

URZĄD PATENTOWY



607c 29/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22565.

Kl. 12 o, 5/02.

The Distillers Company Limited
(Edinburgh, Wielka Brytania),
Walter Philip Joshua
(Cheam, Surrey, Wielka Brytania),
Herbert Muggleton Stanley
(Tadworth, Surrey, Wielka Brytania)
i John Blair Dymock
(Sutton, Surrey, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania alkoholi.

Zgłoszono 20 stycznia 1934 r.

Udzielono 20 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 24 stycznia 1933 r. dla zastrz. 1—3; 30 listopada 1933 r. dla zastrz. 4 (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy katalitycznego wytwarzania alkoholi alifatycznych z pary wodnej i olefinów, zwłaszcza z etylenu, propylenu, butylenu i izobutylenu.

Wiadomo, że para wodna i etylen łączą się w wysokich temperaturach na alkohol etylowy bez dodawania substancji, wywierających na reakcję wpływ katalityczny, lecz wydajność tej przemiany jest zbyt mała i nie ma znaczenia praktycznego.

W celu przyspieszenia tej reakcji proponowano szereg katalizatorów, jak np. tlenek toru albo kwas fosforowy na węglu drzewnym.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym węglowodór nienasycony i parę wodną łączy się w wysokich temperaturach pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym w obecności katalizatora, utworzonego z kwasu fosforowego, związanego z wap-

niem, barem, strontem lub magnezem, pojedynczo lub w mieszaninie, albo ich tlenkami lub innymi ich związkami, przy czym ilość kwasu fosforowego, zawartego w katalizatorze, jest większa od ilości, potrzebnej do wytworzenia ortofosforanu użytego pierwiastka lub pierwiastków. Dobrze jest również dodać boru, jako drugiego składnika mieszaniny, i w tym przypadku ilość kwasu fosforowego powinna być większa od ilości, potrzebnej do wytworzenia ortofosforanu boru oraz ortofosforanu użytego pierwiastka lub pierwiastków.

Odpowiednie katalizatory można wytwarzać sposobem, opisanym w patencie Nr 22013. Można też katalizatory stosować w stanie stałym w postaci granulek, płatków i t. d. lub też umieszczać je na obojętnych podłożach, jak węgla elektrodowym, albo wreszcie obojętne materiały nasycić katalizatorem w postaci ciekłej, a następnie wysuszyć.

Reakcję można prowadzić w temperaturach od 100 do 350°C, lecz zaleca się stosowanie temperatur powyżej 150°C. Można stosować ciśnienie atmosferyczne lub wyższe, aż do 250 atm. Katalizatory według niniejszego wynalazku można stosować same albo łącznie z innymi katalizatorami, sprzyjającymi bezpośredniemu wiązaniu olefinów z parą wodną.

Poniższe przykłady wyjaśniają, w jaki sposób można wykonać wynalazek w praktyce, oraz podają otrzymane wyniki.

Przykład I. Katalizator, złożony z 1,0 mola CaO i 2,0 moli H_3PO_4 , przygotowano przez odparowanie mieszaniny potrzebnych ilości wapna i kwasu fosforowego. Produkt wysuszone w 200°C, sproszkowano i dokładnie zmieszano z 3% oleju lnianego. Otrzymaną masę spiekano w temperaturze 200°C w ciągu około 2 godzin i z dodatkiem dalszych 2% oleju lnianego przerobiono na pastylki o średnicy 6 ÷ 7 mm, poczem ostatecznie spie-

kano tabletki w temperaturze 200°C w ciągu 2 godzin.

Nad 100 cm³ tego katalizatora w temperaturze 280°C przepuszczano mieszaninę 2,2 mola etylenu i 1 mola pary wodnej pod ciśnieniem całkowitem 20 atm z szybkością przepływu około 400 litrów etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Otrzymywano 5,60 g alkoholu na godzinę w postaci 3,45%-owego roztworu wodnego.

Przykład II. Nad 100 cm³ tego samego katalizatora, co w przykładzie I, lecz w temperaturze 290°C przepuszczano mieszaninę 1,37 mola etylenu i 1 mola pary pod całkowitem ciśnieniem 40 atm z szybkością przepływu około 1250 l etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu wynosiła 15,9 g w postaci 4,53%-owego wodnego roztworu.

Przykład III. Przez odparowanie potrzebnych ilości wodorotlenku barowego i kwasu fosforowego przygotowano katalizator, złożony z 1,0 mola BaO i 2,0 mola H_3PO_4 . Pod koniec parowania włączono do masy 5% oleju lnianego i spiekano masę w temperaturze 250°C, następnie z dalszemi 3% oleju lnianego przetworzono na tabletki o średnicy 6 ÷ 7 mm, poczem tabletki spieczono ostatecznie w temperaturze 250°C.

Nad 100 cm³ tego katalizatora w temperaturze 280°C przepuszczano mieszaninę 2,3 mola etylenu i 1 mola pary wodnej pod ciśnieniem całkowitem 20 atm z szybkością przepływu około 420 litrów etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu wyniosła 6,36 g.

Przykład IV. Nad 100 cm³ tego samego katalizatora, co w przykładzie III, lecz w temperaturze 290°C i pod ciśnieniem całkowitem 40 atm przepuszczano mieszaninę 3,0 moli etylenu i 1 mola pary wodnej z szybkością przepływu 1250 l etyle-

nu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu wynosiła 12,48 g w postaci 3,50%-owego wodnego roztworu.

Przykład V. Przez wyparowanie potrzebnych ilości wodorotlenku strontowego i kwasu fosforowego otrzymano katalizator o składzie 1,0 mol SrO i 2,0 mola H_3PO_4 . Pod koniec parowania włącza się 5% oleju lnianego i spieka masę w temperaturze 250° , przerabia z dalszemi 3% oleju lnianego na kulki o średnicy $6 \div 7$ mm i spieka ostatecznie w temperaturze 250°C .

Nad 100 cm^3 tego katalizatora w temperaturze 280° przepuszczano mieszaninę 2,3 mola etylenu i 1 mola pary wodnej pod ciśnieniem całkowitem 20 atm z szybkością przepływu około 400 l etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu wynosiła 8,76 g w postaci 5,73%-owego roztworu.

Przykład VI. Ponad 100 cm^3 tego samego katalizatora, co w przykładzie V, lecz w temperaturze 290°C i pod ciśnieniem 40 atm przepuszczano mieszaninę 3,0 mola etylenu i 1,0 mola pary wodnej z szybkością przepływu 1250 l etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki ciśnienia i temperatury.

Godzinna wydajność alkoholu wynosiła 18,60 g w postaci 5,07%-owego wodnego roztworu.

Przykład VII. Przez zmieszanie i odparowanie potrzebnych ilości wapna, trójtlenku boru i kwasu fosforowego przygotowano katalizator o składzie: 1,0 mol CaO , 0,5 mola B_2O_3 , i 3,6 mola H_3PO_4 , przyczem pod koniec parowania dodano 5% oleju lnianego oraz zastosowano mieszanie. Produkt spiekano w temperaturze 250° w ciągu 2 godzin, sproszkowano i z dodatkiem dalszych 3% oleju lnianego przerobiono na tabletki o średnicy $6 \div 7$ mm. Tabletki spiekano ostatecznie w temperaturze 250°C w ciągu 2 godzin.

Nad 100 cm^3 tego katalizatora w temperaturze 280°C przepuszczano mieszaninę 2,3 mola etylenu i 1 mola pary wodnej pod całkowitem ciśnieniem 20 atm z szybkością przepływu 400 l etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu wynosiła 10,7 g w postaci 6,41%-owego wodnego roztworu, wydajność etylenu podczas jednego przejścia wynosi 1,15%.

Przykład VIII. Nad 100 cm^3 tego samego katalizatora, co w przykładzie VII, lecz w temperaturze 290°C przepuszczano pod całkowitem ciśnieniem 40 atm mieszaninę 3,0 mola etylenu i 1 mola pary wodnej z szybkością przepływu około 1200 l etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Wydajność alkoholu wynosiła 46,7 g, a stężenie alkoholu w wodnym roztworze 11,30%. Wydajność etylenu podczas jednego przejścia wynosiła 1,70%.

Przykład IX. Katalizator o składzie: 1,0 mol BaO , 0,5 mola B_2O_3 i 3,6 mola H_3PO_4 otrzymano przez odparowanie potrzebnych ilości Ba(OH)_2 , H_3PO_4 i B_2O_3 oraz dokładne zmieszanie z 5% oleju lnianego w końcowym stadium parowania. Masę sproszkowano, spieczono w 250°C i przerobiono na tabletki o średnicy $6\text{--}7$ mm z 3% oleju lnianego, poczem spiekano tabletki ostatecznie w temperaturze 250° w ciągu 2 godzin.

Nad 100 cm^3 tego katalizatora w temperaturze 280°C , pod ciśnieniem całkowitem 20 atm przepuszczano mieszaninę 2,3 mola etylenu i 1 mola pary wodnej z szybkością przepływu około 420 l etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki ciśnienia i temperatury. Godzinna wydajność alkoholu wynosiła 7,40 g w postaci 2,12%-owego wodnego roztworu.

Przykład X. Nad 100 cm^3 tego samego katalizatora, co w przykładzie IX, lecz w temperaturze 290°C pod ciśnieniem cał-

kowitem 40 atm przepuszczano mieszaninę gazową 3,0 mola etylenu i 1 mola pary wodnej z szybkością 1250 l etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu wynosiła 25,0 g w postaci 7,10% -owego wodnego roztworu.

Przykład XI. Katalizator o składzie: 1,0 mol SrO , 0,5 mola B_2O_3 oraz 3,6 mola H_3PO_4 otrzymano przez odparowanie potrzebnych ilości $Sr(OH)_2$, B_2O_3 i H_3PO_4 i dokładne zmieszanie z 5% oleju lnianego podczas ostatnich stadiów parowania, następnie przerobiono na tabletki o średnicy $6 \div 7$ mm z 3% oleju lnianego i spieczono w temperaturze 250°C.

Nad 100 cm³ tego katalizatora w temperaturze 290°C pod całkowitem ciśnieniem 40 atm przepuszczano mieszaninę 3,0 mola etylenu i 1 mola pary wodnej z szybkością 1250 l etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu wynosiła 20,07 g w postaci 5,20% -owego wodnego roztworu.

Przykład XII. Przygotowano katalizator, zawierający 1 mol MgO , 0,5 mola B_2O_3 i 3,6 mola kwasu fosforowego. Nad 100 cm³ tego katalizatora w temperaturze 280°C i pod całkowitem ciśnieniem 20 atm przepuszczano etylen i parę wodną w stosunku 2,3 mola etylenu na 1 mol pary wodnej z szybkością 445 litrów etylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Otrzymano wydajność 4,64 g alkoholu etylowego w postaci 3% -owego roztworu.

Przykład XIII. Katalizator, złożony z 1,0 mola CaO , 0,5 mola B_2O_3 i 2,6 mola H_3PO_4 , otrzymano przez zmieszanie potrzebnych ilości wapna, B_2O_3 i H_3PO_4 i odparowanie z dodatkiem 5% oleju lnianego podczas ostatnich stadiów parowania, poczem spiekano go w temperaturze 200°C i przerobiono na tabletki z 3% oleju lnianego, tabletki przekształcono na

granulki o średnicy 6—7 mm i ostatecznie spiekano w temperaturze 200°C.

Nad 100 cm³ tego katalizatora w temperaturze 260°C pod całkowitem ciśnieniem 20 atm przepuszczano mieszaninę 9,6 mola propylenu i 10,4 mola pary wodnej z szybkością około 400 l propylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu izopropylowego wynosiła 17,6 g w postaci 4,75% -owego wodnego roztworu. Wraz z alkoholem izopropylowym powstały małe ilości acetonu oraz normalnego alkoholu propylowego, natomiast nie wytworzyły się polimery.

Przykład XIV. Nad 100 cm³ tego samego katalizatora, jak w przykładzie XIII, lecz w temperaturze 240°C przepuszczano mieszaninę 4 moli pary wodnej z 6 moli mieszaniny butenu — 1 z butenem — 2 pod całkowitem ciśnieniem 10 atm z szybkością przepływu około 400 l mieszaniny butenowej na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Powstawał drugorzędowy alkohol butylowy z wydajnością około 2,50 g na godzinę w postaci 1,2% -owego wodnego roztworu. Wytworzyły się również pewne ilości metyloetyloketonu.

Przykład XV. Katalizator, złożony z 1,0 mola CaO , 0,5 mola B_2O_3 i 3,0 mola H_3PO_4 , wytworzono przez odparowanie potrzebnych ilości wapna, B_2O_3 i H_3PO_4 oraz włączenie 5% oleju lnianego w ostatnich stadiach parowania. Masę spiekano w temperaturze 200°C, sproszkowano i przerobiono na tabletki z dalszym dodatkiem 3% oleju lnianego; tabletki przetworzono na granulki o średnicy 6 — 7 mm, a wreszcie spiekano ostatecznie przez 2 godziny w 200°C.

Nad 100 cm³ tego katalizatora w temperaturze 260°C pod całkowitem ciśnieniem 20 atm przepuszczano mieszaninę gazową 13,2 mola pary wodnej i 6,8 mola propylenu z szybkością przepływu około

400 l propylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Powstawało 29,0 g alkoholu izopropylowego na godzinę w postaci 3,96% -owego wodnego roztworu. Jednocześnie powstawały również małe ilości acetonu i normalnego alkoholu propylowego, lecz nie tworzyły się polimery.

Przykład XVI. Mieszaninę gazową, zawierającą 13,2 mola pary wodnej i 16,8 mola propylenu, przepuszczano pod całkowitem ciśnieniem 30 atm ponad 100 cm³ tego samego katalizatora, co w przykładzie XV, i w tej samej temperaturze, t. j. 260°C, utrzymując szybkość około 1000 l propylenu na godzinę, przeliczonych na normalne warunki temperatury i ciśnienia. Godzinna wydajność alkoholu izopropylowego wynosiła 64,5 g w postaci 8,5% -owego wodnego roztworu. Jednocześnie tworzyły się małe ilości acetonu i alkoholu *n*-propylowego, natomiast nie powstawały polimery.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania alkoholi przez łączenie pary wodnej i olefinów w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym albo zwiększonym w obecności katalizatora, znamienny tem, że jako katali-

lizator stosuje się związek kwasu fosforowego z wapniem, barem, strontem, magnezem lub mieszaniną tych metali, albo tlenkami lub innymi ich związkami, przyczem ilość kwasu fosforowego, zawarta w katalizatorze, jest większa od ilości, potrzebnej do wytworzenia ortofosforanów użytych pierwiastków.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w czasie reakcji utrzymuje się temperaturę między 100°C a 350°C, najlepiej powyżej 150°C.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tem, że stosuje się zwiększone ciśnienie, sięgające aż do 250 atmosfer.

4. Sposób według zastrz. 1 ÷ 3, znamienny tem, że do masy katalizatora dodaje się boru, przyczem ilość kwasu fosforowego jest większa od ilości, potrzebnej do wytworzenia ortofosforanu borowego, a także ortofosforanu pierwotnie wymienionych pierwiastków.

The Distillers

Company Limited.

Walter Philip Joshua.

Herbert Muggleton Stanley.

John Blair Dymock.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.