



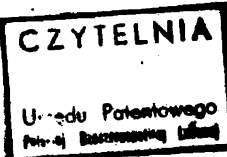
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.09.77 (P. 201093)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.05.79

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1981



Int. Cl.² C07C 1/20

Twórcy wynalazku: Leon Wiesław Zatorski, Stanisław Krzyżanowski,
Hanna Hoser

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii
Nauk, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania węglowodorów olefinowych i/lub parafinowych i/lub aromatycznych bezpośrednio z alkoholi i/lub eterów alifatycznych w obecności katalizatora zeolitowego.

Znany sposób przetwarzania alkoholi, eterów, halogenków, merkaptanów, siarczków i amin w węglowodory podany jest w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3894106. Ten znany proces prowadzi się wobec katalizatora zeolitowego, o nieznannej strukturze, określonego natomiast typu ZSM o wysokim module, tj. stosunku tlenu krzemu do tlenu glinu wynoszącym co najmniej 12. Przemiana zachodzi przy znacznie podwyższonej temperaturze około 260 do 540°C i zwiększonym ciśnieniu do około 210 at. w obecności wodoru lub bez wodoru. W wyniku tego znanego procesu otrzymuje się mieszaninę węglowodorów olefinowych, parafinowych i aromatycznych, przy czym skład tej mieszaniny zależy od stosowanego katalizatora, jego aktywności i warunków reakcji a zwłaszcza temperatury.

W innych opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr nr 3960978, 3928483 i 3894107 dotyczących przemiany alkoholi i/lub eterów w węglowodory z przewagą węglowodorów parafinowych bądź olefinowych stosuje się tego samego typu katalizator zeolitowy ZSM o module co najmniej 12, który może posiadać wprowadzone kationy takich metali jak Zn, Ni, Pt, Pd, Re i Cr. Kationy te wprowadza się na drodze wymiany jo-

2

nowej z solami wymienionych pierwiastków w fazie ciekłej lub stałej. Katalizatorem nadającym się do tego znanego procesu może być zeolit syntetyczny lub naturalny albo sam albo zmieszany z lepiszczem, które ułatwia formowanie katalizatora i nadawanie mu odpowiednich właściwości mechanicznych.

Według znanych amerykańskich rozwiązań stosowane zeolitowe katalizatory posiadają stosunek tlenu krzemu do tlenu glinu co najmniej 12 a nawet 30 i więcej. Tak wysoki moduł zapewnia właściwości hydrofobowe katalizatora, co ze względu na duże ilości powstającej w tym procesie wody, gwarantuje długotrwałą pracę katalizatora. Jednak otrzymanie zeolitów o tak dużym module jest skomplikowane a zwłaszcza narażone na trudności wprowadzenia odpowiednich kationów metali.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że zeolity typu morдениту, чабазыту, offretytu, clinoptilolitu, fojazytu i erionitu o niskim stosunku krzemu do glinu nie przekraczającym 6 nadają się także do procesu przemiany alkoholi i/lub eterów alifatycznych w węglowodory, przy czym warunki tej przemiany są energetycznie korzystniejsze niż w stosowanych dotychczas sposobach, bowiem można operować niższymi temperaturami i ciśnieniem.

Według wynalazku jako katalizator w sposobie wytwarzania węglowodorów olefinowych i/lub parafinowych i/lub aromatycznych bezpośrednio z alkoholi i/lub eterów alifatycznych stosuje się zeolit

naturalny lub syntetyczny lub kompozycję takich zeolitów typu mordenitu, chabazytu, offretytu, clinoptilolitu, fozajytu i erionitu z kationami potasowców, wapniowców, glinowców (Al, In) jak też metali przejściowych (Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Ti, Mo, W, Pt, Pd, Rh, Re) i/lub pierwiastków ziem rzadkich, a proces prowadzi się w granicach temperatur 120—600°C pod ciśnieniem 0,1—100 at z dodatkiem lub bez wodoru.

W zależności od stosowanego katalizatora, jego aktywności oraz warunków reakcji, otrzymuje się sposobem według wynalazku jako główny produkt bądź olefiny C₂—C₆ stanowiące cenny surowiec do polimeryzacji, bądź rozgałęzione parafiny o właściwościach wysokooktanowych benzyn.

Niżej podane przykłady bliżej ilustrują sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Stosowano katalizator zeolitowy typu CeCaNaY-dealuminowany, o stosunku molowym Si/Al=3,64 i procencie wymiany sodu na cer wynoszącym 61%, bez lepiszcza, o ziarnach 1—2 mm średnicy, w reaktorze przepływowym. Surowcem był alkohol metylowy, czysty, którego pary dozowano do reaktora w strumieniu azotu lub argonu. Produkty analizowano metodą chromatografii gazowej. Temperatura reakcji — 450°C, ciśnienie 1 at. Obciążenie katalizatora wynosiło 0,2 g alkoholu metylowego/g katalizatora, godz. Konwersja wynosiła 100%. Selektywność reakcji: eter dwumetylowy — 20%, parafiny C₁—C₄ — 50%, olefiny C₂—C₄ — 48%.

Przykłady II—VI. Stosowano katalizator typu fozajytu syntetycznego NiKY o stosunku molowym Si/Al=2,7; procencie wymiany kationów sodu na niklu odpowiednio 14,2% (II), 28% (III, IV, V), 66,7% (VI); o średnicy ziaren 1—2 mm; z dodatkiem 20% tlenku glinu. Reakcję prowadzono w reaktorze przepływowym. Sposób dozowania alkoholu metylowego był taki sam jak podano w przykładzie I. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy I.

Tablica I

Przykład nr	II	III	IV	V	VI
Katalizator (% wym. Ni)	14,2	28	28	28	66,7
Temperatura (°C)	400	350	370	400	400
Ciśnienie (at)	1	1	1	1	1
Obciążenie katalizatora (g alk. metylowego/g kat., godz.)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Konwersja (%)	92	100	100	100	100
Selektywność (%): Eter dwumetylowy	5	0,0	1	0,0	0,0
Parafiny C ₁ —C ₅	15	30	25	15	50
Olefiny C ₂ —C ₅	80	70	74	85	50

Przykłady VII—IX. Stosowano jako katalizator naturalny chabazyt o stosunku molowym Si/Al=2,5 rozdrobiony do ziaren o średnicy od 1—3 mm. Metodyka prowadzenia procesu taka jak w przykładach I—VI. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy II.

Tablica II

Przykład nr	VII	VIII	IX
Temperatura (°C)	375	400	430
Ciśnienie (at)	1	1	1
Obciążenie katalizatora (g alk. metylowego/g kat., godz.)	0,25	0,3	0,5
Konwersja (%)	80	98	100
Selektywność (%): Eter dwumetylowy	50	7	20
Parafiny C ₁ —C ₅	10	8	15
Olefiny C ₂ —C ₅	35	82	61
Aromatyczne węglowodory C ₆ —C ₁₀	5	3	4

Przykład X. Stosowano jako katalizator mordenit syntetyczny (typ Zeosorb V100P produkcji VEB Leuna-Werke, NRD) o stosunku Si/Al=5,5, w którym wymieniono 25% kationów sodu na kationy tytanu. Metodyka prowadzenia procesu była taka jak w przykładach I—IX z tym, że jako gaz nośny stosowano wodór. Temperatura reakcji wynosiła 400°C, ciśnienie 1,5 at. obciążenie katalizatora 0,5 g alkoholu metylowego/g katalizatora, godz. Konwersja wynosiła 100%. Selektywność reakcji: eter dwumetylowy — 0,0%, parafiny C₁—C₄ — 88%, olefiny C₂—C₄ — 12%.

Przykład XI. Zastosowano do procesu eter dwumetylowy zamiast alkoholu metylowego. Jako katalizator stosowano naturalny clinoptilolit (Węgry) o stosunku Si/Al=5,1, w którym kationy sodu wymieniono na kationy potasu i żelaza. Metodyka prowadzenia procesu była taka jak w przykładach I—IX. Temperatura reakcji wynosiła 280°C, ciśnienie 1,8 at, obciążenie katalizatora — 1 litr eteru dwumetylowego/kg katalizatora, godz. Konwersja wynosiła 95%. Selektywność reakcji: parafiny C₁—C₈ — 68%, olefiny C₂—C₅ — 14%, węglowodory aromatyczne — 18%.

Przykład XII. Zastosowano układ dwóch reaktorów przepływowych pracujących jeden za drugim (szeregowo). Produkty reakcji wychodzące z reaktora I po schłodzeniu do temperatury około 100°C i sprężeniu wprowadzano bezpośrednio do reaktora II. Wyniki otrzymane przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

	Reaktor 1	Reaktor 2
Katalizator	InKY + +0,05%Pt	CrCaMordenit
Stosunek Si/Al	2,65	5,5
Temperatura (°C)	375	150
Ciśnienie (at)	1	5
Obciążenie katalizatora (g alk. metylowego/g kat., godz.)	2	0,5
Konwersja (%)	100	100
Selektywność (%): Eter dwumetylowy	ślady	ślady
Parafiny C ₁ —C ₈	6	7
Izoparafiny C ₄ —C ₈	57	76
Olefiny C ₂ —C ₄	ślady	6
Węglowodory aromatyczne	37	21

Przykłady XIII—XVI. Stosowano jako katalizator erionit o stosunku molowym Si/Al=3 rozdrobiony do ziaren o średnicy od 1—2 mm, który traktowano 1n kwasem azotowym w celu usunięcia nadmiaru żelaza oraz częściowej wymiany kationów sodu i wapnia na protony. Zastosowano prze-

pływowy reaktor ciśnieniowy. Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Przykład nr	XIII	XIV	XV	XVI
Temperatura (°C)	350	400	350	400
Ciśnienie (at)	20	20	20	20
Reagenty	Eta- nol	Eta- nol	Eter ety- lowy	Eter ety- lowy
Obciążenie katalizato- ra (g reagenta/g kat., godz.)	0,20	0,20	0,20	0,20
Konwersja (%)	100	100	95	99
Selektywność (%): Olefiny C ₂ —C ₄	84	74	76	73
Parafiny C ₁ —C ₅	5	9	6	8
Izoparafiny C ₄ —C ₅	7	10	9	11
Aromaty C ₆ —C ₁₀	8	7	9	8

Przykład XVII. Stosowano offretyt syntetyczny, który aktywowano wstępnie przez wyprażanie w tlenie w temperaturze 500°C. Tak otrzymany katalizator zastosowano do reakcji z metanolem. Reakcję prowadzono w temperaturze 500°C pod ciśnieniem normalnym, stosując obciążenie katalizatora 0,65 g alk. metylowego/g kat., godz. Konwersja wynosiła 99%. Selektywność (%): Olefiny C₂—C₄ — 51%; Parafiny C₁—C₅ — 28%. Izoparafiny C₄—C₅ — 19%. Węglowodory aromatyczne C₆—C₁₀ — 2%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania węglowodorów olefinowych i/lub parafinowych i/lub aromatycznych bezpośrednio z alkoholi i/lub eterów alifatycznych w obecności katalizatora zeolitowego, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zeolit naturalny lub syntetyczny bądź kompozycję takich zeolitów o stosunku krzemu do glinu nie przekraczającym 6 typu mordenitu, chabazytu, offretytu, clinoptilolitu, fojazytu i erionitu z wprowadzonymi kationami wapniowców, glinowców oraz metali przejściowych (Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Ti, Mo, W, Pt, Pd, Rh, Re) i/lub pierwiastków ziem rzadkich, a proces prowadzi się w temperaturze 120—600°C przy ciśnieniu 0,1—100 at z dodatkiem lub bez wodoru.