



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23. 10. 79 (P. 219151)

Pierwszeństwo: 24. 10. 78 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 16. 06. 80

Opis patentowy opublikowano: 20. 01. 1984

Int. Cl.³

C07C 31/08
C07C 27/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Niemieckiego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania etanolu z tlenku węgla i wodoru

1.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania etanolu przez reakcję tlenku węgla z wodorem na katalizatorze zawierającym rod na nośniku.

Wiadomo z opisów patentowych RFN DAS nr 2 503 233 i 2 628 463, że reakcja gazu syntezowego w fazie gazowej na katalizatorach, zawierających rod metaliczny prowadzi w zasadzie do utworzenia mieszanin produktów, zawierających tlen, o dwóch atomach węgla w cząsteczce, takich jak kwas octowy, etanol i aldehyd octowy.

Z opisu patentowego RFN DAS nr 2 503 204 wiadomo również, że na selektywność w kierunku etanolu wpływa się przez dodanie soli żelaza.

Dodatek soli żelaza powoduje jednak równocześnie silne zmniejszenie aktywności katalizatora rodu. I tak według tablicy 1 opisu patentowego RFN DAS nr 2 503 204, wydajności na jednostkę czasu i objętości zawierających żelazo katalizatorów rodu są w przybliżeniu o współczynnik cztery niższe niż wydajności podanego dla porównania katalizatora rodu nie zawierającego żelaza. Tego rodzaju spadek wydajności w tworzeniu zawierających tlen produktów C₂ jest więc niezadowalający.

Ponadto z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 096 164 wiadomo, że przez dodanie molibdenu albo wolframu do katalizatorów zawierających rod zwiększa się ogólnie selektywność tworzenia alkoholi. Obydwa katalizatory nie prowadzą jednak do znacznie większego tworzenia

2.

etanolu, lecz głównie do silniejszego tworzenia metanolu, propanolu i butanolu.

Zadaniem wynalazku jest zatem polepszenie selektywności katalizatorów rodu dla tworzenia etanolu, to znaczy zmniejszenie tworzenia innych produktów takich, jak metanol, propanol i butanol, bez jednoczesnego obniżenia wydajności etanolu na jednostkę czasu i objętości.

Stwierdzono, że selektywność etanolu i zarazem wydajność na jednostkę czasu i objętości można zdecydowanie polepszyć przez zastosowanie katalizatorów rodu, które zawierają jeden albo kilka pierwiastków: cyrkon, hafn, lantan, platyna, chrom i ruten na nośniku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania etanolu przez reakcję tlenku węgla z wodorem w stosunku molowym 5:1—1:5, w temperaturze 175—375°C, pod ciśnieniem 1—300·10⁵ Pa na katalizatorze zawierającym rod na nośniku, który charakteryzuje się tym, że katalizator zawiera 1—10% wagowych rodu oraz jako promotor 0,1—25% wagowych jednego albo kilku pierwiastków: cyrkon, hafn, lantan, platyna, chrom i ruten.

Stwierdzenie, że skład produktu reakcji przez zastosowanie wymienionych pierwiastków przesuwa się na korzyść tworzenia etanolu przy równoczesnym zwiększeniu wydajności na jednostkę czasu i objętości, jest niespodziewane i nie było do przewidzenia.

Opok etanolu, który powstaje w sposobie według

do wodoru może się przy tym zmieniać w szerokich granicach.

Korzystne są stosunki molowe wynoszące 5:1 — 1:5, a szczególnie 3:1 — 1:3. Temperatura reakcji wynosi na ogół 175—375°C, korzystnie 200—350°C, a ciśnienie reakcji 1—300·10⁵ Pa, korzystnie 20—200·10⁵ Pa.

Celowe jest takie uzgodnienie ze sobą ciśnienia i temperatury, aby zapewniona była wysoka selektywność w odniesieniu do związków zawierających tlen i aby utrzymywała się na niewielkim poziomie egzotermiczne tworzenie metanu, uprzywilejowane w wyższej temperaturze. Stosuje się dlatego korzystnie wysokie ciśnienie i możliwie niską temperaturę. Przemiana tlenu nie powinna przy tym na ogół wynosić więcej niż 50%, ponieważ wyższe przemiany mogą łatwo prowadzić do zwiększonego tworzenia produktów ubocznych, przy czym obok metanu, dwutlenku węgla i węglowodorów gazowych mogą również występować wyżejcząsteczkowe ciekłe węglowodory i produkty zawierające tlen.

Korzystne jest przeprowadzenie procesu w fazie gazowej. Można stosować w tym celu konwencjonalne reaktory z warstwą nieruchomą, przy czym w celu lepszego odprowadzenia ciepła korzystne jest utrzymywanie niewielkiej grubości warstwy katalizatora. Można również stosować reaktory z ruchomą warstwą katalizatora albo reaktory z warstwą fluidalną.

Można jednak przeprowadzić reakcję gazu syntezowego w obecności stałego albo mialko rozdrobnionego katalizatora, przeprowadzonego w zawiesinie w obojętnych rozpuszczalnikach i/lbo produktach reakcji.

Szczególnie korzystna postać wykonania wynazku polega na tym, że reakcję prowadzi się w aparaturze do gazu obiegowego w fazie gazowej, w której po oddzieleniu dających się skroplić produktów reakcji nieprzereagowaną mieszaninę gazową zawraca się ponownie do reaktora.

Ten sposób postępowania jest szczególnie ekonomiczny i przez rozcieńczenie gazu świeżego za pomocą zawróconego w obiegu gazu resztkowego uboższego w wodór umożliwia stosowanie wyższej temperatury i tym samym uzyskanie wyższej wydajności na jednostkę czasu i objętości przy niezmięnionej selektywności. Jako aparaturę do gazu obiegowego można przy tym stosować aparaty z wewnętrznym albo zewnętrznym obiegiem gazu.

Wynalazek objaśniają następujące przykłady.

Przykłady.

A) Ogólny opis doświadczenia.

Aparatura składa się z ogrzewanej rury reakcyjnej o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 16 mm ze stali odpornej na korozję z umieszczoną wspólnie osłoną termometru o średnicy zewnętrznej 6 mm, z dołączonym skraplaczem, odbieralnikiem dla kondensatu i sprężarką do zawracania części nieskroplonych gazów do reaktora (gaz obiegowy). Napełnia się ją każdorazowo 100 ml opisanych niżej katalizatorów. Po wypłukaniu aparatury azotem najpierw za pomocą gazu syntezowego o składzie 49% objętościowych CO, 49% objętościowych H₂, 1% objętościowy CO₂, 1% objętościowy N₂ i niewielkie ilości innych składników, nastawia się ciśnienie

100·10⁵ Pa i ogrzewa reaktor do temperatury 275°C.

Podczas ogrzewania i w dalszym przebiegu doświadczenia doprowadza się na godzinę 450 Nl gazu syntezowego o powyższym składzie przez stronę ssącą sprężarki do gazu obiegowego i razem z nim przeprowadza się przez katalizator. Mieszaninę gazową opuszczającą reaktor oziębia się w chłodzonym solanką skraplaczu do temperatury około +5°C i skroplone składniki przechwytyje się w odbieralniku. Nie skroplony gaz resztkowy po zmieszaniu ze świeżym gazem syntezowym doprowadza się przez sprężarkę ponownie do reaktora.

W celu utrzymania ciśnienia i wyprowadzenia produktów ubocznych odprowadza się część gazu resztkowego przez zawór utrzymujący ciśnienie jako gaz odlotowy.

Według tej metody bada się niżej opisane katalizatory. W tablicy zestawiono czas trwania doświadczeń, wydajności na jednostkę czasu i objętości zawierających tlen produktów C₂ na litr katalizatora i na godzinę oraz selektywności w odniesieniu do etanolu, aldehydu octowego i kwasu octowego, w % molowych CO, w odniesieniu do prze-reagowanego CO. Niewielkie ilości utworzonego octanu etylu lub acetalu dwuetylowego aldehydu octowego przelicza się na kwas octowy, etanol lub aldehyd octowy.

B) Wytwarzanie katalizatorów.

Po 40 g kwasu krzemowego o powierzchni BET 270 m²/g, objętości porów 1,27 ml/g i o ciężarze nasypowym 0,4 kg/litr impregnuje się za pomocą roztworu 5,2 g RhCl₃·xH₂O (38,0% wagowych Rh) w 50 ml wody i suszy w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 80°C, 1,5 godziny w temperaturze 110°C i 1,5 godziny w temperaturze 150°C.

Ten katalizator stosuje się w przykładzie porównawczym.

Dla przykładów I—VII katalizator impregnuje się każdorazowo jeszcze wodnym albo alkoholowym roztworem następujących chlorków każdorazowo w 50 ml rozpuszczalnika i suszy w ciągu 2 godzin w temperaturze 80°C, a następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze 150°C:

Przykład nr	Dodatek	Ilość (g)
I	Zr Cl ₄	3,4
II	La Cl ₃	4,8
III	Pt Cl ₄	4,9
IV	Cr Cl ₃ ·6H ₂ O	5,2
V	Hf Cl ₄	4,7
VI	Hg Cl ₂	7,9
VII	Zr Cl ₄ Mg Cl ₂ ·6H ₂ O	3,4+0,3

Następnie katalizatory dla przykładów I—VII ogrzewa się jeszcze w kolbie szklanej pod chłodnicą zwrotną z 50 ml kwasu octowego w ciągu 5 godzin w temperaturze 100°C i potem suszy się w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 110°C, następnie w ciągu 3 godzin w temperaturze 150°C i wreszcie w temperaturze 300°C w atmosferze azotu.

Redukcję katalizatorów dla przykładów I—VII przeprowadza się w rurze przepływowej ze szkła przez 3-godzinne przeprowadzanie 30 NI/h wodoru w temperaturze 225—275°C pod ciśnieniem normalnym.

C) Wyniki doświadczenia.

W następującej tabeli zestawiono wyniki doświadczenia otrzymane z zastosowaniem katalizatorów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania etanolu z tlenku węgla i wodoru w stosunku molowym 5:1—1:5, w temperaturze 175—375°C i pod ciśnieniem 1—300·10⁵Pa wobec katalizatora, zawierającego rod na nośniku, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, zawierający 1—10% wagowych roku oraz jako promotor 0,1—25% wagowych jednego albo kilku następu-

Tabela

Warunki reakcji: aparatura do obiegu gazu. 100·10⁵Pa, 275°C, gaz wsadowy 40 NI/h w stosunku CO : H₂ = 1 : 1, objętość katalizatora 0,1 litra, czas doświadczenia 100 godzin

Przykład nr	Katalizator	Wydajność ¹⁾ g/l·h		Selektywność (% molowe CO) ²⁾			
		Σ C ₂ -0	EtOH	AcOH	AcH	EtOH	Σ C ₂ -0
Przykład porównawczy	Rh	52	31	17,2	6,4	24,4	48,0
I	Rh/Zr	390	343	4,1	1,8	70,1	76,0
II	Rh/La	380	318	7,0	4,0	67,5	78,5
III	Rh/Pt	350	320	3,2	2,4	75,0	80,6
IV	Rh/Cr	390	351	5,4	3,5	68,1	77,0
V	Rh/Hf	360	311	6,4	2,2	66,4	75,0
VI	Rh/Hg	375	340	4,0	2,5	74,5	81,0
VII	Rh/Zr/Mg	475	420	4,8	2,8	69,9	77,5

¹⁾ Wydajność na jednostkę czasu i objętości w gramach na litr katalizatora i na godzinę w odniesieniu do zawierających tlen związków C₂ kwasu octowego, aldehydu octowego i etanolu (Σ C₂-0) lub do samego etanolu (EtOH).

²⁾ Procent molowy w odniesieniu do przereagowanego tlenku węgla.

Są to wartości przeciętne dla czasów doświadczenia wynoszących po 100 godzin.

Przykład VIII. Katalizator wytwarza się i bada w sposób opisany w przykładzie I, z tą jedyną różnicą, że jako promotory nanosi się na katalizator 1,4 g chlorku lantanu i 1,8 g czterochlorku platyny (rozpuszczone w 50 ml wody).

Wydajność związków C₂ zawierających (Σ C₂-0) na jednostkę czasu i objętości wynosi 345 g/l·h. Selektywność etanolu wynosi 73,4% molowych, w odniesieniu do przereagowanego CO.

jących pierwiastków cyrkon, hafn, lantan, platyna, chrom i rtęć.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik katalizatora stosuje się kwas krzemowy albo krzemiany.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rod i promotory stosuje się w postaci kompleksów zawierających chlor o wzorze ogólnym Me_m[RhCl₆]_n, przy czym Me oznacza promotor.

4. Sposób według zastrz. 1, albo 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, zawierający dodatkowo magnez.