetradekan lub oleje silnikowe, przy czym katalizator dysperguje się w ciekłym środowisku rozcieńczalnika w proporcji 1 — 10% wagowych w przeliczeniu na tlenki metali.

Zgodnie z wynalazkiem proces prowadzi się w sposób ciągły, w temperaturze 100 — 170°C, korzystnie 110 — 150°C, pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, nie przekraczającym 5 at, korzystnie do 3 at, przez przepuszczanie strumienia gazu zawierającego tlen oraz ciekłego aldehydu izomasłowego przez ogrzewaną i mieszaną kąpiel reakcyjną, stanowiącą środowisko reakcji i zawierającą zdyspergowany katalizator.

Ciśnienie robocze jest uzależnione od temperatury w kąpeli reakcyjnej oraz ilości doprowadzanego gazu zawierającego tlen i nie może być zbyt wysokie, aby nie dopuścić do nagromadzenia się w ciekłym środowisku reakcji dużej ilości kwasu izomasłowego, tworzącego się jako produkt uboczny podczas reakcji. Jeżeli natomiast uchodzące gazy z ciekłego środowiska reakcji zawierają i porywają nadmierne ilości związków wyżej wrzących, zwłaszcza rozcieńczalnika, wskutek stosunkowo niskiego ciśnienia w stosunku do temperatury reakcji, można uchodzące gazy z łatwością poddawać selekcyjnemu wykraplaniu, w tym również kwas izomasłowy i w całości lub częściowo zawracać go do środowiska reakcji, regulując w ten sposób stały poziom kąpeli reakcyjnej.

W celu uzyskania dobrego kontaktu reagentów z katalizatorem, warunkującego dobry współczynnik przemiany i efektywnej wydajności, korzystne jest wprowadzanie gazu zawierającego tlen za pomocą urządzenia perforowanego i ewentualnie mieszanie mechaniczne za pomocą mieszadła.

W korzystnych warunkach sposobu według wynalazku stosunek przemiany aldehydu izomasłowego wynosi 35 — 60%, zwykle około 50%, przy zastosowaniu jako katalizatora tlenków metali dających najlepsze wyniki, uzyskując wydajności molowe trzech głównych produktów reakcji utleniającego rozkładu: 30 — 40% izopropanolu, 30 — 40% acetonu i 5 — 15% kwasu izomasłowego.

W produktach reakcji zidentyfikowano zanieczyszczenia, takie jak mrówczan izopropylu, izomaślan izopropylu, kwas octowy, kwas propionowy, metyloetyloketon, dwuacetyl, eter dwuizopropylowy, dwuizopropylloketon. Jako główne gazowe produkty uboczne wymienia się w stosunku objętościowym: 70 — 80% tlenku węgla, 10 — 20% dwutlenku węgla, 10 — 15% propanu. W wyniku reakcji powstaje również woda w ilości 5 — 10% wagowych produktów przemiany, w zależności od stopnia przemiany.

Wytworzone produkty reakcji wyodrębnia się znanymi sposobami, takimi jak wykraplanie, płukanie gazów, destylacja, rektyfikacja.

Odmianą sposobu według wynalazku jest zastosowanie jako katalizatora związków wymienionych metali w postaci roztworów w ciekłym środowisku zawierającym rozpuszczalnik o temperaturze wrze-

nia poniżej 200°C, przy czym nieoczekiwanie stwierdzono, że użycie katalizatorów w postaci roztworów w środowisku utleniającym bardziej uaktywnia ich działanie i z tego względu mogą być użyte w bardzo małych ilościach.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że jako ciekłe środowisko zawierające rozpuszczalnik stosuje się ciecz lub mieszaninę cieczy, obojętną w warunkach reakcji, o temperaturze wrzenia poniżej 200°C, taką jak kwas izomasłowy oraz katalizator wymieniony w zastrz. 1, rozpuszczony w tym środowisku w proporcji wagowej 10 — 1000 ppm w przeliczeniu na metal.

Stwierdzono również, że katalizator w środowisku reakcji działa częściowo destruktywnie na tworzące się nadtlenki w wyniku reakcji ubocznych podczas utleniania aldehydu izomasłowego. Bez udziału tych katalizatorów szybko tworzą się nadtlenki w niebezpiecznych stężeniach, zwłaszcza w produktach odprowadzanych ze środowiska reakcji, w których stwierdzono obecność nadtlenków wyrażonych jak kwas nadizomasłowy w stężeniu 150 — 200 g/l.

Jako ciekłe środowisko korzystnie stosuje się rozcieńczalnik o temperaturze wrzenia poniżej 200°C, zwłaszcza kwas izomasłowy. Korzyści wynikające z zastosowania kwasu izomasłowego polegają na tym, że jednym z produktów ubocznych reakcji utleniania aldehydu izomasłowego jest właśnie ten kwas, wskutek czego nie wprowadza się obcego związku do reakcji, co ułatwia dalsze etapy rozdzielania produktu.

Przy stosowaniu kwasu izomasłowego jako środowiska reakcji, należy proces prowadzić, bądź pod odpowiednim ciśnieniem, aby kwas nie był porwany w gazach odprowadzanych ze środowiska reakcji z większą prędkością niż prędkość jego powstawania, bądź też stosując odpowiednie urządzenie skraplające, umożliwiające wykraplanie i ponowne kierowanie kwasu w fazie ciekłej do kąpeli reakcyjnej, w celu zachowania stałej objętości środowiska reakcji, przy czym nadmiar tworzącego kwasu izomasłowego odprowadza się poza układ procesu. Wyjściowe środowisko reakcji, składające się z niżej wrzącego rozcieńczalnika, w miarę postępu procesu zmienia swój skład przechodząc w środowisko o wzrastającej temperaturze wrzenia, w wyniku gromadzenia się produktów ubocznych reakcji utleniania i innych procesów ubocznych.

W odmianie sposobu według wynalazku proces prowadzi się pod ciśnieniem 0,5 — 5 at, korzystnie 1 — 4 at.

Niżej podane przykłady objaśniają sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład: I. Środowisko reakcji sporządzono przez zdyspergowanie 100 g tlenku molibdenowego MoO₃ w 2 litrach mieszaniny w stosunku objętościowym 1:1 estru 2-etyloheksyowego kwasu 2-etylokapronowego i estru 4-metylo-2-etylopentylowego kwasu 4-metylo-2-etylowalerianowego, w reaktorze ze stali kwasoodpornej o pojemności 3 l, wyposażonym w mieszadło o 1000 obr./min. Gaz zawierający tlen wprowadzano rurką zanurzoną w środowisku reakcji, regulując prędkość przepły-

wu powietrza za pomocą rotametu, natomiast aldehyd izomasłowy wprowadzano za pomocą pompy dozującej. Gazy uchodzące z reaktora kierowano do łapacza, połączonego syfonem z reaktorem, stamtąd do skraplacza oziębianego wodą o temperaturze normalnej, następnie do innego skraplacza oziębianego wodą do temperatury 10°C, po czym do łapaczy oziębianych mieszaniną acetonu i suchego lodu.

Odebrane ciekłe frakcje oraz gazy uchodzące z łapaczy i zawierające jeszcze śladowe ilości porwanego aldehydu izomasłowego, acetonu i w mniejszej proporcji izopropanolu badano chromatograficznie. Gazy wypłukano w wodnym roztworze chlorowodoru hydroksyloaminy, co pozwoliło określić na podstawie analizy chemicznej i analizy chromatograficznej przed i po płukaniu gazów, wydajności przemiany.

Zastosowano w przykładzie niżej podane warunki prowadzenia procesu, przy czym objętości gazów w tym przykładzie oraz w następnych wyrażone są w odniesieniu do normalnych warunków temperatury i ciśnienia.

Ilość wprowadzonego aldehydu izomasłowego	284 g/godz.
Ilość wprowadzonego powietrza	300 l/godz.
Temperatura środowiska reakcji	130°C
Ciśnienie	1 at
Otrzymano następujące wyniki:	
ilość aldehydu izomasłowego nieprzetworzonego	154 g/godz.
ilość wytworzonego izopropanolu	38 g/godz.
ilość wytworzonego acetonu	35 g/godz.
ilość wytworzonego kwasu izomasłowego	17 g/godz.

W gazach po przemyciu, odbieranych w ilości 329 l/godz. znaleziono 3,3 l/godz. dwutlenku węgla, 3,6 l/godz. propanu, 19,8 l/godz. tlenu węgla i 34 l/godz. tlenu, pozostałość stanowi azot.

Otrzymane wyniki wykazały:	
stosunek przemiany aldehydu izomasłowego w jednym cyklu przemiany	45,8%
wydajność molowa izopropanolu	35,1%
wydajność molowa acetonu	33,5%
wydajność molowa kwasu izomasłowego	10,7%

Przykład II. Proces prowadzono w tym samym reaktorze jak w przykładzie I i zastosowano takie same wyjściowe środowisko reakcji oraz następujące warunki procesu:

ilość wprowadzonego aldehydu izomasłowego	186 g/godz.
ilość wprowadzonego powietrza	300 l/godz.
temperatura środowiska reakcji	130°C
ciśnienie	1 at
Otrzymano następujące wyniki:	
ilość aldehydu izomasłowego nieprzetworzonego	97 g/godz.
ilość wytworzonego izopropanolu	27,5 g/godz.
ilość wytworzonego acetonu	26,6 g/godz.
wytworzony kwas izomasłowy	6,3 g/godz.

W gazach po przemyciu, odbieranych w ilości 310 l/godz. znaleziono 3,1 l/godz. dwutlenku węgla, 3,5 l/godz. propanu, 18,6 l/godz. tlenu węgla i 30,4 l/godz. tlenu, pozostałość stanowi azot.

Otrzymane wyniki wykazały:	
stosunek przemiany aldehydu izomasłowego w jednym cyklu przemiany	47,8%
wydajność molowa izopropanolu	37,1%
wydajność molowa acetonu	37,1%
wydajność molowa kwasu izomasłowego	5,8%

Przykład III. Proces prowadzono w tym samym reaktorze jak w przykładzie I i zastosowano takie same wyjściowe środowisko reakcji oraz następujące warunki procesu:

ilość wprowadzonego aldehydu izomasłowego	250 g/godz.
ilość wprowadzonego powietrza	450 l/godz.
temperatura środowiska reakcji	120°C
ciśnienie	1 at
Otrzymano następujące wyniki:	
ilość aldehydu izomasłowego nieprzetworzonego	131,5 g/godz.
ilość wytworzonego izopropanolu	35 g/godz.
ilość wytworzonego acetonu	30,8 g/godz.
ilość wytworzonego kwasu izomasłowego	9,5 g/godz.

W gazach po przemyciu, odbieranych w ilości 478 l/godz. znaleziono 6,1 l/godz. dwutlenku węgla, 2,7 l/godz. propanu, 21 l/godz. tlenu węgla i 53,5 l/godz. tlenu, pozostałość stanowi azot.

Otrzymane wyniki wykazały:	
stosunek przemiany aldehydu izomasłowego w jednym cyklu przemiany	47,4%
wydajność molowa izopropanolu	35,5%
wydajność molowa acetonu	32,2%
wydajność molowa kwasu izomasłowego	6,6%

Przykład IV. Proces prowadzono w tym samym reaktorze jak w przykładzie I i zastosowano takie same wyjściowe środowisko reakcji oraz następujące warunki procesu:

ilość wprowadzonego aldehydu izomasłowego	250 g/godz.
ilość wprowadzonego powietrza	450 l/godz.
temperatura środowiska reakcji	120°C
ciśnienie	2 at
Otrzymano następujące wyniki:	
ilość aldehydu izomasłowego nieprzetworzonego	112,5 g/godz.
ilość wytworzonego izopropanolu	34,5 g/godz.
ilość wytworzonego acetonu	47,1 g/godz.
ilość wytworzonego kwasu izomasłowego	10,1 g/godz.

Otrzymane wyniki wykazały:	
stosunek przemiany aldehydu izomasłowego w jednym cyklu przemiany	55%
wydajność molowa izopropanolu	30,1%
wydajność molowa acetonu	42,5%
wydajność molowa kwasu izomasłowego	6%

Przykład V. Proces prowadzono w tym samym reaktorze jak w przykładzie I, przy czym jako wyjściowe środowisko reakcji użyto zawiesinę 100 g tlenu molibdenowego (MoO₃) w 2 l oleju silikonowego „Fluide SI 550” firmy SISS (Société Industrielle des Silicones) oraz zastosowano następujące warunki procesu:

ilość wprowadzonego aldehydu izomasłowego	273 g/godz.
ilość wprowadzonego powietrza	300 l/godz.

rozpuszczonej. W przesączonym środowisku reakcji stwierdzono zawartość rozpuszczonego katalizatora oznaczonego jako MoO_3 , w ilości 1 g/l.

Otrzymano następujące wyniki:

zawartość nadtlenczków w ciekłym środowisku reakcji	8 g/l
stosunek przemiany aldehydu izomasłowego w jednym cyklu przemiany	64%
wydajności molowe:	
aceton	35,8%
izopropanol	23,1%
mrówczan izopropylowy	7,15%
izomaślan izopropylowy	3,1%
kwas izomasłowy	14%

Wydajność efektywna acetonu wynosiła 109 g/godz. na litr środowiska reakcji. Uwzględniając dokładność analiz chromatograficznych, można przyjąć, że otrzymane wyniki z przykładów IX i X praktycznie są jednakowe.

Przykład XI. Proces prowadzono w tym samym reaktorze i środowisku jak w przykładzie IX, lecz zastosowano ciśnienie atmosferyczne i temperaturę reakcji 110°C.

W tych warunkach, aby utrzymać stosunek przemiany aldehydu izomasłowego, w granicach około 65% znacznie zmniejszono ilość wprowadzanego aldehydu izomasłowego i powietrza w stosunku do ilości wprowadzanych w przykładzie IX.

Ilość wprowadzanego aldehydu izomasłowego	115 g/godz.
Ilość wprowadzanego powietrza	150 N l/godz.

Otrzymane wyniki wykazały:

stosunek przemiany aldehydu izomasłowego w jednym cyklu przemiany	65,4%
Otrzymano następujące wydajności molowe:	
aceton	42,2%
izopropanol	13,5%
mrówczan izopropylowy	14,1%
izomaślan izopropylowy	5,25%
kwas izomasłowy	14,1%

Wydajność efektywna acetonu wynosiła 25,8 g/godz. na litr środowiska reakcji. Stwierdzono wzrost ilości mrówczanu izopropylowego i zmniejszenie ilości wytworzonego izopropanolu.

Przykład XII. Jako reaktor zastosowano rurę pionową ze stali kwasoodpornej o wysokości 4 m i średnicy wewnętrznej 57 mm z termostatowym płaszczem wodnym. Powietrze doprowadzano za pomocą płytki perforowanej zawierającej 7 otworów o średnicy 1,5 mm, umieszczonej w dolnej części reaktora. Nad reaktorem umieszczono kolumnę destylacyjną z wypełnieniem, o wysokości 2,5 mm. Gazy uchodzące z górnej części kolumny kierowano na skraplacz i wykroplony kwas izomasłowy zwracano do reaktora, w ilości utrzymującej stały poziom środowiska reakcji.

Środowisko reakcji stanowił roztwór 4 l kwasu izomasłowego zawierającego 100 ppm magnezu w postaci octanu. Zastosowano następujące warunki prowadzenia procesu: temperatura środowiska reakcji 123°C, ciśnienie 1 at, ilość wprowadzanego aldehydu izomasłowego 880 g/godz., ilość wprowadzanego powietrza 2200 N l/godz.

Stosunek przemiany aldehydu izomasłowego wynosił 79%.

Wydajności molowe wynosiły:

aceton	62%
izopropanol	23%
mrówczan izopropylowy	1,5%
izomaślan izopropylowy	0,8%
kwas izomasłowy	4,4%

Wydajność efektywna acetonu wynosiła 83,5 g/godz. na litr środowiska reakcji.

Przykład XIII. Proces prowadzono w tym samym reaktorze jak w przykładzie XII, stosując jako środowisko reakcji 2,9 l kwasu izomasłowego, zawierającego roztwór octanu manganu w ilości 15 ppm oraz następujące warunki procesu: temperatura środowiska reakcji 126°C

ciśnienie 1 at	
ilość wprowadzanego aldehydu izomasłowego	1440 g/l
ilość wprowadzanego powietrza	2200 N l/godz.

Stosunek przemiany aldehydu izomasłowego wynosił 72%.

Wydajności molowe wynosiły:

aceton	57%
izopropanol	26%
mrówczan izopropylowy	1,2%
izomaślan izopropylu	0,9%
kwas izomasłowy	1,8%

Wydajność efektywna acetonu wynosiła 134 g/godz., na litr środowiska reakcji.

Przykład XIV. Proces prowadzono w tej samej aparaturze jak w przykładzie I, lecz użyto jako wyjściowe środowisko reakcji roztwór, stanowiący 1 l kwasu izomasłowego zawierającego 0,05% izomaślanu manganu i 0,05% izomaślanu kobaltu, a więc zastosowano katalizator w postaci mieszaniny związków całkowicie rozpuszczonych w ciekłym środowisku zawierającym rozpuszczalnik katalizatora. Proces prowadzono w następujących warunkach:

ilość wprowadzanego aldehydu izomasłowego	493 g/godz.
ilość wprowadzanego powietrza	900 l/godz.
temperatura środowiska reakcji	125°C
ciśnienie	3 at

Otrzymano następujące wyniki:

zawartość nadtlenczków w ciekłym środowisku reakcji	21 g/l
stosunek przemiany aldehydu izomasłowego w jednym cyklu przemiany	76,5%
wydajności molowe:	
aceton	45,2%
izopropanol	32,8%
mrówczan izopropylowy	1,12%
izomaślan izopropylowy	2,16%
kwas izomasłowy	5,9%

Wydajność efektywna acetonu wynosiła 108 g/godz. i izopropanolu 81,5 g/godz., na litr środowiska reakcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego wytwarzania acetonu i izopropanolu, **znamienny tym**, że aldehyd izomasłowy i powietrze poddaje się kontaktowi w temperaturze 100–170°C, pod ciśnieniem 0–5 at, w obecności tlenków, wodorotlenków lub soli metali z grupy I_B, II_B, III_A, IV_A, VI_A, VII_A lub VIII

układu okresowego pierwiastków, korzystnie srebra, molibdenu, wanadu, chromu, wolframu, niklu, tytanu, ceru, manganu lub kobaltu, w ciekłym środowisku zawierającym rozcieńczalnik lub rozpuszczalnik.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciekłe środowisko zawierające rozcieńczalnik stosuje się ciecz lub mieszaninę cieczy, obojętną w warunkach reakcji, o temperaturze wrzenia powyżej 200°C, stanowiącą ester kwasu karboksylowego o rozgałęzionym łańcuchu i co najmniej 12 atomach węgla, taki jak ester 2-etyloheksylowy kwasu 2-etylokapronowego, ester 4-metylo-2-etylopentylowy kwasu 4-metylo-2-etylowalerianowego lub ester trójmetylopropylowy kwasu trójpivalinowego, kwas alifatyczny o normalnym łańcuchu i 8—12 atomach węgla, taki jak kwas pelar-

gonowy, kaprylowy lub kapronowy, eter alifatyczny lub aromatyczny o wysokiej temperaturze wrzenia, taki jak eter dwu-(etylo-2-heksylowy) lub eter dwufenylowy, węglowodór alifatyczny o 12—16 atomach węgla, taki jak n-dodekan lub n-tetradekan lub oleje silikonowe, przy czym katalizator dysperguje się w ciekłym środowisku rozcieńczalnika w proporcji 1—10% wagowych w przeliczeniu na tlenki metalu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciekłe środowisko zawierające rozcieńczalnik stosuje się ciecz lub mieszaninę cieczy, obojętną w warunkach reakcji, o temperaturze wrzenia poniżej 200°C, taką jak kwas izomasłowy oraz katalizator wymieniony w zastrz. 1, rozpuszczony w tym środowisku w proporcji wagowej 10—1000 ppm w przeliczeniu na metal.