



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15. VII. 1966 (P 115 620)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31. VII. 1969

Kl. 12 o, 19/03

MKP C 07 c 29/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Janusz Bereś, mgr inż. Gerard Bekierz,
mgr inż. Jacek Hetper, Henryk Cieszyński

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania alkoholu allilowego i n-propylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholu allilowego i n-propylowego w procesie polegającym na przeprowadzeniu propylenu, względnie mieszaniny propylenu z innymi gazami, obojętnymi, kolejno przez katalityczne strefy utleniania i redukcji.

Do znanych dotychczas metod wytwarzania alkoholu n-propylowego należą procesy fermentacyjne, metody polegające na zmydleniu chlorku propylu, redukcji kwasu propionowego względnie jego estrów, a także metoda Zieglera.

Alkohol allilowy według znanych metod otrzymuje się przez hydrolizę chlorku allilu, metodą Reppego z acetyleny i formaldehydu, a także poprzez izomeryzację tlenku propylenu wobec fosforanu litu. Często, jako surowiec dla syntezy alkoholu allilowego stosowana jest czysta akroleina otrzymywana w procesie katalitycznego utleniania propylenu, lub przez kondensację aldehydu octowego i mrówkowego. Alkohol allilowy otrzymuje się wówczas przez redukcję grupy karbonylowej w fazie ciekłej za pomocą alkoholi I-szo lub II-go rzędowych, wobec alkoholanów Al, Mg, Na, Zn, Sn lub za pomocą wodoru gazowego wobec katalizatorów takich jak: PtO₂, octan cynku, FeCl₂, Cd — Cu w temperaturze 20—250°C, przy ciśnieniu 1—55 atn. Akroleinę można także redukować w fazie gazowej za pomocą wodoru, wobec katalizatorów zawierających kadm, oraz metale I, II, VI i VIII grupy układu okresowego pierwiastków

2

w temperaturze 210—280°C przy ciśnieniu 20—200 atn.

Jako czynnik redukujący akroleinę w fazie parowej stosuje się również często alkohole I-szo rzędowe, względnie II-go rzędowe. Wymagany jest przy tym znaczny nadmiar alkoholu wynoszący 5—10 moli na 1 mol akroleiny. Reakcję tę prowadzi się wówczas wobec stałych katalizatorów, takich jak tlenki Mg, Zn, Ca, Fe, żel glinowy, żel krzemionkowy, w temperaturze 350—450°C przy ciśnieniu do 7 atn. We wszystkich wymienionych metodach stosowane są stosunkowo drogie, czyste surowce.

Szczególnie wysoka jest cena czystej akroleiny z uwagi na wysokie koszty jej wydzielania i oczyszczania, a także ze względu na straty spowodowane niską stabilnością tego surowca w czasie wymienionych operacji. O wysokim koszcie wytwarzania akroleiny decydują również wysokie nakłady inwestycyjne związane z koniecznością budowy instalacji do absorpcji akroleiny z gazów poreakcyjnych, do destylacji dużej ilości bardzo rozcieńczonych wodnych roztworów akroleiny (o stężeniu 2,5—6%), do rektyfikacji uzyskanego około 80%-go destylatu i do destylacji ekstrakcyjnej.

Niska stabilność akroleiny jest również przyczyną, że w dotychczasowej metodzie redukcji w fazie parowej konieczne jest stosowanie dużego nadmiaru alkoholu, oraz krótkiego czasu kon-

taktowania się składników, co uniemożliwia uzyskanie konwersji przekraczającej 50%.

Pomimo tego w omawianym procesie znaczna część akroleiny ulega przemianom do ubocznych produktów tworzących smoły, prowadzące do szybkiej dezaktywacji katalizatora. Prowadzi to do konieczności regeneracji katalizatora co 10–12 godzin.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że uzyskuje się rezultaty znacznie bardziej korzystne, jeśli alkohol alilowy wywarza się sposobem bezpośrednim polegającym na przeprowadzeniu propylenu kolejno przez katalizacyjne strefy utleniania i redukcji. Obok oczywistych zalet, wynikających z wyeliminowania etapu absorpcji i destylacji akroleiny, uzyskuje się w tych warunkach znacznie wyższą wydajność alkoholu alilowego, aniżeli w procesie pośrednim, w którym stosuje się czystą akroleinę.

Ponadto w metodzie tej wydatnie obniża się konieczną ilość czynnika redukującego, oraz znacznie przedłuża się żywotność katalizatora stosowanego podczas redukcji. Efekty te nie zostały jeszcze w pełni wyjaśnione od strony teoretycznej. Przypuszcza się, że dzięki znacznemu rozcieńczeniu reagentów za pomocą gazów obojętnych, podwyższa się znacznie stabilność produktów otrzymanych w procesie. Być może, że obecna w procesie para wodna bierze udział w reakcji, nie dopuszczając do tworzenia się polimerów i acetalu, oraz ułatwia desorpcję produktów z katalizatora.

Sposobem według wynalazku propylen przepuszcza się wraz z czystym tlenem lub tlenem rozcieńczonym obojętnymi gazami, przez dwie katalizacyjne strefy reakcyjne mieszczące się w jednym względnie w dwóch szeregowo połączonych reaktorach, z których pierwsza zawiera katalizator typowy dla reakcji utleniania, druga zaś zawiera katalizator odpowiedni dla reakcji uwodornienia, przy czym równocześnie do drugiej strefy wprowadza się czynnik redukujący, właściwy reakcji wymiany wodoru typu alkoholu I-szo lub II-go rzędowego, względnie wodór lub jego mieszaninę z gazami obojętnymi, po czym uzyskaną w wyniku reakcji mieszaninę gazowo-parową rozdziela się, a następnie nieprzereagowany propylen oraz niektóre produkty uboczne zwraca się do procesu.

Jako katalizatory utleniające mogą być stosowane układy złożone z tlenków molibdenu i bizmutu, cyny i antymonu, lub tlenki miedzi osadzone na nośniku, względnie inne układy stosowane w procesach utleniania.

Jako katalizator redukujący korzystnie stosuje się MgO lub dowolny inny układ katalizatorów o tym działaniu. Do gazów poddawanych redukcji w temperaturze 300–400°C wstrzykuje się jak wyżej wspomniano związek typowy dla reakcji wymiany wodoru, na przykład alkohol I-szo, lub II-go rzędowy. W wyniku tak przeprowadzonej redukcji, otrzymuje się oprócz alkoholu alilowego i n-propylowego wytworzonych z akroleiny, pewne ilości związków karbonylowych takich jak aldehydy lub ketony, powstałe na skutek odwodornienia wprowadzonego do redukcji alkoholu, które można wykorzystać do innych syntez. Otrzymany ubocznie aldehyd propionowy, oraz nieprzereagowa-

ną akroleinę, zwraca się do procesu do strefy redukcji, dla podwyższenia sumarycznej wydajności procesu.

W przypadku stosowania jako czynnika redukującego wodoru czystego lub odpadowego (otrzymanego w innych procesach) zawierającego zanieczyszczenia obojętne, proces redukcji prowadzi się pod ciśnieniem rzędu 150–250 atn.

Omówiony powyżej proces otrzymywania alkoholu alilowego i n-propylowego można prowadzić zarówno w obecności katalizatorów stacjonarnych jak i katalizatorów w fazie fluidalnej, pracujących w połączonych reaktorach.

Mieszaninę gazów poreakcyjnych z drugiej strefy reakcji schładza się przeponowo, przy czym do fazy ciekłej przechodzą produkty reakcji takie jak alkohol alilowy, n-propanol, czynnik redukujący, oraz związki karbonylowe, a w fazie gazowej pozostaje nieprzereagowany propylen, gazowe produkty reakcji utleniania propylenu i inerty wprowadzone z gazem do procesu utleniania. Fazę gazową można zwracać do procesu utleniania.

Skład gazu, obciążenie, optymalna temperatura, ciśnienie dla strefy utleniania, uzależnione jest od stosowanego katalizatora w tym procesie. Istotą prowadzonego procesu utleniania jest konwersja tlenu prawie 100%. Przy użyciu katalizatora według opisu patentowego nr 54491 proces w strefie utleniania przebiega pod ciśnieniem normalnym w temperaturze 450–490°C przy obciążeniu 1500 l mieszanki na 1 l katalizatora, zawierającej 15,3% objętościowych propylenu i 14,5% objętościowych tlenu i 15% objętościowych pary wodnej. Gazy poreakcyjne ze strefy utleniania wprowadza się bezpośrednio do strefy redukcyjnej, do której doprowadza się alkohol etylowy jako czynnik redukujący.

Jeśli jako katalizator w strefie redukcji stosuje się MgO, wówczas ilość alkoholu etylowego wynosi 2 mole na 1 mol propylenu, zaś proces prowadzi się w temperaturze 390–410°C pod ciśnieniem normalnym, a czas kontaktu reagentów wynosi 2,4 sekundy. Mieszaninę gazów poreakcyjnych chłodzi się przeponowo w wymienniku ciepła do temperatury 200°C, a następnie na wieży zraszającej — absorbuje się gazy poreakcyjne uprzednio wykroplonych produktów.

U podstawy wieży zraszającej odprowadza się w sposób ciągły wykroploną fazę ciekłą o średnim składzie w % wagowych: 3,2% akroleiny, 2,6% aldehydu propionowego, 12,4% aldehydu octowego, 49,7% etanolu, 8,5% alkoholu alilowego, 3,6% propanolu, 20% wody, którą kieruje się do układu kolumn destylacyjnych. W pierwszej kolumnie oddestylowuje się aldehyd octowy, a w drugiej mieszaninę nieprzereagowanej akroleiny i alkoholu etylowego oraz aldehydu propionowego.

Frakcję tę zwraca się do strefy redukcyjnej w celu podwyższenia sumarycznej wydajności alkoholu alilowego i n-propylowego. Pozostałość zawierającą mieszaninę alkoholu alilowego, n-propanolu i wody poddaje się dalszej destylacji. Dobierając odpowiednie katalizatory, warunki reakcji oraz różne alkohole jako czynnik reduk-

cyiny otrzymuje się całą gamę cennych produktów.

Sposobem według wynalazku można z taniego propylenu otrzymać takie produkty jak: alkohol allilowy, n-propanol, aldehyd propionowy, aldehyd octowy, metyloetyloketon i inne. Ponadto w sposobie tym wyeliminowano kosztowne procesy wydzielania akroleiny z wodnych roztworów zawierających 2,5–6,0% akroleiny, w związku z tym również straty akroleiny podczas destylacji sięgające 30%.

Straty wywołane są dużą reaktywnością akroleiny z wodą oraz jej zdolnością do polimeryzacji. Metodą według wynalazku uzyskuje się wydajność alkoholu allilowego wyższą o około 20%, niż w dotychczasowych metodach, w których jako surowiec stosowano czystą akroleinę. Ponadto uzyskuje się znaczne oszczędności energetyczne i inwestycyjne. Metoda według wynalazku umożliwia prowadzenie procesu redukcji akroleiny wobec znacznych ilości pary wodnej, co z kolei przedłuża znacznie żywotność katalizatora.

Zalety sposobu według wynalazku ilustruje poniższa tabela:

	Ilość nieprze-reagowane-go C_3H_4 w l	Ilość akroleiny w g	Ilość etanolu w g	Ilość alkoholu allilowego w g
Metoda znana	126	180	773	75
Sposób według wynalazku	126	—	552	114

Przykład I. Gaz syntezowy zawierający 82,76% objętościowych propylenu i 16,13% objętościowych tlenu przepuszcza się z szybkością 93 litrów/godzinę przez układ dwóch szeregowo połączonych reaktorów, z których pierwszy utrzymywany w temperaturze 430°C zawiera 80 g katalizatora molibdenowego sporządzonego metodą przytoczoną w opisie patentowym nr 54491.

Równocześnie do drugiego reaktora zawierającego 50 g katalizatora, sporządzonego przez spastylokowanie węglanu magnezu i wyprażenie go w temperaturze 800°C, wprowadza się 97%-wy alkohol etylowy z szybkością 78,5 g/godzinę w temperaturze 400°C. Mieszaninę gazowo-parową opuszczającą drugi reaktor rozdziela się w systemie separatorów — wymrażalników, uzyskując w ciągu godziny 78,5 l produktów gazowych o zawartości propylenu równej 88,53% objętościowych oraz 103 g ciekłego produktu zawierającego 4,8% wagowych alkoholu allilowego 2,7% wagowych akroleiny, oraz 2,0% wagowych alkoholu n-propylowego, 7% aldehydu octowego.

Resztę stanowi woda oraz nieprzereagowany alkohol etylowy. W przeliczeniu na 1 tonę przereagowanego propylenu odpowiada to wydajności 0,345 tony alkoholu allilowego, 0,149 tony akroleiny oraz 0,144 tony n-propanolu. Pozostała ilość

propylenu przereagowuje do produktów całkowitego utleniania propylenu.

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I do pierwszego reaktora zawierającego 40 g katalizatora sporządzonego metodą przytoczoną w opisie patentowym nr 55830 wprowadza się w temperaturze 400°C gaz o składzie 85,9% objętościowych propylenu i 13,6% objętościowych tlenu z szybkością 48 litrów/godzinę, do drugiego zaś reaktora zawierającego 80 g MgO 38,76 g/godzinę etanolu 97%-owego w temperaturze 400°C.

Otrzymuje się 40,44 l/godzinę gazu zawierającego 92,16% objętościowych propylenu (reszta to $CO_2 + CO$) oraz 52,5 g/godzinę cieczy zawierającej 3,6% alkoholu allilowego, 0,9% akroleiny, 0,7% aldehydu propionowego, 2,3% n-propanolu, a resztę stanowi nieprzereagowany etanol, wytworzony aldehyd octowy oraz woda.

W przeliczeniu na 1 tonę przereagowanego propylenu odpowiada to wydajności 0,249 tony alkoholu allilowego, 0,160 tony n-propanolu, 0,062 tony akroleiny oraz 0,049 tony aldehydu propionowego.

Przykład III. Analogicznie jak w poprzednich przykładach do pierwszego reaktora zawierającego 80 g katalizatora Mo-Bi wprowadza się w temperaturze 360°C, 99 litrów/godzinę gazu zawierającego 83,34% objętościowych propylenu i 14,40% objętościowych tlenu, do drugiego zaś zawierający 130 g MgO wprowadza się w temperaturze 410°C, 32,47 g/godzinę etanolu 97%-owego. Po rozdzieleniu produktów reakcji uzyskuje się 87,95 litrów/godzinę gazu o zawartości 89,72% objętościowych propylenu, oraz 51,4 g ciekłego produktu zawierającego 5,2% alkoholu allilowego, 2,0% akroleiny, 2,5% n-propanolu, 0,5% aldehydu propionowego, resztę stanowi nieprzereagowany alkohol etylowy, wytworzony aldehyd octowy i woda.

W przeliczeniu na 1 tonę przereagowanego propylenu odpowiada to 0,250 tony alkoholu allilowego, 0,120 tony n-propanolu, 0,096 tony akroleiny i 0,024 tony aldehydu propionowego.

Przykład IV. Do reaktora dwustrefowego zawierającego w górnej części 40 g katalizatora Mo-Bi utrzymywanego w temperaturze 510°C oraz w dolnej 55 g katalizatora MgO w temperaturze 400°C wprowadza się od góry wodę z szybkością 3,6 g/godzinę oraz gaz zawierający 17,86% objętościowych propylenu, 17,16% objętościowych tlenu i 64,98% objętościowych azotu z szybkością 25,8 litrów/godzinę.

Równocześnie do drugiej strefy zawierającej 40 g katalizatora MgO wprowadza się w temperaturze 400°C od góry 97%-wy alkohol etylowy w ilości 6,3 g/godzinę. Mieszaninę gazowo-parową opuszczającą reaktor rozdziela się w urządzeniach składających się z separatorów — wymrażalników. Opuszczający układ rozdziału gaz w ilości 21,3 litra/godzinę zawiera 10,50% objętościowych propylenu, 0,2% objętościowych tlenu, reszta gazów to azot i produkty utleniania propylenu.

Produkty ciekłe w ilości 12,1 g/godzinę zawierały 6,5% alkoholu allilowego, 13,2% akroleiny, 1,7% aldehydu propionowego, 0,9% n-propanolu,

resztę stanowi nieprzereagowany alkohol etylowy, utworzony aldehyd octowy i woda.

W przeliczeniu na 1 tonę przereagowanego propylenu wynosi to 0,185 tony alkoholu allilowego i 0,395 tony akroleiny, 0,046 tony aldehydu propionowego i 0,022 tony n-propanolu.

Przykład V. Do układu dwóch reaktorów szeregowo połączonych, w których pierwszy zawiera 50 g katalizatora Mo-Bi doprowadza się w ilości 75,0 litrów/godzinę mieszaninę gazów przygotowaną z gazów odlotowych z poprzednich prób, uzupełnioną dodatkowo mieszaniną o składzie wyrażonym w % objętościowych: 15,7% propylenu, 2,7% propanu, 15,0% tlenu, 2,6% azotu, 17,8% CO, 31,2% CO₂, 15,0% H₂O (liczona jako para w temperaturze 470—490°C).

Do drugiego reaktora, który zawiera 120 g katalizatora MgO wprowadza się gazy poreakcyjne z reaktora pierwszego i 44,3 g/godzinę 97% etanolu. Temperatura reakcji w tym reaktorze wynosi 390—410°C. Mieszaninę parowo-gazową opuszczającą drugi reaktor rozdziela się w systemie separatorów — wymrażalników uzyskując w ciągu godziny 51,1 litrów o składzie wyrażonym w % objętościowych: 10,5% propylenu, 4,0% propanu, 3,8% azotu, 29,6% CO, 51,9% CO₂ oraz 72,5 g produktów ciekłych, których skład w procentach wagowych wynosi: 8,0% alkoholu allilowego, 1,6% alkoholu propylowego, 2,6% aldehydu propionowego, 3,2% akroleiny, 10,9% aldehydu octowego, 50,2% etanolu nieprzereagowanego, 23,6% wody.

W przeliczeniu na 1 tonę przereagowanego propylenu odpowiada to: 0,475 tony alkoholu allilowego, 0,094 tony alkoholu propylowego, 0,155 tony aldehydu propionowego i 0,190 tony akroleiny.

Przykład VI. Do układu dwóch reaktorów połączonych szeregowo, w których pierwszy zawiera 50 g katalizatora Mo-Bi doprowadza się w temperaturze 470—490°C 75,0 litrów/godzinę gazu o następującym składzie wyrażonym w % objętościowych: 15,25% propylenu, 0,50% propanu, 14,55% tlenu, 54,70% azotu, 15,00% wody w postaci pary.

Do drugiego reaktora zawierającego 120 g katalizatora MgO wprowadza się gazy poreakcyjne

bezpośrednio z reaktora pierwszego oraz 56,6 g/godzinę mieszaniny o następującym składzie w % wagowych: 86,0% etanolu, 4,1% akroleiny, 2,9% aldehydu propionowego, 7,0% wody w temperaturze 390—410°C.

Mieszaninę parowo-gazową opuszczającą drugi reaktor rozdziela się w systemie separatorów — wymrażalników uzyskując w ciągu godziny 50,0 litrów gazów odlotowych o następującym składzie wyrażonym w % objętościowych: 10,5% propylenu, 0,7% propanu, 79,4% azotu, 4,8% CO, 4,9% CO₂ oraz 84,0 g produktów ciekłych o następującym składzie wyrażonym w % wagowych: 8,4% alkoholu allilowego, 3,6% alkoholu propylowego, 2,5% aldehydu propionowego, 3,2% akroleiny, 12,4% aldehydu octowego, 49,1% etanolu, 20,8% wody.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alkoholu allilowego i n-propylowego z propylenu, **znamienny tym**, że propylen zmieszany z tlenem ewentualnie rozcieńczony gazami obojętnymi przepuszcza się w podwyższonej temperaturze kolejno przez dwie katalityczne strefy reakcyjne mieszczące się w jednym względnie w dwóch szeregowo połączonych reaktorach, z których pierwsza zawiera katalizator typowy dla reakcji utleniania, druga zaś dla reakcji uwodornienia, przy czym do drugiej strefy wprowadza się **czynnik redukujący** w postaci alkoholu pierwszo- lub drugo-rzędowego, albo wódór ewentualnie rozcieńczony gazami obojętnymi, a uzyskaną w wyniku reakcji mieszaninę gazowo-parową oziębia się w celu wydzielenia ciekłych produktów reakcji, z których na drodze destylacji wyodrębnia się alkohol allilowy i n-propylowy, a pozostałe związki karbonylowe takie jak aldehyd propionowy i akroleina oraz nieprzereagowany alkohol stanowiący czynnik redukujący zwraca się do strefy redukcji, natomiast nieprzereagowany propylen kieruje się ponownie do strefy utleniania.