

Warszawa, 25 września 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



CU7c 29/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21896.

Kl. 12 o, 5/02.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania alkoholi wyższych z alkoholu etylowego.

Zgłoszono 3 lipca 1931 r.

Udzielono 19 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 26 lipca 1930 r. (Wielka Brytania).

Przy przeprowadzaniu par alkoholu nad rozmaitemi ciałami kontaktowymi w wyższych temperaturach otrzymuje się, jak wiadomo, różne produkty kondensacji, jak estry, np. octan etylowy, ketony, np. aceton, lub alkohole wyższe, np. alkohol butylowy. Jednocześnie powstają jednak niepożądane produkty uboczne, np. z rozszczepienia alkoholu etylowego powstają gazy, jak tlenek węgla, wodór, metan.

Obecnie stwierdzono, że reakcję tę można znacznie ulepszyć zarówno pod względem wydajności i jednorodności uzyskiwanego produktu, jak również uniknięcia niepożądanych reakcji ubocznych. Według wynalazku przepuszcza się alkohol nad materiałem kontaktowym razem z wodorem.

Wzrasta przytem wydajność produktów kondensacji, chociaż należałoby raczej oczekiwać, że wodór, zmniejszając ilość powstającego aldehydu, powinien osłabić zjawisko kondensacji. Chemiczne oddziaływanie wodoru potwierdza w tym przypadku okoliczność, że zmniejszenie jego ilości znacznie poniżej stosunku molekularnego powoduje zmniejszenie jego działania, a zastosowanie zamiast wodoru azotu nie wywołuje prawie zupełnie skuteczniejszych zmian. Zastosowanie wodoru powoduje zmniejszenie ilości powstającego aldehydu octowego i aldehydów wyższych, np. aldehydu masłowego, w takim stopniu, że nieprzemieniony alkohol można wraz z produktami kondensacji skierowywać ponow-

nie do procesu bez żadnej szkody pod względem przebiegu reakcji.

Przy prowadzeniu pracy korzystnie jest stosować masę kontaktową, utworzoną w zasadzie z magnezji, aktywowanej niewielkimi ilościami czynnych katalitycznie metali lub tlenków metali. Jako odpowiednie dodatki nadają się do tego celu różne tlenki, np. tlenek ołowiu, tlenek toru, tlenek srebra, tlenek uranu, tlenek kadmu, tlenek cyny, tlenek chromu, tlenek manganu, tlenek cynku, tlenek żelaza, tlenek niklu, tlenek kobaltu i tlenek miedzi. Można również stosować dodatki, składające się z dwóch lub kilku wymienionych metali. Szczególnie cenne są dodatki, zawierające miedź, np. tlenek srebra + tlenek miedzi, tlenek manganu + tlenek miedzi, tlenek chromu + tlenek miedzi, tlenek żelaza + tlenek miedzi. Można również z pożytkiem stosować sam tlenek miedzi, który w temperaturach $260^{\circ} - 300^{\circ}$ daje bardzo dobre wydajności. Dodatki w rodzaju wymienionych powyżej tlenków chromu i manganu wraz z tlenkiem miedzi obniżają temperaturę reakcji do $220^{\circ} - 240^{\circ}$.

Znane jest stosowanie do wytwarzania butanolu katalizatorów złożonych, których większą część stanowi tlenek magnezu i które obok niego zawierają metale ciężkie lub tlenki tych metali, np. tlenek miedzi, w ilości co najmniej 10%, najkorzystniej zaś 20 - 40%. W myśl wynalazku niniejszego ilość katalitycznie czynnych dodatków, np. tlenku miedzi, winna być mniejsza od 10%.

Wszystkie te dodatki działają niewątpliwie jako aktywatory magnezji, która bez tych dodatków powoduje w 250° zupełnie wyraźne powstawanie butanolu i wyższych alkoholi bez jednoczesnego otrzymywania znacznie większych ilości innych związków lub niepożądanych produktów ubocznych, przy czym jednak przemianie ulega tylko kilka procentów alkoholu, przepuszczanego nad masą kontaktową.

Stosowanie małych ilości tego rodzaju

dodatków posiada i pod tym względem zasadnicze znaczenie przy przeprowadzaniu reakcji, że dodawanie większych ilości sprzyja wydawniejszemu powstawaniu produktów ubocznych z alkoholi wyższych. Tak np. katalizator, zawierający magnezję i tlenek niklu w stosunku molekularnym, powoduje przemianę 9% przepuszczanego ponad nim alkoholu etylowego w butanol, a 17% — w metan i tlenek węgla, podczas gdy katalizator, zawierający 99% MgO i 1% NiO , przetwarza 20% przepuszczanego nad nim etanolu w butanol, a 10% — w produkty gazowe. Masa kontaktowa, zawierająca tlenek magnezu i tlenek miedzi w stosunku molekularnym, przetwarza 4% przepuszczanego nad nią alkoholu w butanol. Przy stosunku MgO do CuO 99 : 1 ulega przemianie na butanol 21%, przy czym ilość gazowych produktów ubocznych jest znacznie niższa od 1%. Podczas gdy masy kontaktowe z niewielkim dodatkiem tlenków metali dają oprócz aldehydów niewielkie ilości normalnego alkoholu butylowego i alkohol heksylowy, to przy stosowaniu mas kontaktowych z dodatkiem tlenków w stosunku molekularnym otrzymuje się przeważnie aldehyd octowy obok znacznie mniejszej ilości alkoholu butylowego i minimalnych ilości alkoholu heksylowego. Jednocześnie masy kontaktowe o takim składzie powodują otrzymywanie estrów, np. octanu etylowego.

Wykryto następnie, że masy kontaktowe można utrzymać dłużej w stanie czynnym zapomocą materiałów dodatkowych, które nie posiadają właściwego działania katalitycznego. Naprzykład masa, składająca się z tlenku magnezu i 1,5% tlenku miedzi, daje w ciągu pierwszych 6 godzin wydajność alkoholu butylowego około 20% obok paru procentów alkoholi wyższych w stosunku do ilości użytego alkoholu etylowego; przy dalszym prowadzeniu badania wydajność ta spada do $8\frac{1}{2}\%$ butanolu i $5\frac{1}{2}\%$ oleju. Skoro natomiast katalizator zawiera na po-

czątku tlenek glinu w postaci handlowego wodorotlenku glinu, zastępujący 9% tlenku magnezu, wówczas początkowa wydajność ogólna 23% butanolu i alkoholi wyższych utrzymuje się w ciągu wielu dni. Jedyną różnicę w porównaniu z masą kontaktową bez tego dodatku utrwalającego stanowi nieco większy stosunek alkoholi wyższych do butanolu.

Przykład I. Nad katalizatorem, składającym się z 89 części tlenku magnezu, 9 części tlenku glinu i 2,15 części tlenku miedzi, otrzymanym przez dokładne zmieszanie tlenków handlowych, przeprowadza się w temperaturze 260° mieszaninę alkoholu etylowego i wodoru w stosunku molowym 1 : 1,5. Otrzymuje się 44% molowych alkoholu nieprzemienionego, podczas gdy 12% molowych przetwarza się w aldehyd, 8% molowych — w oleje (alkohol heksylowy lub podobny) i 15% molowych przetwarza się w butanol (wartości przeciętne próby, trwającej 160 godz.).

Przykład II. Skoro zamiast katalizatora z dodatkiem utrwalającym zastosować katalizator, składający się z dwóch tylko składników, np. 98 części tlenku magnezu i 1,5 części tlenku miedzi, to wydajność w ciągu pierwszych 6 godzin roboczych wynosi około 20% butanolu i 3,3% olejów. Jednakże ta wydajność zmniejsza się bardzo szybko i już po 48 godzinach roboczych otrzymuje się przeciętnie zaledwie 8,6% butanolu, a 5,6% olejów, podczas gdy katalizatory typu, opisanego w przykładzie I, nie tracą swej aktywności w tym samym czasie.

Prócz tego takie materiały, jak tlenek glinu, posiadają korzystny wpływ na mechaniczne zalety katalizatora. Katalizator można wytworzyć również przez zmieszanie np. magnezji z tlenkiem miedzi i dodanie wodorotlenku glinu i takiej ilości wody, by powstała pasta, dająca się dobrze ugniatać, którą się suszy następnie na płytach. Otrzymane przez rozdrobienie kawałki, np. wielkości grochu, posiadają znaczną wytrzy-

małość, która nie ulega zmianie nawet po dłuższym użyciu.

Tlenek glinu można również zastąpić innymi, działającymi podobnie dodatkami, jak np. żelem kwasu cynowego. Można też stosować do tego celu żel krzemowy, przyczem można nie stosować wodorotlenku w stanie jeszcze ciastowatym. Bardzo dobre wyniki otrzymuje się, stosując zwykły handlowy ziarnisty żel krzemowy, który po umiarkowanym zmieleniu wprowadza się w ilości 8 + 10% do masy kontaktowej podczas wytwarzania mieszaniny.

Podobne działanie posiadają również zupełnie odmienne materiały. Można np. dodawać z równie dobrym skutkiem 12% ubożego w popiół mialko sproszkowanego węgla drzewnego, zapomocą którego uzyskuje się ten sam okres pracy i ten sam okres aktywności masy kontaktowej. Ponieważ stosowane masy kontaktowe należy, podobnie do wszystkich tego rodzaju mas, używanych przy prowadzeniu reakcji organicznych, poddawać od czasu do czasu oczyszczaniu przez traktowanie gazami utleniającymi i parą wodną w temperaturach np. 300° + 500°, wszystkie przeto zawarte w nich substancje węglowe znikają całkowicie. Pomimo to masy kontaktowe zachowują wymienione powyżej właściwości, to jest właściwość polepszania przebiegu reakcji, trwałość i wytrzymałość. Z tego wynika, że wymienione materiały służą do utrwalań początkowej korzystnej przy reakcji wielkiej powierzchni stykowej w ciągu długiego czasu pomimo przejściowego stosowania temperatur do 500°, np. przy oczyszczaniu masy kontaktowej.

Świeżo zmieszane masy kontaktowe podaje się korzystnie przed pierwszym użyciem krótkiemu traktowaniu wilgotnymi gazami, zawierającymi tlen, dzięki czemu zaczynają one działać odrazu z pełną skutecznością.

Przykład III. Nad masą kontaktową, składającą się z 89 części tlenku magnezu,

9 części tlenku glinu, 1,5 części tlenku miedzi i 0,7 części tlenku srebra, przepuszcza się podobnie do przykładu I w temperaturze 260° mieszaninę alkoholu etylowego i wodoru. Otrzymuje się w tym przypadku również 40% alkoholu nieprzemienionego, 15% zaś użytej ilości przetwarza się w aldehyd octowy, 8% — w oleje i 16% — w alkohol butylowy.

Przykład IV. Jeżeli w katalizatorze, opisanym w przykładzie III, zastąpić tlenek srebra tlenkiem chromu, otrzymuje się w 220° 48% alkoholu niezmienionego, 16% zaś alkoholu ulega przemianie w aldehyd octowy, 11% — w oleje i 11% — w butanol. Ilość otrzymanego alkoholu heksylowego jest równa przeto ilości alkoholu butylowego.

Z przykładów powyższych wynika, że zawsze powstają ograniczone ilości aldehydu octowego. Prócz tego otrzymuje się bardzo małą ilość aldehydów wyższych, np. aldehyd masłowy i ewentualnie krotonowy. Wszystkie aldehydy oddziela się razem przez destylację lub w podobny sposób od butanolu i pozostałych alkoholi wyższych i skierowuje ponownie do procesu. Ponieważ z powodu obecności wodoru i stosowania bardzo małych ilości metali i tlenków metali, jako pobudzaczy, powstawanie aldehydu jest w znacznym stopniu ograniczone, do procesu powraca mieszanina aldehydu z alkoholem w stosunku np. 1 : 6 — 10.

Aldehyd zostaje użyty ponownie, unika się przytem większych strat, powodowanych jego rozpadem na tlenek węgla i metan. Przeprowadzanie reakcji we wskazanych tu warunkach umożliwia również przetwarzanie alkoholu etylowego oraz aldehydu octowego, użytych w stosunku molekularnym, z wydajnością zadowalającą na alkohole wyższe. Jednakże wydajność procesu pogarsza się w miarę wzrostu ilości aldehydu octowego w mieszaninie wyjściowej. Z tego powodu korzystne przeprowadzenie sposobu wymaga stosowania aldehy-

du octowego tylko w ograniczonych ilościach w obecności nieprzemienionego alkoholu etylowego.

Produkt reakcji, przeprowadzonej w opisanych warunkach, nie zawiera zupełnie lub zawiera zaledwie ułamek procentu estrów. Z wymienionych produktów reakcji nie można było wogóle wydzielić acetonu lub podobnych ketonów. Obecność tych związków można było wykryć dopiero za pomocą czułych odczynników, zwłaszcza w przypadkach, gdy temperatura reakcji przekraczała 300°.

W odróżnieniu od innych sposobów sposób niniejszy nie wymaga stosowania wysokich ciśnień. Ciśnienie nie wpływa istotnie na przebieg reakcji, jak to zresztą można wnioskować z równania reakcji. Stosowanie wyższego ciśnienia pozwala jedynie na zwiększenie ilości przerabianego surowca na litr przestrzeni kontaktowej.

Produkty reakcji zawierają, w zależności od składu katalizatora i temperatury reakcji, 50 — 85% alkoholu butylowego, wyłącznie normalnego. Pomiędzy alkoholami wyższymi przeważa alkohol heksylowy, przeważnie normalny. Prócz tego stwierdza się obecność alkoholu heksylowego o temperaturze wrzenia niższej o mniej więcej 5° oraz obecność normalnego alkoholu oktylowego. Produkt zawiera również wyższe alkohole krystaliczne w niewielkich ilościach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania alkoholi wyższych przez przepuszczanie par alkoholu etylowego nad masą kontaktową, utworzoną zasadniczo z tlenku magnezu i zawierającą niewielkie ilości jednego lub kilku działających katalitycznie tlenków metali lub metali, znamienny tem, że pary alkoholu etylowego rozcieńcza się uprzednio wodorem w stosunku mniej więcej molekularnym, poczem przepuszcza nad masą kon-

taktową, ogrzaną do temperatury $200^{\circ} \div 350^{\circ}\text{C}$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tem, że stosuje się ilość katalitycznie
czynnych dodatków, wynoszącą mniej niż
10% ilości substancji kontaktowej.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, zna-
mienny tem, że jako materiał wyjściowy
stosuje się alkohol etylowy, zmieszany z al-
dehydem, np. aldehydem octowym, masło-

wym lub krotonowym, np. alkohol nieprze-
tworzony, uchodzący z aparatury po od-
dzieleniu wyższych alkoholi.

Deutsche Gold-
und Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.