



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40982

Kl. 12 o, 5/02

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania niższych alkoholi z olefin

Patent trwa od dnia 21 stycznia 1956 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania niższych alkoholi z odpowiednich olefin, zwłaszcza alkoholu izopropylowego z propylenem, według którego olefinę wraz z parą wodną przepuszcza się nad katalizatorem stałym.

Dotychczas znane sposoby uwodnienia olefin na katalizatorach stałych polegają na prowadzeniu procesu w fazie gazowej lub częściowo ciekłej. W pierwszym przypadku, zwłaszcza przy stosowaniu etylenu, propylenem i n-butylenem ilości przerabianych olefin jak również i stężenie otrzymywanego alkoholu są niewielkie. Stosując wodę w stanie częściowo ciekłym i zraszając nią katalizator, można dzięki znacznemu nadmiarowi wody i stosowaniu wysokiego ciśnienia osiągnąć przerób większej ilości olefiny, jednak otrzymywane w ten sposób roztwory alkoholowe są bardzo rozcieńczone. Ponadto istnieje przy tym trudność znalezienia odpowiedniego katalizatora o dobrej aktywności i jednocześnie o długim czasie działania. Znane z literatury patentowej jako katalizatory różne tlenki wolframu otrzymywane z trój-

tlenku wolframu lub bezwodnika kwasu wolframowego za pomocą redukcji i osadzone na nośnikach z ewentualnym dodatkiem grafitu, wykazują umiarkowaną aktywność dopiero w temperaturze 300—320°C. Przy dalszym podwyższaniu temperatury i ciśnienia lub zmniejszaniu ilości wody i równoczesnym podwyższaniu ciśnienia oraz każdorazowym zachowaniu względnej wilgotności gazu wyjściowego na poziomie około 90%, wzrasta szybko zdolność tych katalizatorów do polimeryzowania olefin wskutek czego katalizator staje się nieczynny, gdyż produkt polimeryzacji pozostaje na powierzchni katalizatora.

Stwierdzono, że opisane niedogodności można usunąć w znacznym stopniu, skoro proces prowadzić w fazie gazowej przy zastosowaniu katalizatorów w postaci tlenku wolframu, do których dodaje się środka pobudzającego w postaci wolframianów metali drugiej grupy układu okresowego pierwiastków w ilości 1 — 16%, najkorzystniej 4 — 12% w przeliczeniu na tlenek metalu, które z wymienionym dodatkiem

redukuje się za pomocą wodoru lub innego gazu redukującego w temperaturze 250 — 350°C. Otrzymane w ten sposób katalizatory zachowują się zasadniczo inaczej niż czyste tlenki wolframu.

Przy zastosowaniu ich już w znacznie niższej temperaturze przereagowuje większa ilość olefin niż przy stosowaniu tlenku wolframu bez wspomnianego dodatku wolframianów, przy czym nie otrzymuje się produktów polimeryzacji w ilościach godnych uwagi.

Stwierdzono ponadto, że przy zastosowaniu tego rodzaju katalizatorów stężenie wody w gazie wyjściowym można obniżyć poniżej 50% i przy jednoczesnym podwyższeniu ciśnienia olefin w komorze reakcyjnej, stopień zamiany ich na alkohole może wzrosnąć. Całkowite ciśnienie utrzymuje się na poziomie nie większym niż 20% poniżej tego ciśnienia, przy którym nie następuje kondensacja wody w przestrzeni kontaktowej. Wbrew oczekiwaniom przy wzrastającym nadmiarze olefin nie wzrasta ilość tworzących się polimerów, co dla sposobu według wynalazku ma decydujące znaczenie. Dopiero przy stężeniu wody w gazie wyjściowym niższym od 20% powstaje niebezpieczeństwo spontanicznej polimeryzacji olefin. Temperatura reakcji, jaką należy stosować wynosi 200 — 300°C, w zależności od rodzaju poddawanych uwodnianiu olefin.

Najłagodniejsze warunki reakcji należy stosować do izobutyleny. Propylen wymaga średniej, etylen zaś i n-butylen wyższej temperatury reakcji.

W celu otrzymania katalizatora trójtlenek lub wodorotlenek wolframu miele się w stanie wilgotnym z wolframianem i mieszaninę suszy się. W zależności od produktu wyjściowego i ilości środka pobudzającego otrzymany produkt wykazuje większą lub mniejszą wytrzymałość mechaniczną. Rozdrabnia się go na ziarna o żądanej wielkości, bądź też tabletkuje po dodaniu 2 — 4% grafitu. Wraz ze środkiem pobudzającym można zmieszać i inne środki wypełniające np. żel krzemowy, kaolin lub inne krzemiany naturalne. Dodatnie właściwości katalizatora zanikają, gdy zawiera on tlenek wolframu w ilości niższej niż 50%. Odnosi się to również do sposobu wytwarzania katalizatora, w którym stosuje się już ukształtowane nośniki, a następnie osadza na nich składniki katalizatora. Aktywność a przede wszystkim selektywność katalizatora przy dużym nadmiarze olefin uzależniona jest od określonej struktury

zredukowanej mieszaniny tlenku wolframu i wolframianu.

Przykład: W celu wytworzenia katalizatora miele się w stanie wilgotnym trójtlenek wolframu i wolframian cynku, otrzymaną masę suszy się a następnie rozdrabnia na ziarna o wielkości 2 — 4 mm i redukuje wodorem w temperaturze 300°C. Zawartość cynku w katalizatorze wynosi 12%. 1 litr tego katalizatora umieszcza się w ciśnieniowym piecu katalitycznym i w temperaturze 260°C., przy ciśnieniu 175 atm. przepuszcza nad nim 2080 g propylenu i 223 g wody na godzinę (20% molowych).

Przy jednorazowym przejściu gazu przez piec przereagowuje około 14,5% propylenu i wydajność na jednostkę objętości i czasu wynosi 10,4 kg. alkoholu izopropylowego na 1 litr katalizatora w ciągu jednego dnia. Wydajność obliczona w stosunku do użytego propylenu wynosi 94%. Przy większych obciążeniach katalizatora można osiągnąć jeszcze większe wydajności na jednostkę objętości i czasu, przy czym jednak ilość przemienionego propylenu po jednorazowym przejściu przez piec stopniowo obniża się.

W sposobie według wynalazku potrzebna ilość wody w porównaniu z poprzednimi sposobami jest bardzo mała. Niezbędne dla tego sposobu ilości wody leżą powyżej koniecznej stechiometrycznej ilości, jednak nie wiele powyżej. Dzięki temu odpada potrzeba zasilania pieca po każdorazowym przepuszczeniu przez piec olefiny dużą ilością wody, którą trzeba byłoby skraplać ponownie poza piecem wraz z alkoholem.

Ponadto ilość przepuszczanej za każdym razem olefiny można w sposobie według wynalazku podwyższyć dwukrotnie. Katalizatory, które stosuje się w sposobie według wynalazku wykazują w tych warunkach reakcji wysoką selektywność i długotrwałą aktywność, przy czym osiągnęte przy ich użyciu wydajności są bardzo wysokie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niższych alkoholi z olefin przez przyłączenie wody w fazie gazowej w obecności katalizatorów stałych, znamienny tym, że stosuje się katalizatory otrzymywane przez redukcję tlenku wolframowego z dodatkiem wolframianów metali drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, przy czym proces uwodniania olefin prowadzi się w temperaturze między 200°C

- i 300°C przy zawartości wody w gazie wyjściowym poniżej 50%, zaś podczas procesu utrzymuje się ciśnienie ogólne nie większe niż 20% poniżej tego ciśnienia, przy którym następuje skraplanie się wody w przestrzeni wypełnionej katalizatorem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stężenie wody w gazie wyjściowym utrzymuje się na poziomie znacznie niższym niż 50%, najkorzystniej na poziomie nieco wyższym od ilości stechiometrycznej potrzebnej do utworzenia alkoholu po każdorazowym przejściu gazów nad katalizatorem.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wolframian metalu drugiej grupy układu okresowego stosuje się w ilości 1 — 16%, najkorzystniej 4 — 12%, licząc jako tlenek metalu w odniesieniu do całkowitej ilości katalizatora.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się zredukowane tlenki wolframu wraz z dodatkiem wolframianu metalu drugiej grupy układu okresowego pierwiastków same lub z dodatkiem na przykład żeluz krzemowego, kaolinu lub naturalnych krzemianów w ilości poniżej 50%.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych.