



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.08.74 (P. 173 366)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

MKP C07c 29/04

Int. Cl.² C07C 29/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Institut Organicheskoi Khimii imieni N. D. Zie-
linskogo Akademii Nauk SSSR, Moskwa (Zwią-
zek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania alkoholi alifatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholi alifatycznych o 2—5 atomach węgla.

Wymienione alkohole mają zastosowanie w przemyśle chemicznym, na przykład jako rozpuszczalniki, ekstrahenty, półprodukty do wyrobu barwników, kauczków, elastomerów.

Znany jest szereg sposobów otrzymywania alkoholi alifatycznych, a wśród nich alkoholi zawierających 2—5 atomów węgla. Sposoby te polegają na reakcji olefin z wodą w obecności katalizatorów.

Na przykład, znany jest sposób, polegający na reakcji olefin z wodą w temperaturze 300°C i pod ciśnieniem 70 atmosfer w obecności katalizatora, którym jest kwas fosforowy z ziemią krzemkową. Według tej metody stopień przemiany olefiny w alkohol wynosi 4,2—21,1%.

Wadą tego sposobu jest stosunkowo szybka korozja aparatury, spowodowana działaniem kwasu, znaczne zużycie katalizatora i konieczność stałego zasilania go świeżym kwasem fosforowym. Proces ten przebiega w wysokiej temperaturze, a towarzyszy mu powstanie całego szeregu ubocznych, trudnych do oddzielenia substancji typu aldehydów, eterów, produktów kondensacji.

Znany jest również inny sposób otrzymywania alkoholi alifatycznych z olefin i wody.

Sposób ten polega na tym, że do reaktora załadowuje się katalizator, którym jest bezpostaciowy glinokrzemian, przez który przepuszcza się w tem-

2

peraturze 150—280°C i pod ciśnieniem 100—500 atmosfer mieszaninę pary wodnej i olefin. Konwersja olefin w alkohole sięga 30% przy wagowej zawartości alkoholu w katalizacie 2,5%.

5 Wadą podanej metody jest konieczność utrzymania wysokiego ciśnienia (co wymaga specjalnej aparatury, oraz wysokociśnieniowych sprężarek), jak również mała wydajność docelowego produktu.

10 Ponadto w powyższych warunkach procesowi temu również towarzyszy powstawanie całego szeregu ubocznych, trudnych do oddzielenia produktów typu aldehydów, eterów i innych.

Celem niniejszego wynalazku jest usunięcie wymienionych wad.

15 Według wynalazku sposób otrzymywania alkoholi alifatycznych zawierających 2—5 atomów węgla, polega na reakcji w zmienionych warunkach olefin o 2—5 atomach węgla z wodą w warunkach podwyższonego ciśnienia i w temperaturze 150—280°C w obecności katalizatora glinokrzemianowego, tak aby zmienione warunki procesu oraz dobór odpowiedniego katalizatora zapewniły uproszczoną technologię otrzymywania docelowego

25 produktu z wysoką wydajnością.

Zgodnie z wynalazkiem, reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 10—70 atmosfer, a w charakterze katalizatora glinokrzemianowego stosuje się zeolit typu Y, zawierający kation wapnia, a ponadto przynajmniej jeden z następujących trzech skład-

ników: kation chromu, kationy pierwiastków ziem rzadkich lub tlenek chromu.

Spośród wszystkich możliwych składów katalizatora glinokrzemianowego zaleca się stosowanie składów następujących:

1) zeolit typu Y, zawierający kationy wapnia, chromu i pierwiastków ziem rzadkich;

2) zeolit typu Y, zawierający kationy wapnia, chromu, pierwiastków ziem rzadkich oraz tlenek chromu;

3) zeolit typu Y, zawierający kation wapnia oraz tlenek chromu;

4) zeolit typu Y, zawierający kationy wapnia i chromu;

5) zeolit typu Y, zawierający kationy wapnia i pierwiastków ziem rzadkich.

Jak wiadomo, reakcja olefin z wodą, czyli reakcja uwodnienia olefin, należy do reakcji typu kwasowego i dlatego jest przyspieszana przez takie katalizatory, jak kwas siarkowy, fosforowy, fluorowodorowy.

Zeolit typu Y, zawierający kationy pierwiastków ziem rzadkich wykazuje w tej reakcji aktywność wystarczająco wysoką, ponieważ w tym przypadku jego kwasowość jest zbliżona do kwasowości kwasu siarkowego i przewyższa znacznie kwasowość wspomnianych wyżej bezpostaciowych glinokrzemianów, czy też kwasu fosforowego. Jednakże rozwinięta powierzchnia zeolitów, występowanie znacznego pola elektrostatycznego oraz skłonność do silnej adsorpcji substancji polarnych (wody) prowadzi do uprzywilejowanej adsorpcji wody. W wyniku tego woda w znacznym stopniu przykrywa powierzchnię katalizatora i przeszkadza adsorpcji drugiego składnika reakcji, czyli olefiny. Z tego względu, w przypadku stosowania jako katalizatora zeolitu typu Y, zawierającego kationy pierwiastków ziem rzadkich, celowe jest prowadzenie procesu uwodnienia w ostrzejszych warunkach. Skład pierwiastków ziem rzadkich w katalizatorze może być na przykład następujący: cer — 64%, lantan — 22%, samar — 10%, praeodym — 2%, pozostałe pierwiastki ziem rzadkich — 1%. Można stosować również koncentraty pierwiastków ziem rzadkich o innym składzie.

Wprowadzenie chromu w skład katalizatora zarówno w postaci tlenku, jak i w postaci kationowej, sprzyja uprzywilejowanej adsorpcji olefiny. Jak wiadomo, ciepło adsorpcji olefiny na chromie jest większe niż na innych pierwiastkach. W związku z tym szybkość reakcji uwodnienia na zeolitach, zawierających chrom w dowolnej postaci, jest znacznie większa, niż na zeolitach pozbawionych chromu, szczególnie w warunkach niskich temperatur i ciśnień.

Rola kationu wapnia polega nie tylko na utworzeniu aktywnych, kwasowych centrów, lecz również na stabilizacji kationów pierwiastków ziem rzadkich i chromu w obszarach powierzchni zeolitowej, dostępnych dla olefin i wody.

W ten sposób wprowadzenie w skład katalizatora wszystkich wymienionych składników to jest kationów wapnia, pierwiastków ziem rzadkich, a szczególnie kationu chromu oraz tlenku chromu ułatwia reakcję olefiny z wodą na katalizatorze,

pozwalając tym samym zwiększyć wydajność pożądanego produktu w warunkach stosunkowo niskich ciśnień.

Celowe jest prowadzenie procesu reakcji olefin z wodą w obecności substancji organicznej, zdolnej do rozpuszczenia olefin i wody.

Wprowadzenie substancji organicznej, w której rozpuszcza się zarówno woda, jak i olefinę, sprzyja polepszeniu kontaktu między wodą i olefiną, a zatem sprzyja zwiększeniu szybkości reakcji.

Jako takie substancje organiczne stosuje się na przykład aceton, alkohole alifatyczne, cellosolw.

Sposób według wynalazku w porównaniu z metodą, wykorzystującą jako katalizator bezpostaciowy glinokrzemian, pozwala prowadzić proces w złagodzonych warunkach, a mianowicie pod ciśnieniem 10—70 atmosfer zamiast 100—500 atmosfer. Wydajność alkoholi alifatycznych wzrasta do 56%, a ich stężenie w katalizacie do 22%, co znacznie ułatwia jego oddzielenie.

Złagodzone warunki procesu oraz duża wybiórczość katalizatora zapewniają czystość docelowego produktu, który jest praktycznie niezanieczyszczony domieszkami aldehydów, ketonów, eterów, produktów kondensacji itd.

Znaczna powierzchnia katalizatora i jego odporność na działanie ciepła zapewniają dużą stabilność jego pracy. Po 40 godzinach nieprzerwanej pracy bez regeneracji nie stwierdzono spadku aktywności i wybiórczości katalizatora. W wypadku jego skoksowania regeneracja utleniająca katalizatora w temperaturze 500—600°C całkowicie przywraca jego właściwości. Podczas przeszło 4-miesięcznej pracy w cyklu synteza—regeneracja nie stwierdzono zauważalnej utraty aktywności katalizatora, przy czym katalizator praktycznie nie zużywa się.

Katalizator wyróżnia się małymi kosztami własnymi, gdyż otrzymuje się go z tanich koncentratów pierwiastków ziem rzadkich, zeolitu typu Y, soli chromu i wapnia, wytwarzanych przez przemysł.

Sposób ten nie wymaga specjalnej aparatury przeciwkorozyjnej, nie towarzyszą mu odpady szkodliwe dla otaczającego środowiska.

Sposób według wynalazku realizuje się następująco:

Do reaktora typu izotermicznego lub adiabatycznego załadunkuje się katalizator. Katalizator ten przedmuchuje się azotem w temperaturze 200—500°C w ciągu 20 minut, następnie oziębia w strumieniu azotu do temperatury reakcji 150—280°C. Następnie do reaktora doprowadza się surowiec, to jest ciekłą mieszaninę wody i olefiny, lub frakcji z zawartością olefiny, pod ciśnieniem 10—70 atmosfer.

Stosunek masy wody i olefiny może się zmieniać od 1:1 do 10:1, odpowiednio. Objętościowa prędkość doprowadzania surowca wynosi 0,5—5,0 godzina⁻¹, korzystnie 2,0 godzina⁻¹. W celu zwiększenia uzysku alkoholu i jego stężenia w katalizacie wskazane jest dodawanie do surowca, przed jego doprowadzeniem do reaktora, substancji organicznych (rozpuszczalników), w których rozpuszcza się zarówno woda, jak i olefiny. Stosunek mo-

lowy wody do rozpuszczalnika w surowcu może zmieniać się od 1:10 do 10:1, odpowiednio, korzystnie od 1:0,5—1:1. Po zakończeniu reakcji pożądaný produkt wyodrębnić się w czystej postaci za pomocą znanych metod, na przykład za pomocą rektyfikacji.

W przypadku utworzenia się na katalizatorze po dłuższej jego pracy (co najmniej 50 godzin) koksu — poddaje się go regeneracji utleniającej na drodze przepuszczenia w ciągu 5 godzin mieszaniny powietrza i azotu. Wielokrotne regeneracje, na przykład ponad 15, nie mają wpływu na pierwotną aktywność katalizatora.

W celu lepszego zrozumienia tego wynalazku podaje się następujące przykłady jego wykonania.

Przykład I. Sproszkowany zeolit typu Na-Y o stosunku molowym $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=4,6$ zmieszano z substancją wiążącą — wodorotlenkiem glinu, w ilości 30% w stosunku do wagi zeolitu w przeliczeniu na suchy produkt. Otrzymaną mieszaninę formowano na drodze wytłaczania w cylindryczne granule o wymiarach 4×5 mm, które następnie suszono w temperaturze 100—170°C i prażono w temperaturze 500—550°C w strumieniu azotu. Po oziębieniu granule poddano obróbce w temperaturze 20°C kolejno roztworami wodnymi chlorków wapnia oraz pierwiastków ziem rzadkich — koncentratu cerowego o stężeniu 5—10% w takim stosunku, aby łącznie wypadło 3 równoważniki wapnia i pierwiastków ziem rzadkich na 1 równoważnik sodu w zeolicie.

Koncentrat cerowy zawierał wagowo: ceru — 54,7%, lantanu — 24,5%, neodymu — 14,8%. Następnie granule przemyto wodą destylowaną do uzyskania ujemnej reakcji na jon chlorowy i prażono w strumieniu azotu w temperaturze 500—550°C w ciągu 6 godzin. Po oziębieniu granule poddano obróbce 5% roztworem wodnym azotanu chromu, w stosunku 3 równoważniki chromu w przeliczeniu na 1 równoważnik sodu, zawartego w wyjściowym zeolicie, w ciągu 2 godzin w temperaturze 60°C. Następnie katalizator przemyto wodą destylowaną i suszono w strumieniu azotu w temperaturze 100—200°C.

W rezultacie stopień wymiany na wapń wyniósł 20% wymiany teoretycznej, na pierwiastki ziem rzadkich — 41% wymiany teoretycznej i na chrom — 12% wymiany teoretycznej.

Otrzymany katalizator w ilości 50 cm³ (35 g) załadowano do izotermicznego reaktora przepływowego o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 20 mm. Wypełniona porcelanowymi kulkami górna część reaktora służy do wstępnego ogrzewania surowców. W temperaturze 200°C, pod ciśnieniem 50 atmosfer i z prędkością objętościową 2 godzin⁻¹ przepuszcza się mieszaninę wody i frakcji butano-butylenowej, zawierającej do 40% wagowo butenów. Stosunek molowy wody do butenów wyniósł w wyjściowej mieszaninie 6:1.

Wydajność alkoholi butylowych wynosiła 45—54% wagowych, a ich stężenie w katalizacie — 20—22%.

Przykład II. Sproszkowany zeolit typu Ca-Y o stosunku molowym $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=4,7$, odznaczający się stopniem wymiany na wapń, wynoszącym

85% wymiany teoretycznej, zmieszano z wodorotlenkiem glinu i z wodorotlenkiem chromu, w ilości 10% i 20%, odpowiednio, w stosunku do wagi zeolitu w przeliczeniu na suchy produkt. Otrzymaną mieszaninę formowano metodą wytłaczania w cylindryczne granule o wymiarach 4×5 mm, które suszono w temperaturze 100—200°C w strumieniu azotu.

Otrzymano katalizator, zawierający 20% wagowo tlenku chromu.

Otrzymany katalizator w ilości 50 cm³ (35 g) wprowadzono do reaktora, opisanego w przykładzie I. Mieszaninę wody i butenu przepuszczono przez ten reaktor w temperaturze 200°C, pod ciśnieniem 60 atmosfer i z prędkością objętościową 1,5 godzin⁻¹. W wyjściowej mieszaninie stosunek molowy wody do butenów wyniósł 6:1.

Uzysk alkoholi butylowych wyniósł 42—46% wagowych, a ich stężenie w katalizacie — 17—18%.

Przykład III. Sproszkowany zeolit typu Na-Y o stosunku molowym $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=4,7$ poddano obróbce w temperaturze 20°C kolejno roztworami wodnymi chlorków oraz pierwiastków ziem rzadkich — koncentratu lantanowego o stężeniu 5—10%, łącznie w stosunku 3 równoważniki wapnia i pierwiastków ziem rzadkich na jeden równoważnik sodu w zeolicie. Koncentrat lantanowy zawierał wagowo: lantanu — 62,5%, neodymu — 15%, ceru — 2,5%. Po wymianie proszek przemyto na filtrze wodą destylowaną do uzyskania ujemnej reakcji na jon chlorowy, zmieszano z wodorotlenkiem glinu i wodorotlenkiem chromu, w ilości 20% i 10%, odpowiednio, w stosunku do wagi zeolitu w przeliczeniu na suchy produkt i formowano przez wytłaczanie w cylindryczne granule o wymiarach 4×5 mm, które suszono w temperaturze 100—200°C w strumieniu azotu.

Wysuszone granule poddano obróbce 5% roztworem wodnym azotanu chromu, w stosunku 3 równoważniki chromu w przeliczeniu na 1 równoważnik sodu, zawartego w wyjściowym zeolicie, w przeciągu 2 godzin w temperaturze 60°C. Następnie katalizator przemyto wodą destylowaną i suszono w strumieniu azotu w temperaturze 100—200°C.

Stopień wymiany wyniósł 50% wymiany teoretycznej, na pierwiastki ziem rzadkich — 20%, a na chrom — 10% wymiany teoretycznej. Otrzymany katalizator zawierał 10% wagowych tlenku chromu.

Katalizator w ilości 50 cm³ (35 g) załadowano do reaktora, opisanego w przykładzie I. Przepuszczono przez niego mieszaninę wody i izopentenu w temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 60 atmosfer i z prędkością objętościową 2 godzin⁻¹. Stosunek molowy wody do izopentenu wynosi w wyjściowej mieszaninie 8:1.

Wydajność alkoholu izoamylowego wyniosła 47—51% wagowych, a jego stężenie w katalizacie — 18—20%.

Przykład IV. Granulowany, bez spoiwa, zeolit Ca-Y o stosunku molowym $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3,9$, mający stopień wymiany na wapń 85% wartości teoretycznej, w postaci granul 6×5 mm poddano działaniu 5% roztworu wodnego azotanu chromu,

użytego w stosunku 3 równoważniki chromu w przeliczeniu na 1 równoważnik wapnia w wyjściowym zeolicie, w przeciągu 2 godzin w temperaturze 60°C. Następnie katalizator przemyto wodą destylowaną i suszono w strumieniu azotu w temperaturze 100—200°C. W rezultacie stopień wymiany na wapń wyniósł 65% wartości teoretycznej, a na chrom — 20% wartości teoretycznej.

Otrzymany katalizator w ilości 50 cm³ (35 g) został załadowany do reaktora, opisanego w przykładzie I.

W temperaturze 200°C, pod ciśnieniem 70 atmosfer i przy prędkości objętościowej 2 godziny⁻¹ przepuszczano mieszaninę wody i propylenu. Stosunek molowy wody do propylenu w mieszaninie wyjściowej wynosił 9:1.

Wydajność alkoholu izopropylowego wyniosła 50% wagowo, a jego stężenie w katalizacie — 17%.

Przykład V. Katalizator, opisany w przykładzie III, załadowuje się do reaktora, opisanego w przykładzie I.

W temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 30 atmosfer i z prędkością objętościową 1 godziny⁻¹ przepuszczano mieszaninę wody, acetonu i butenów. Stosunek molowy woda:aceton:buteny w mieszaninie wyjściowej wynosił 6:0,5:1.

Wydajność alkoholi butylowych wynosiła 36—39% wagowych, a ich stężenie w katalizacie — 17—18%, po usunięciu acetonu w drodze rektyfikacji.

Obniżenie ciśnienia do 10 atmosfer zmniejszyło wydajność alkoholi do 25—30% wagowo, a ich stężenie w katalizacie — do 11—14%.

Przykład VI. Granulowany zeolit typu Na-Y w postaci granułów o wymiarach 5×10 mm o stosunku molowym SiO₂:Al₂O₃=3,6 poddano działaniu w temperaturze 70°C wodnego roztworu chlorku wapnia o stężeniu 5% w ilości 5 równoważników wapnia na jeden równoważnik sodu. Po wymianie granule przemyto wodą destylowaną do uzyskania ujemnej reakcji na jon chlorowy i prażono w strumieniu azotu w temperaturze 400—500°C w ciągu 6 godzin. Po oziębieniu granule poddano działaniu wodnych roztworów 5% chlorków pierwiastków ziem rzadkich — koncentratu cerowego oraz amonu w temperaturze 70°C w ciągu 2 godzin. Koncentrat cerowy zawierał wagowo: ceru — 64%, lantanu — 23%, samaru — 10%, prazeodymu — 2%. Następnie katalizator przemyto wodą

destylowaną, wysuszono w strumieniu azotu w temperaturze 100—200°C i prażono w temperaturze 500—550°C w ciągu 6 godzin. W rezultacie stopień wymiany na wapń wyniósł 25—35% wartości teoretycznej, a na pierwiastki ziem rzadkich — 30—37% wartości teoretycznej.

Otrzymany katalizator w ilości 100 cm³ (65 g) załadowano do reaktora, opisanego w przykładzie I.

W temperaturze 280°C, pod ciśnieniem 70 atmosfer i z prędkością objętościową 1 godziny⁻¹ przepuszczano mieszaninę wody i etylenu o stosunku molowym 3:1.

Wydajność alkoholu etylowego wyniosła 6—8%.

W produktach reakcji metodą chromatografii kapilarnej nie wykryto obecności produktów ubocznych: aldehydów, ketonów, eterów itd.

Przez tę samą obróbkę katalizatora przepuszczano w temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 80 atmosfer i z prędkością objętościową 1 godziny⁻¹ mieszaninę wody i butenu o stosunku molowym 6:1.

Wydajność alkoholu butylowego wyniosła 25—30%, przy stężeniu alkoholu w katalizacie, wynoszącym co najmniej 10%.

Podwyższenie temperatury do 200°C nie wpłynęło na wydajność alkoholu. Po zwiększeniu stosunku molowego reagentów do 9:1 wydajność alkoholu butylowego osiągnęła 40%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkoholi alifatycznych o 2—5 atomach węgla, na drodze reakcji olefin o 2—5 atomach węgla z wodą, w warunkach podwyższonego ciśnienia i w temperaturze 150—280°C, w obecności katalizatora glinokrzemianowego, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 10—70 atmosfer, a jako katalizator glinokrzemianowy stosuje się zeolit typu Y, zawierający kation wapnia oraz co najmniej jeden z następujących trzech składników: kation chromu, kationy pierwiastków ziem rzadkich, tlenek chromu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności substancji organicznej zdolnej do rozpuszczania zarówno wody, jak i olefiny.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substancję organiczną stosuje się aceton.