



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81. 11. 05 (P. 233 685)

Pierwszeństwo: 80. 11. 11 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 82. 06. 21

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 10

Int. Cl.⁸

C07C 29/32

C07C 31/08

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen
(Republika Federalna Niemiec)

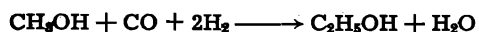
Sposób wytwarzania etanolu z metanolu

1

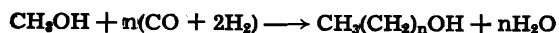
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania etanolu z metanolu i gazu syntezowego, to znaczy mieszaniny tlenku węgla i wodoru w obecności kobaltu i rutenu jako katalizatorów. Reakcja ta, określana jako homologizacja, umożliwia przy zastosowaniu metanolu jako produktu wyjściowego wytwarzanie wyższych homologicznych alkoholi przez wprowadzanie jednej albo więcej grup CH_2 .

Homologizacja znajduje zwiększone zainteresowanie, ponieważ otwiera ona drogę do otrzymywania wyższych alkoholi, która jest niezależna od zastosowania ropy naftowej. Jako substancja wsadowa potrzebny jest gaz syntezowy lub wytworzony z niego metanol. Gaz syntezowy jest np. dostępny z węgla albo gazu ziemnego według różnych, technicznie wypróbowanych procesów.

Od dawna znane jest przekształcanie metanolu za pomocą wodoru i tlenku węgla w obecności katalizatora kobaltowego rozpuszczalnego w wodzie w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem w etanol (por. np. opis patentowy RFN nr 867 849). Reakcja przebiega według następującego równania sumarycznego:



przy czym w podrzędnej mierze mogą tworzyć się wyższe alkohole odpowiednio:



2

Podczas gdy pierwotnie do reakcji stosowano wyłącznie kobalt jako katalizator, z biegiem czasu rosące znaczenie zyskały katalizatory wieloskładnikowe.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 32 85 948 opisano wytwarzanie etanolu z metanolu z zastosowaniem kobaltu jako katalizatora, jodu albo związku jodu jako pierwszego i halogenu rutenu albo chlorku osmu jako dalszego promotora. Zastrzeżone środki mają prowadzić do zwiększenia selektywności reakcji w odniesieniu do etanolu.

Do tego samego celu dąży się według opisu patentowego RFN DOS nr 26 25 627 za pomocą układu katalizatora, który składa się z kobaltu, halogenu jodu jako promotora i trzeciorzędowej fosfiny, którą można bliżej scharakteryzować przez ogólny wzór 9, w którym R_1 , R_2 i R_3 oznaczają jednowartościowe rodniki organiczne. Reakcję przeprowadza się w węglowodorze jako rozpuszczalniku.

Według wiedzy z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 41 33 966 otrzymuje się etanol z metanolu i gazu syntezowego z zastosowaniem układu katalizatora, składającego się z acetyloacetonianu kobaltu, związku rutenu, związku jodu i organicznego związku pierwiastka grupy Va układu okresowego pierwiastków o ogólnym wzorze 10, w którym E oznacza fosfor, arsen albo antymon, R_1 , R_2 , R_3 oznaczają nasycone

albo nienasycone, prostoańcuchowe albo rozgałęzione rodniki alkilowe o około 1—24 atomach węgla, rodniki aryłowe o około 6—20 atomach węgla, rodniki cykloalkilowe o około 3—6 atomach węgla, n oznacza 1 albo 2 z tym, że gdy $n=1$, E musi oznaczać fosfor.

Pomimo wyżej opisanych środków uzyskana selektywność reakcji nie wystarcza dla zastosowania technicznego. Należy przy tym uwzględnić, że produkty uboczne otrzymuje się nie tylko w dużej ilości, lecz w postaci licznych, różnych pojedynczych związków. Tak obok żądanych alkoholi tworzą się np. metan, etan, propan, różne etery, jak również octan metylu, octan etylu octan propylu, acetal dwumetylowy aldehydu octowego, acetal metyloetylowy aldehydu octowego i acetal dwuetylowy aldehydu octowego. Przy przemysłowym wykorzystaniu procesu potrzebny jest dlatego duży nakład, aby z produktów ubocznych wyizolować osiągalne wartościowe składniki produktu, np. przez uwodornienie, zmydlenie i destylację.

Polepszenie selektywności reakcji przez dodanie rozpuszczalnika do partnerów reakcji powoduje znaczne zmniejszenie przemiany w odniesieniu do objętości reaktora i czasu.

Według znanych sposobów można zatem albo przeprowadzić metanol z zadowalającą selektywnością w wyższe alkohole, jednak wtenczas osiąga się tylko niewielkie przemiany, albo osiąga się wysokie przemiany przy niskiej selektywności.

Powstało dlatego zadanie opracowania sposobu postępowania, który pozwala przeprowadzić metanol w etanol z wysoką selektywnością i wysoką przemianą, jak również zredukować znacznie liczbę produktów ubocznych tak, że mieszaninę reakcyjną można rozdzielić w prosty sposób.

Zadanie to rozwiązano według wynalazku za pomocą sposobu wytwarzania etanolu z metanolem, tlenku węgla i wodoru, pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze 150—250°C, w obecności katalizatora, który zawiera związek kobaltu, związek rutenu, jod albo jodek i organiczny związek fosforu. Polega on na tym, że stosuje się organiczny związek fosforu, który ma dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce, i ma wzór ogólny 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są jednakowe albo różne i oznaczają wodór albo rodniki aryłowe o 6—15 atomach węgla, albo R_1 i R_2 lub R_3 i R_4 oznaczają rodniki metylenowy albo etylenowy, które z atomem fosforu i atomami tlenu tworzą pierścień 5- albo 6-członowy, a oznacza 0 albo 1 i n oznacza liczby 1, 2, 3, 4, 5 albo 6, przy czym reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 20—60 MPa w obecności 5—25% wagowych wody w odniesieniu do metanolu i przy stosunku molowym kobaltu do metanolu wynoszącym 1:20 do 1:10.000, kobaltu do organicznego związku fosforu, który ma dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce, 1:1 do 1:20, kobaltu do jodu 1:0,02 do 1:2 i przy stosunku atomowym kobaltu do rutenu 1:0,0005 do 1:0,5.

Przez organiczne związki fosforu mające dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce rozumie się także związki, które zawierają dwa działające jednocześnie jako donory atomy fosforu.

Przykłady rodników aryłowych stanowią fenyl, toлил, naftyl, ftalil.

Rodniki R_1 i R_4 mogą być połączone przez atomy tlenu z atomem fosforu. To samo odnosi się odpowiednio do znaczenia a dla połączenia obydwóch atomów fosforu przez rodnik alkilowy. Przykłady dla związków odpowiadających opisanym wzorom, które stosuje się w ramach sposobu postępowania według wynalazku, stanowią 1,3-bis-(monofenylofosfino)-propan o wzorze 2, 1,3-bis-(dwufenylofosfino)-propan o wzorze 3, bis-(monofenylofosfino)-metan o wzorze 4, bis-(dwufenylofosfino)-metan o wzorze 5, 1,3-bis-[1,3,2-dioksafosfolanilo-(2)]-propan o wzorze 6, bis-[1,3,2-dioksafosfolanilo-(2)]-metan o wzorze 7, 1,3-bis-(dwufenoksyfosfino)-propan o wzorze 8, korzystnie stosuje się 1,3-bis-(dwufenylofosfino)-propan o wzorze 3, bis-(dwufenylofosfino)-metan o wzorze 5.

Wyżej opisane związki fosforu tworzą ze związkami kobaltu i rutenu w warunkach reakcji związki kompleksowe, które oprócz tego mogą zawierać tlenek węgla i wodór. Te związki stanowią składnik czynnego układu katalizatora.

Kobalt dodaje się do mieszaniny reakcyjnej na ogół w postaci soli takiej, jak 2-etyloheksanokarboksylan kobaltu, acetyloacetonian kobaltu, halogenek kobaltu, azotan, kobaltu, jako tlenek albo wodorotlenek. Szczególnie dobry okazał się węglan kobaltu. Możliwe jest jednak również stosowanie kobaltu metalicznego w postaci mialko rozdrobionej.

Decydujące jest to, że kobalt lub związek kobaltu reaguje z tlenkiem węgla i wodorem z utworzeniem karbonylku albo hydrokarbonylku kobaltu.

Dalszy składnik układu katalizatora według nowego sposobu stanowi ruten, który dodaje się do mieszaniny reakcyjnej jako związek, który w warunkach reakcji przekształca się w kompleksy karbonyłowe, np. halogenek rutenu, 2-etyloheksanokarboksylan rutenu, acetyloacetonian rutenu, $(NH_4)_4[Ru_2OCl_{10}]$, korzystnie jako chlorek $RuCl_3$.

Wreszcie układ katalizatora zawiera jeszcze jod w postaci molekularnej albo jonowej. Jako sole jodu można stosować sole metali alkalicznych, a szczególnie korzystnie — jodek kobaltu.

Stosowany w sposobie według wynalazku układ katalizatora można doprowadzić do mieszaniny reakcyjnej w postaci jego poszczególnych składników. Wstępne formowanie związków kompleksowych metali, które są składnikami układu katalizatora, nie jest potrzebne. Układ katalizatora można stosować powtórnie.

Tworzące karbonylki katalizatory lub składniki katalizatora można przeprowadzić w zawiesinę lub rozpuścić w wysokowrzącym rozpuszczalniku takim, jak eter dwuetylenoglikolowy (diglym), eter czteroetylenoglikolowy (tetraglym), neopentylglikol (2,2-dwumetylo-1,3-propandiol), glikol etylenowy albo 2-etyloheksanol. Szczególnie przydatne jako rozpuszczalniki lub środki zawieszinowe są wrzące wyżej niż etanol lub n-propanol organiczne produkty uboczne reakcji.

Użyty jako substancja wyjściowa metanol może być stosowany w postaci produktu wytworzonego w urządzeniach technicznych z zawartością 4–6% wody. Dodatkowe oczyszczanie nie jest potrzebne.

Stosowana pierwotnie mieszanina reakcyjna zawiera 5–25% wagowych wody, w odniesieniu do metanolu. Przez dodanie wody powoduje się zwiększenie przemiany. Wyższe ilości wody wpływają na przemianę tylko nieznacznie, mniejsze ilości nie powodują żadnych albo tylko nieznaczne wzrosty przemiany. Celowo doprowadza się do reaktora wodę razem z metanolem.

Stosunek molowy kobaltu do metanolu wynosi 1:20 do 1:10 000, w szczególności 1:30 do 1:2000. Kobalt i organiczny związek fosforu, który ma dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce, stosuje się w stosunku molowym 1:1 do 1:20, korzystnie 1:1 do 1:5.

Stosunek atomowy kobaltu do rutenu wynosi 1:0,0005 do 1:0,5, korzystnie 1:0,05 do 1:0,1.

Kobalt i jod stosuje się w stosunku molowym 1:0,02 do 1:2, w szczególności 1:0,1 do 1:1.

Mieszanina tlenku węgla i wodoru nie powinna zawierać zanieczyszczeń wpływających na aktywność układu katalizatora takich, jak siarka. Dwutlenek węgla i/albo azot do 5% objętościowych w odniesieniu do ogólnej ilości mieszaniny nie przeszkadzają.

Nowy proces można przeprowadzić zarówno w sposób nieciągły, jak również w sposób ciągły. Na ogół przeprowadza się reakcję metanolu, monotlenku węgla i wodoru w temperaturze 150–250°C, w szczególności 160–230°C. Ciśnienie utrzymuje się na wartości 20–60 MPa, korzystnie 45–60 MPa. Stosunek molowy wodoru do monotlenku węgla w gazie syntezowym wynosi 1:1 do 10:1. Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. W autoklawie stalowym o pojemności 1 l, zaopatrzonym w mieszkadło posuwisto-zwrotne, pomiar temperatury, króciec do pobierania próbek i zbiornik gazu, który służy do przechwytywania składników gazowych, umieszcza się 6,25 mola (200 g) metanolu, 1,1 mola (19,80 g) wody, 17 mmoli (2,02 g CoCO_3) Co, 6,7 mmoli (1,00 g NaJ) jodku, 22,1 mmoli (9,11 g) 1,3-bis-(dwufenylofosfino)-propanu i 1 mmol (0,26 g $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Ru. Następnie za pomocą gazu syntezowego ($\text{CO}:\text{H}_2=1:3$) ustala się ciśnienie 55 MPa, ogrzewa do temperatury 185°C i kontynuuje reakcję w ciągu 6 godzin przy dotłaczaniu gazu syntezowego.

Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej i rozprężeniu do zbiornika gazu pobiera się próbkę średnią, której skład oznaczony metodą chromatografii gazowej jest podany w tabeli 1.

Przykład II. W autoklawie stalowym apa-

raty według przykładu I umieszcza się 4,5 moli (144 g) metanolu, 0,8 mola (14,40 g) wody, 134 mmoli (15,95 g CoCO_3) Co, 53 mmoli (7,95 g NaJ) jodku, 146 mmoli (60,15 g) 1,3-bis-(dwufenylofosfino)-propanu i 7,90 mmoli (3,15 g Ru-III-acetyloacetonienu) Ru. Następnie za pomocą gazu syntezowego ($\text{CO}:\text{H}_2=1:3$) ustala się ciśnienie 28 MPa, ogrzewa do temperatury 185°C i kontynuuje reakcję w ciągu 3 godzin przy dotłaczaniu gazu syntezowego.

Pobieranie próbek przeprowadza się, jak podano w przykładzie I, skład badanej próbki, oznaczony metodą chromatografii gazowej, podano w tabeli 1.

Przykład III. Otrzymaną w przykładzie II mieszaninę reakcyjną uwalnia się destylacyjnie od wszystkich składników lotnych i suchą pozostałość stosuje się ponownie w reakcji, jak podano w przykładzie II, zamiast układu katalizatora z 4,5 mola (144,0 g) metanolu i 0,8 mola (14,4 g) wody. Następnie za pomocą gazu syntezowego ($\text{CO}:\text{H}_2=1:3$) ustala się ciśnienie 55 MPa, ogrzewa do temperatury 185°C i kontynuuje reakcję w ciągu 3 godzin przy dotłaczaniu gazu syntezowego.

Pobieranie próbki przeprowadza się jak podano w przykładzie I, skład badanej próbki, oznaczony metodą chromatografii gazowej, podany jest w tabeli 1.

Przykład IV. Utrzymuje się takie same warunki jak podano w przykładzie I, jednakże zamiast 1,3-bis-(dwufenylofosfino)-propanu stosuje się 22,1 mmoli (8,49 g) bis-(dwufenylofosfino)-metanu. Reakcję przeprowadza się w sposób podany w przykładzie I.

Przykład V. Otrzymaną w przykładzie IV mieszaninę reakcyjną uwalnia się przez destylację od wszystkich składników lotnych i suchą pozostałość stosuje się ponownie w reakcji, jak podano w przykładzie IV z 6,25 moli (200,0 g) metanolu i 1,1 mola (19,80 g) wody. Utrzymuje się takie same warunki, jak podano w przykładzie I.

Przykład VI. W autoklawie stalowym aparatury według przykładu I umieszcza się 9,375 moli (300 g) metanolu, 1,667 mola (30,0 g) wody, 25,50 mmoli (3,03 g CoCO_3) Co, 10 mmoli (1,50 g NaJ) jodku, 1,50 mmola (0,60 g Ru-III-acetyloacetonienu) Ru i 28,10 mmoli (7,30 g) 1,3-bis-(monofenylofosfino)-propanu i poddaje dalszej obróbce jak podano w przykładzie I.

Przykład VII. Utrzymuje się takie same warunki jak podano w przykładzie VI, jednakże zamiast 1,3-bis-(monofenylofosfino)-propanu stosuje się 28,10 mmoli (6,30 g) 1,3-bis-[1,3,2-dioksafosfolanilo-(2)]-propanu. Reakcję przeprowadza się w sposób podany w przykładzie I.

Wyniki przedstawiono w tabeli 1 i 2.

Tabela 1

Analiza GLC (% wagowe)

Składniki	Przykłady						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Alkany	3,3	2,6	6,4	3,1	—	2,5	2,2
etery	3,6	0,8	2,3	2,6	0,8	2,1	2,9
estry	1,7	0,5	2,2	1,2	0,8	1,3	1,5
acetale	—	—	—	1,5	1,2	0,3	0,6
metanol	47,7	59,5	27,7	56,0	70,7	64,0	57,6
etanol	40,7	29,6	53,5	31,2	24,3	27,6	32,3
n-propanol	2,3	5,6	5,3	1,6	0,8	0,9	1,3
wyższe alkohole	0,7	0,3	0,7	1,9	0,5	0,6	1,1
pogon	ślad	1,1	1,9	0,9	0,9	0,7	0,5

Tabela 2

	Przykłady						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Przemiana w odniesieniu do metanolu (w %)	52,3	40,5	72,3	44,0	29,3	36,0	42,4
Selektywność w odniesieniu do etanolu (w %)	78,0	73,1	73,9	71,0	83,8	77,0	76,0
Selektywność w odniesieniu do propanolu (w %)	4,0	13,8	7,4	8,0	2,8	3,0	3,0

Zastrzeżenia patentowe

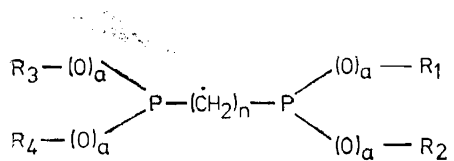
1. Sposób wytwarzania etanolu z metanolu, tlenku węgla i wodoru, pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, wynoszącej 150—250°C, w obecności katalizatora, który zawiera związek kobaltu, związek rutenu, jod albo jodek i organiczny związek fosforu, **znamienny tym**, że stosuje się organiczny związek fosforu, który ma dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce i ma wzór ogólny I, w którym R₁, R₂, R₃ i R₄ są jednakowe albo różne i oznaczają wodór albo rodniki aryłowe o 6—15 atomach węgla, albo R₁ i R₂ lub R₃ i R₄ oznaczają rodniki metylenowy albo etylenowy, które z atomem fosforu i atomami tlenu tworzą pierścień 5- albo 6-członowy, a oznacza 0 albo 1 i n oznacza liczby 1, 2, 3, 4, 5 albo 6, przy czym reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 20—60 MPa w obecności 5—25% wago-

⁴⁰ wych wody w odniesieniu do metanolu i przy stosunku molowym kobaltu do metanolu wynoszącym 1:20 do 1:10 000, kobaltu do organicznego związku fosforu, który ma dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce, 1:1 do 1:20, kobaltu do jodu 1:0,02 do 1:2 oraz przy stosunku atomowym kobaltu do rutenu 1:0,0005 do 1:0,5.

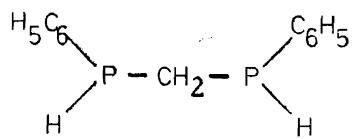
⁴⁵ 2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku molowym kobaltu do metanolu wynoszącym 1:30 do 1:2000 i przy stosunku molowym kobaltu do organicznego związku fosforu, który ma dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce, wynoszącym 1:1 do 1:5.

⁵⁰ 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku atomowym kobaltu do rutenu wynoszącym 1:0,05 do 1:0,1.

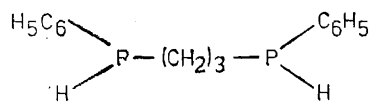
⁵⁵ 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku molowym kobaltu do jodu wynoszącym 1:0,1 do 1:1.



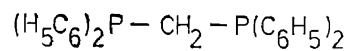
WZÓR 1



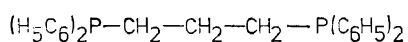
WZÓR 4



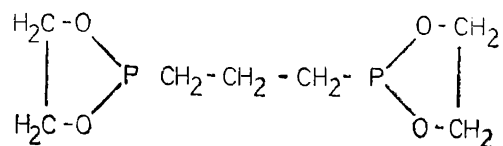
WZÓR 2



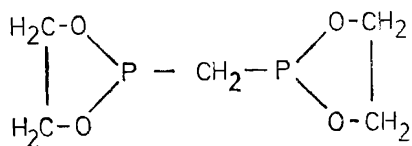
WZÓR 5



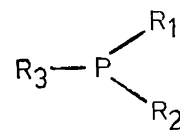
WZÓR 3



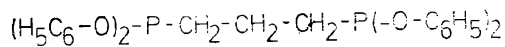
WZÓR 6



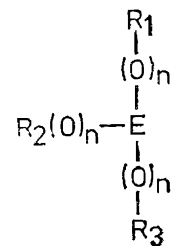
WZÓR 7



WZÓR 9



WZÓR 8



WZÓR 10