

2
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 015

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o, 5/02

Zgłoszono: 15.V.1967 (P 120 551)

Pierwszeństwo:

MKP C07c 27/12

Opublikowano: 25.XI.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jacob Alagy, Lionel Asselineau, Christian Busson, Bernard Cha, Irenée Serée de Roche

Właściciel patentu: Institut Français du Pétrole des Carburants et Lubrifiants, Rueil-Malmaison (Francja)

Sposób wytwarzania alkoholi przez utlenianie węglowodorów nasyconych C_5-C_8

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania alkoholi z nasyconych węglowodorów łańcuchowych lub cyklicznych C_5-C_8 .

Wiadomo, że w wyniku utleniania węglowodorów nasyconych łańcuchowych lub cyklicznych, w fazie ciekłej, w obecności związków boru, takich jak kwas meta-, orto- lub piroborowy, bezwodnik lub ester borowy lub równoważny związek borowy, powstają estry kwasu borowego i alkoholu wywołującego się z węglowodoru użytego do reakcji.

Jako czynnik utleniający zazwyczaj stosuje się mieszaninę gazów zawierającą 1–25% tlenu i gaz obojętny, np. azot. Proces utleniania prowadzi się w temperaturze 100–200°C, zwłaszcza 140–190°C, pod ciśnieniem niezbędnym do utrzymania w strefie reakcji fazy ciekłej, zazwyczaj 1–40 atmosfer. Po zakończeniu procesu utleniania, otrzymany w wyniku reakcji ester kwasu borowego poddaje się hydrolizie przed lub po oddzieleniu części lub całości nieprzereagowanego węglowodoru, po czym oddziela się kwas borowy bezpośrednio w postaci stałej lub roztworu wodnego, a z fazy organicznej wyodrębnia się wytworzony alkohol, który zazwyczaj zawiera małą domieszkę odpowiedniego ketonu.

Jako czynnik hydrolizujący stosuje się np. wodę lub tugi pokrystaliczne z krystalizacji regenerowanego kwasu borowego, przy czym wodę stosuje się w ilości co najmniej stechiometrycznie równoważnej ilości estru poddawanego hydrolizie, zazwyczaj 0,1–2 części objętościowych na 1 część objętościową ciekłej fazy organicznej z procesu utleniania, w temperaturze 20–170°C.

Nieprzereagowany w procesie utleniania węglowódor oraz regenerowany kwas borowy, korzystnie po odwodnieniu,

2

zwykle wykorzystuje się w procesie utleniania jako surowce wtórne.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w procesie przemiany węglowodorów na odpowiednie alkohole można uzyskać znaczną poprawę wydajności, jeżeli opisaną reakcję utleniania prowadzi się w obecności jonów SO_4^{--} w warunkach kontrolowanych, np. przy użyciu rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych siarczanów, korzystnie metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych. Zjawisko to jest tym bardziej zaskakujące, że nie stwierdzono dotychczas własności katalitycznych tych soli w reakcjach utleniania.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholi przez utlenianie węglowodorów nasyconych C_5-C_8 , w fazie ciekłej, gazem zawierającym tlen cząsteczkowy, w obecności związków boru, takich jak kwas borowy lub równoważne pochodne a następnie hydrolizie mieszaniny poreakcyjnej, oddzielenie kwasu borowego i rozdzielenie fazy organicznej przez destylację frakcyjną na nieprzereagowany węglowódor oraz alkohol i keton, polegający na tym, że reakcję utleniania prowadzi się w obecności związku dostarczającego jony SO_4^{--} .

Stwierdzono, że najwyższą wydajność reakcji utleniania uzyskuje się przy użyciu związku dostarczającego jony SO_4^{--} – w ilości 100–5000 ppm wagowych, korzystnie 200–1000 ppm, w przeliczeniu na SO_3 , w stosunku do ilości kwasu borowego zawartego w mieszaninie reakcyjnej.

Jako związek dostarczający jony SO_4^{--} stosuje się siarczan metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, np. siarczan sodu, potasu, wapnia, boru.

Ilość związku dostarczającego jony SO_4^{--} przekraczająca

podane wyżej graniczne wartości stężenia w stosunku do zawartości kwasu borowego w mieszaninie reakcyjnej pogarsza optymalną wydajność reakcji, co również wykazano w niżej podanych przykładach ilustrujących sposób według wynalazku.

Przykład I. Utleniano cykloheksan w fazie ciekłej w sposób ciągły w temperaturze 170°C i przy ciśnieniu 10,5 kG/cm² doprowadzając do reaktora cykloheksan z prędkością przepływu 48 l/godzinę, mieszaninę gazową zawierającą 6% objętościowych tlenu i 94% objętościowych azotu, z prędkością 950 l/godzinę w przeliczeniu na tlen oraz kwas metaborowy zawierający siarczany metali ziem alkalicznych w ilości 300 ppm w przeliczeniu na SO₃. Po hydrolizie ciekłej fazy poreakcyjnej odprowadzanej z reaktora i oddzieleniu nieprzereagowanego cykloheksanu, otrzymano mieszaninę cykloheksanolu i cykloheksanonu z wydajnością molową obu związków 92% i stopniem przemiany cykloheksanu 12%.

Przykład II. Przeprowadzono 3 próby w sposób jak opisano w przykładzie I z tą różnicą, że w kolejnych próbach 1, 2 i 3 użyto kwas metaborowy zawierający siarczany metali ziem alkalicznych w przeliczeniu na SO₃, odpowiednio w ilości 0 ppm, 50 ppm i 7600 ppm wagowych. Przy zachowaniu identycznych warunków procesu jak w przykładzie I, tj. temperatury, ciśnienia, prędkości przepływów i innych, otrzymano w poszczególnych próbach mieszaninę cykloheksanolu i cykloheksanonu z wydajnością molową R i stopniem przemiany C, wyrażonych w % podanych w tablicy I.

Tablica I

Nr próby	R%	C%
1	89,8	10,2
2	90,5	11,5
3	89,8	11,0

Przykład III. Przeprowadzono 3 próby w sposób jak

opisano w przykładzie I z tą różnicą, że w próbach nr 1 i 2 użyto kwas metaborowy zawierający siarczany metali ziem alkalicznych w przeliczeniu na SO₃, odpowiednio w ilości 100 ppm i 1000 ppm wagowych.

Do próby nr. 3 użyto kwas metaborowy niezawierający jonów SO₄²⁻ do którego wprowadzono oddzielnie siarczan sodu w ilości 200 ppm w przeliczeniu na SO₃.

Przy zachowaniu identycznych warunków procesu jak w przykładzie I, otrzymano w poszczególnych próbach mieszaninę cykloheksanolu i cykloheksanonu z wydajnością R i stopniem przemiany C wyrażonych w procentach, podanych w tablicy II.

Tablica II

Nr próby	R%	C%
1	91,85	11,90
2	91,90	11,95
3	92,10	11,80

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkoholi przez utlenianie węglowodorów nasyconych C₆-C₈, w fazie ciekłej, gazem zawierającym tlen cząsteczkowy, w obecności związków boru, takich jak kwas borowy lub jego równoważne pochodne, a następnie hydrolizę mieszaniny poreakcyjnej, oddzielenie kwasu borowego i rozdzielenie fazy organicznej przez destylację frakcyjną na nieprzereagowany węglowodór oraz alkohol i keton, **znamienny tym**, że reakcję utleniania prowadzi się w obecności związku dostarczającego jony SO₄²⁻.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek dostarczający jony SO₄²⁻ stosuje się w ilości 100-5000 ppm wagowych, korzystnie 200-1000 ppm w przeliczeniu na SO₃, w stosunku do ilości kwasu borowego zawartego w mieszaninie reakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako związek dostarczający jony SO₄²⁻ stosuje się siarczan metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych.