

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

129 236

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 03 26 /P.223017/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 10 02

Opis patentowy opublikowano: 1985 08 30

Int. Cl.³ C07C 1/20

CZYTELNIKA

Urząd Patentowy

Twórcy wynalazku: Andrzej Cichowlas, Krystyna Kinsner,
Marek Malinowski, Aleksander Wielopolski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii
Organicznej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA MIESZANINY WĘGLOWODORÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszaniny węglowodorów zawierającej węglowodory olefinowe, parafinowe i aromatyczne z alkoholi i/lub eterów alifatycznych bądź alioyklicznych.

Znana jest katalityczna przemiana metanolu do węglowodorów wobec krystalicznych katalizatorów glinokrzemianowych w postaci zeolitów. Tak na przykład w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 894 106 przedstawiona jest metoda konwersji alkoholi alifatycznych, halogenków, merkaptanów i amin do węglowodorów. Wymienione substraty poddaje się konwersji wobec katalizatora zeolitowego ZSM, w wysokim stosunku SiO_2 do Al_2O_3 , wynoszącym co najmniej 12. Zeolity tego typu wykazują wymiar porów większy od $5 \text{ \AA}$ /0,5 nm/ i charakteryzują się strukturą umożliwiającą wejście i wyjście z wolnej przestrzeni międzykrystalicznej cząsteczek o większych rozmiarach. Bliższe dane na temat struktury tych zeolitów nie są publikowane. Proces konwersji prowadzi się w temperaturze 260–540°C, pod zwiększonym ciśnieniem do około $210 \times 10^5 \text{ Pa}$ w obecności wodoru lub bez. W wyniku tego procesu otrzymuje się mieszaninę węglowodorów olefinowych, parafinowych i aromatycznych, przy czym ilościowy skład tej mieszaniny zależy od produktu wyjściowego, stosowanego katalizatora, jego aktywacji i warunków reakcji, a zwłaszcza temperatury.

W innych znanych metodach /np. opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 960 978, 3 928 483, 3 894 107/ do otrzymywania węglowodorów z eterów bądź alkoholi stosuje się tego samego typu katalizator zeolitowy ZSM o stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 12$. Może on być domieszkowany jonami takich metali jak Zn, Ni, Pd, Pt, Re i Cr, które wprowadza się do katalizatora na drodze wymiany jonowej z solami wymienionych pierwiastków w fazie ciekłej lub stałej. Katalizatorem nadającym się do tego znanego procesu, w którym można otrzymywać w przewodzie węglowodory parafinowe lub olefinowe może być zeolit syntetyczny lub naturalny, ewentualnie zmieszany z lepiszczem, które ułatwia formowanie katalizatora i nadaje mu odpowiednie własności mechaniczne. W przytoczonych metodach proces prowadzi

się dwustopniowo. W I etapie alkohol ulega katalitycznej reakcji do eterów, olefin i wody. Produkty I etapu po oddzieleniu wody kieruje się na katalizator właściwy pracujący w temperaturze około 380°C.

Jak wynika z powyższego w znanych katalitycznych sposobach otrzymywania węglowodorów stosuje się zawsze katalizatory zeolitowe i to o wysokim stosunku SiO_2 do Al_2O_3 , wynoszącym co najmniej 12, a nawet dochodzącym do 40. Tak wysoki moduł zapewnia wprawdzie własności hydrofobowe katalizatora i co za tym idzie jego stosunkowo długotrwałą pracę, jednak otrzymywanie takich zeolitów jest bardzo skomplikowane, a i wprowadzenie do ich siatki krystalicznej odpowiednich kationów metali na drodze wymiany jonowej nastręcza duże trudności.

Z opisu patentowego RFN nr 2 720 749 znane jest wytwarzanie mieszaniny węglowodorów z niskomolekularnych alifatycznych eterów i/lub alkoholi, takich jak eter dwumetylowy lub metanol w obecności amorficznego katalizatora krzemionkowo-glinowego zawierającego niewielkie ilości Na_2O i siarczynu żelaza. Katalizator ten aktywuje się w temperaturze poniżej 750°C. Taki skład katalizatora /zwłaszcza zawartość jonów Na/ oraz warunki jego aktywacji powodują, że proces musi być przerwany przy konwersji produktu wyjściowego nie przekraczającej 60%, korzystnie 40-55%, ponieważ przy wyższej konwersji tworzą się znaczne ilości niepożądanych produktów ubocznych, powodujących utratę aktywności katalizatora. W związku z powyższym wydajność procesu jest bardzo niska.

Otrzymany w wyniku przemiany produkt zawiera około 66% mieszaniny węglowodorów, co sprawia, że wydajność procesu wynosi poniżej 40%, w tym węglowodorów aromatycznych, będących pożądanymi produktami, bowiem stanowią podstawowe składniki benzyn wysokooktanowych, poniżej 5%.

Okazało się, że wydajność przemiany alkoholi i eterów do węglowodorów można zwiększyć ponad dwukrotnie oraz osiągnąć pożądaną ukierunkowaną przemianę wyżej wymienionych surowców, jeżeli amorficzny katalizator w postaci żelu opartego na krzemionce będzie modyfikowany jonami odpowiednich metali.

Sposób wytwarzania mieszaniny węglowodorów zawierającej węglowodory olefinowe, parafinowe i aromatyczne na drodze katalitycznej przemiany alkoholi i/lub eterów wobec modyfikowanego metalami katalizatora opartego na żelu krzemionkowym w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się wobec amorficznego katalizatora w postaci żelu krzemionkowo-glinowego, krzemionkowo-tytanowego, krzemionkowo-magnezowego lub krzemionkowo-cyrkonowego o niskim module Si/Al, Si/Ti, Si/Mg, Si/Zr wynoszącym co najmniej 4, korzystnie 4-12 i o średnim promieniu porów 5-50 Å /0,5-5 nm/, modyfikowanego metalem lub metalami III i/lub VIII grupy układu okresowego pierwiastków w ilości 0,5-5% wagowych w stosunku do suchego żelu. Proces przebiega korzystnie w temperaturze 300-550°C, pod ciśnieniem 0,1-100 x 10⁵ Pa. Jako metale III grupy korzystnie stosuje się cer lub lantan, a jako metale VIII grupy ruten, rod, kobalt, osm i nikiel.

W sposobie według wynalazku modyfikację katalizatora prowadzi się metodą dotowania /nanoszenia/, tj. przez impregnację żelu kationami odpowiednich metali. Metale modyfikujące właściwości katalizatora wprowadza się do żelu w postaci roztworów ich soli nieorganicznych lub kompleksów metaloorganicznych lub karbonylków. Katalizator suszy się następnie i aktywuje w temperaturze 250-500°C przez kilka godzin, najpierw w atmosferze azotu, a potem korzystnie w atmosferze wodoru.

Sposobem według wynalazku przemianę alkoholi lub eterów, w obecności wyżej opisanego katalizatora, prowadzi się w układzie przepływowym. Proces prowadzi się jednostopniowo, przy czym przemiana alkoholi przebiega korzystnie w procesie dwustopniowym. W pierwszym stopniu dokonuje się przemiany katalitycznej alkoholi do eterów /z międzystopniowym

usuwaniam wody/, a w drugim stopniu etery poddaje się komwersji do węglowodorów. Obydwa stopnie przemiany przeprowadza się przy tym w wyżej podanych warunkach temperaturowych i ciśnieniowych. Pierwszy stopień przemiany można przy tym przeprowadzać wobec znanego katalizatora na przykład Al_2O_3 , natomiast w drugim stopniu stosuje się zawieszony katalizator wymieniony w sposobie według wynalazku.

W zależności od rodzaju zastosowanego żelu, warunków jego aktywacji i warunków reakcji, zwłaszcza temperatury, otrzymuje się sposobem według wynalazku mieszaninę węglowodorów, przy czym jako główne produkty otrzymuje się różne ilości olefin, izoparafiny lub węglowodorów aromatycznych. Wydajność procesu, jak też skład otrzymywanych produktów zależą poza tym od rodzaju i ilości metalu zastosowanego jako modyfikator katalizatora.

Dane przytoczone w poniższej tabeli ilustrują wpływ temperatury na stopień przemiany alkoholu i skład uzyskanej mieszaniny węglowodorów /przemianę prowadzono wobec katalizatora glinowo-krzemionkowego opisanego w przykładzie II/.

Tabela

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	300	350	400
Komwersja %	60,0	80,0	86,0
Eter dwumetylowy	40,0	5,0	3,0
Parafiny $\text{C}_1\text{-C}_8$	32,0	7,0	20,0
Izoparafiny $\text{C}_4\text{-C}_8$	2,0	37,0	33,0
Olefiny $\text{C}_2\text{-C}_5$	25,0	15,0	15,0
Aromaty	1,0	36,0	29,0

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku odpowiadają właściwościom benzyn wysokooktanowych i nadają się do stosowania jako ciekłe paliwo w silnikach.

Niżej przytoczone przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając przy tym jego zakresu.

P r z y k ł a d I. Stosowano katalizator amorficzny glinowo-krzemionkowy o stosunku $\text{Si/Al}=85:15$, dotowany solami ceru. Modyfikację żelu glinowo-krzemionkowego przeprowadzono przez impregnację roztworem wodnym $\text{Ce/NO}_3/3$ do uzyskania 4% wagowych Ce na nośniku. W tym celu katalizator zalano roztworem $\text{Ce/NO}_3/3$ i mieszano w temperaturze 50°C , a nadmiar wody usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie katalizator poddano suszeniu w temperaturze 120°C , po czym aktywowano w temperaturze 500°C przez 6 godzin, w atmosferze azotu. Katalizator o średnicy ziarna 2-3 mm umieszczono w reaktorze przepływowym o średnicy 18 mm i długości 250 mm, po czym aktywowano go dalej wodorem w temperaturze 400°C przez 4 godziny. Następnie dozowano alkohol metylowy w ilości 8 g/g kat. godz. Temperatura reakcji wynosiła 400°C . Produkty analizowano metodą chromatografii gazowej. Komwersja wynosiła 85%. Selektywność reakcji: 3% eter dwumetylowy, 25% parafiny $\text{C}_1\text{-C}_8$, 25% izoparafiny $\text{C}_4\text{-C}_8$, 30% olefiny $\text{C}_2\text{-C}_5$, 17% związków aromatycznych.

P r z y k ł a d II. Stosowano katalizator amorficzny glinowo-krzemionkowy o stosunku $\text{Si/Al}=85:15$, dotowany solami ceru w ilości 1% wagowy Ce /nośnik. Metodyka prowadzenia procesu była taka, jak w przykładzie I, z tym, że temperatura reakcji wynosiła 350°C . Komwersja wynosiła 80%. Selektywność reakcji: 5% eter dwumetylowy, 7% parafiny $\text{C}_1\text{-C}_8$, 37% izoparafiny $\text{C}_4\text{-C}_8$, 15% olefiny $\text{C}_2\text{-C}_5$, 36% związki aromatyczne.

P r z y k ł a d III. Stosowano katalizator krzemionkowo-tytanowy o stosunku $\text{Si/Ti}=10:1$, modyfikowany roztworem $\text{Co}_4/\text{CO}/12$ w odtlenionym n - heksanie, w ilości 2,5% wagowych Co /nośnik. Katalizator aktywowano najpierw w temperaturze 300°C w strumieniu azotu przez

4 godziny, a następnie w atmosferze wodoru w temperaturze 400°C, przez 12 godzin. Katalizator umieszczono w reaktorze przepływowym, ciśnieniowym. Dozowano eter dwumetylowy w ilości 3 LN/g kat. godz. Proces prowadzono w temperaturze 400°C, pod ciśnieniem 5×10^5 Pa. Uzyskano konwersję 70%. Selektyność reakcji: 30% parafiny C_1-C_8 , 35% izoparafiny C_4-C_8 , 25% olefiny C_2-C_5 , 10% związki aromatyczne.

P r z y k ł a d IV. Zastosowano system dwustopniowy /dwa reaktory jeden za drugim/. W pierwszym reaktorze jako katalizator użyto tlenek glinu. Reakcję prowadzono w temperaturze 300°C, przy obciążeniu 3 g metanolu/g kat. godz. Produkty reakcji po pierwszym stopniu i po usunięciu wody na drodze kondensacji, wprowadzono do drugiego reaktora. W reaktorze tym stosowano amorficzny katalizator glinowo-krzemionkowy o stosunku $Si/Al=93:7$, dotowany solami ceru i kobaltu w ilości 1% wagowy Co/nośnik i 0,2% wagowy Co/nośnik. Temperatura reakcji wynosiła 350°C, ciśnienie 1×10^5 Pa. Konwersja wynosiła 80%. Selektyność reakcji: 10% eter dwumetylowy, 15% parafiny C_1-C_8 , 25% izoparafiny C_4-C_8 , 40% olefiny C_2-C_5 , 10% związki aromatyczne.

P r z y k ł a d V. Stosowano katalizator amorficzny glinowo-krzemionkowy o stosunku molowym $Si/Al=80:20$, dotowany roztworem $C_2H_5/2Co$ w tetrahydrofuranie w ilości 1,5% Co/nośnik. Następnie katalizator aktywowano w atmosferze wodoru w temperaturze 250°C przez 8 godzin. Dalej postępowano jak w przykładzie I, z tym, że jako substrat stosowano alkohol etylowy. Proces prowadzono w temperaturze 350°C. Konwersja wynosiła 65%. Selektyność reakcji: 35% parafin C_1-C_8 , 35% izoparafin C_4-C_8 , 20% olefin C_2-C_5 , 10% związków aromatycznych.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania mieszaniny węglowodorów zawierającej węglowodory olefinowe, parafinowe, i aromatyczne na drodze katalitycznej przemiany alkoholi i/lub eterów wobec modyfikowanego metalami katalizatora opartego na żelu krzemionkowym w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się wobec amorficznego katalizatora w postaci żelu krzemionkowo-glinowego, krzemionkowo-tytanowego, krzemionkowo-magnezowego lub krzemionkowo-orykonowego o module Si/Al , Si/Ti , Si/Mg , Si/Zr wynoszącym co najmniej 4, korzystnie 4-12, o średnim promieniu porów $5-50 \text{ \AA}$ /0,5-5 nm/, modyfikowanego metalem lub metalami III i/lub VIII grupy układu okresowego pierwiastków w ilości 0,5-5% wagowych w stosunku do suchego żelu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się w temperaturze 300-550°C, pod ciśnieniem $0,1-100 \times 10^5$ Pa.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się wobec katalizatora modyfikowanego cerem lub lantanem.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się wobec katalizatora modyfikowanego rutenem, rodem, kobaltem, osmem lub niklem.