



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 12 04 (P. 234 088)

Pierwszeństwo: 80 12 10 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 82 07 19

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 25

Int. Cl.⁸

C07C 29/32

C07C 31/08

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polska 81 12 04

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen
(Republika Federalna Niemiec)

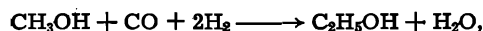
Sposób wytwarzania etanolu z metanolu

1

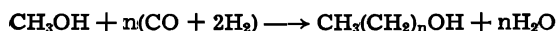
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania etanolu z metanolu i gazu syntezowego, to znaczy mieszaniny tlenku węgla i wodoru, w obecności kobaltu i platyny jako katalizatorów. Reakcja ta, określona jako homologizowanie, umożliwia przy zastosowaniu metanolu jako produktu wyjściowego wytwarzanie wyższych alkoholi homologicznych przez wprowadzanie jednej albo kilku grup CH_2 .

Homologizowanie nabiera znaczenia, ponieważ otwiera ono drogę do otrzymywania wyższych alkoholi, która jest niezależna od zastosowania ropy naftowej. Jako materiał wsadowy stosuje się gaz syntezowy lub wytworzony z niego metanol. Gaz syntezowy jest dostępny, np. z węgla albo gazu ziemnego według różnych, technicznie wypróbowanych procesów.

Znane jest już od dawna (por. np. opis patentowy RFN nr 867 849) przekształcanie metanolu za pomocą wodoru i tlenku węgla w obecności rozpuszczalnego w wodzie katalizatora kobaltowego w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem w etanol. Reakcja przebiega według następującego równania sumarycznego:



przy czym w podrzędnej mierze mogą się tworzyć wyższe alkohole odpowiednio:



2

Podczas gdy pierwotnie do reakcji stosowano wyłącznie kobalt jako katalizator, z biegiem czasu zyskały rosnące znaczenie katalizatory wieloskładnikowe.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 32 85 948 opisano wytwarzanie etanolu z metanolu z zastosowaniem kobaltu jako katalizatora, jodu albo związku jodu jako pierwszego i halogenku rutenu albo chlorku osmu jako dalszego promotora. Opatentowane środki mają prowadzić do zwiększenia selektywności reakcji w odniesieniu do etanolu.

Do tego samego celu zmierza się w sposobie według opisu patentowego RFN DOS nr 26 25 627 z układem katalizatora, który składa się z kobaltu, halogenku jako promotora i fosfiny trzeciorzędowej. Reakcję przeprowadza się w węglowodorze jako rozpuszczalniku.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 41 33 966 otrzymuje się etanol z metanolu i gazu syntezowego z zastosowaniem katalizatora, składającego się z acetyloacetonianu kobaltu, organicznego związku pierwiastka grupy VA układu okresowego pierwiastków, związku rutenu i związku jodu.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 32 85 948 doniesiono np., że za pomocą związków platyny jako katalizatorów do reakcji homologizowania nie uzyskuje się wyraźnie lepszych wyników, niż za pomocą układu katali-

zatora kobalt/jod. Z tego opisu patentowego wynika, że platyna i kobalt razem stosowane do homologizowania metanolu są mało przydatne.

Pomimo wyżej opisanych środków uzyskana selektywność reakcji nie wystarcza dla zastosowania technicznego. Należy przy tym uwzględnić, że produkty uboczne otrzymuje się nie tylko w dużej ilości, lecz w postaci licznych, różnych pojedynczych związków. Tak obok żądanych alkoholi tworzą się, np. metan, etan, propan, różne etery, jak również octan metylu, octan etylu, octan propylu, acetal dwumetylowy aldehydu octowego, acetal metyloetylowy aldehydu octowego i acetal dwumetylowy, aldehydu octowego. Przy przemysłowym wykorzystaniu procesu potrzebny jest dla tego duży nakład, aby wydzielić osiągalne z produktów ubocznych wartościowe składniki produktu, np. przez uwodornienie, zmydlenie i destylację.

Polepszenie selektywności reakcji przez dodanie rozpuszczalnika do reakcji powoduje znaczny spadek przemiany w odniesieniu do objętości reaktora i czasu.

Według znanych sposobów można zatem albo przeprowadzić metanol z zadowalającą selektywnością w wyższe alkohole, osiągając wtenczas jednak tylko niewielką przemianę, albo osiąga się wysoką przemianę przy niskiej selektywności.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu postępowania, który pozwala przeprowadzić metanol w etanol i n-propanol z wysoką selektywnością i wysoką przemianą, jak również znacznie zredukować liczbę produktów ubocznych tak, że mieszaninę reakcyjną można rozdzielić w prosty sposób.

Zadanie to według wynalazku rozwiązuje sposób wytwarzania etanolu przez reakcję metanolu z tlenkiem węgla i wodorem, pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze 150—250°C, w obecności katalizatora, który zawiera kobalt, platynę, przynajmniej jeden chlorowec albo halogenek, polegający na tym, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem $200 \cdot 10^5$ — $800 \cdot 10^5$ Pa w obecności 5—25% wagowych wody w odniesieniu do metanolu i wobec katalizatora, zawierającego dodatkowo fosfinę organiczną mającą dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce, o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są jednakowe albo różne i oznaczają wodór, prostolańcuchowe albo rozgałęzione rodniki alkilowe o 1—16 atomach węgla, rodniki cykloalkilowe albo aryłowe o 6—15 atomach węgla, albo R_1 i R_2 lub R_3 i R_4 oznaczają rodnik metylenowy albo etylenowy, i n oznacza liczbę 1, 2, 3, 4, 5, 6 albo 8, przy czym chlorowec lub halogenek stanowi chlor albo chlorek, a molowy stosunek kobaltu do metanolu wynosi 1:20 do 1:10 000, molowy stosunek kobaltu do fosfiny 1:0,1 do 1:20, stosunek atomowy kobaltu do platyny 1:0,005 do 1:1 i molowy stosunek kobaltu do chloru 1:0,02 do 1:2.

Kobalt dodaje się do mieszaniny reakcyjnej na ogół w postaci soli takiej, jak 2-etylopentanokarboksylan kobaltu, acetyloacetonian kobaltu, halogenek kobaltu, azotan kobaltu, jako tlenek albo

wodorotlenek. Szczególnie skuteczny jest węglan kobaltu. Możliwe jest jednak również stosowanie kobaltu metalicznego w postaci mialko rozdrobnionej. Kobalt lub związek kobaltu z tlenkiem węgla i wodorem w warunkach reakcji tworzy karbonylek albo wodorokarbonylek kobaltu.

Dalszym składnikiem układu katalizatora jest platyna, którą dodaje się do mieszaniny reakcyjnej jako związek, który w warunkach reakcji rozpuszcza się w środowisku reakcji, np. halogenek platyny, 2-etylopentanokarboksylan platyny, acetylacetonian platyny.

Istotna dla sposobu według wynalazku jest obecność chloru albo chlorku podczas reakcji. Korzystnie stosuje się chlorki, w szczególności chlorki platyny takie, jak $PtCl_2$, $PtCl_4$ albo H_2PtCl_6 .

Przez fosfiny, których zastosowanie jest znamiennie dla nowego sposobu postępowania, rozumie się takie związki, które zawierają dwa atomy fosforu działające jednocześnie jako donory.

Przykłady dla rodników alkilowych stanowią metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, i-propyl, i-heksadecyl, neopentyl, dla rodników cykloalkilowych — cykloheksyl, dwucyklopentyl, a dla rodników aryłowych — fenyl, tolił, naftyl, ftalil.

Przykłady związków odpowiadających opisanemu wzorom, które stosuje się w ramach sposobu postępowania według wynalazku, stanowią 1,3-bis-(monofenylofosfino)-propan o wzorze 2, 1,3-bis-(dwufenylofosfino)-propan o wzorze 3, bis-(monofenylofosfino)-metan o wzorze 4, bis-(dwufenylofosfino)-metan o wzorze 5, 1,3-bis-[1,3,2-dioksafosfolanilo-(2)]-propan o wzorze 6, bis-[1,3,2-dioksafosfolanilo-(2)]-metan o wzorze 7, 1,3-bis-(dwufenoksyfosfino)-propan o wzorze 8.

Wyżej opisane związki fosforu tworzą ze związkami kobaltu i platyny w warunkach reakcji związki kompleksowe, które oprócz tego mogą zawierać tlenek węgla i wodór. Związki te stanowią składnik czynnego układu katalizatora.

Celowo układ katalizatora zawiera obok chloru albo chlorku również jeszcze dalszy chlorowec, korzystnie jod w postaci molekularnej albo jonowej. Jako sole jodu można korzystnie stosować jodki metali alkalicznych i jodek kobaltu.

Układ katalizatora stosowany w sposobie według wynalazku można doprowadzać do mieszaniny reakcyjnej w postaci jego poszczególnych składników. Formowanie wstępne związków kompleksowych metali, które są składnikami układu katalizatora, nie jest potrzebne. Układ katalizatora można stosować powtórnie.

Katalizatory lub składniki katalizatora tworzące karbonylki można przeprowadzić w zawieszinę lub rozpuścić w wysokowrzącym rozpuszczalniku takim, jak eter dwuetylenoglikolowy (diglym) eter czteroetylenoglikolowy (tetraglym), neopentylglikol(2,2-dwumetylo-1,3-propandiol), glikol etylenowy, fosforan trójkrezyłowy. Szczególnie przydatne jako rozpuszczalniki lub środki zawieszinowe są wyżej niż etanol lub n-propanol wrzące organiczne produkty uboczne reakcji.

Metanol stosowany jako substancja wyjściowa

można stosować w postaci produktu wytwarzanego w urządzeniach technicznych, o zawartości wody 4–6%. Dodatkowe oczyszczanie nie jest potrzebne.

Stosowana pierwotnie mieszanina reakcyjna zawiera 5–25% wagowych wody, w odniesieniu do metanolu. Przez dodanie wody powoduje się zwiększanie przemiany. Wyższe ilości wody wpływają na przemianę tylko nieznacznie, mniejsze ilości nie powodują wcale albo powodują tylko nieznaczne wzrosty przemiany.

Celowo doprowadza się wodę do reaktora razem z metanolem.

Stosunek molowy kobaltu do metanolu wynosi 1:20 do 1:10 000 w szczególności 1:30 do 1:2000. Kobalt i fosfinę stosuje się w stosunku molowym 1:10 do 1:20, korzystnie 1:1 do 1:5.

Stosunek atomowy kobaltu do platyny wynosi 1:0,0005 do 1:1, korzystnie 1:0,01 do 1:0,3.

Kobalt i chlor lub chlorek stosuje się w stosunku molowym 1:0,02 do 1:2, w szczególności 1:0,05 do 1:1. Przy zastosowaniu dalszego chlorowca lub halogenku utrzymuje się celowo taki sam stosunek molowy między kobaltem i tym drugim chlorowcem lub halogenkiem.

Mieszanina tlenku węgla i wodoru nie powinna zawierać żadnych zanieczyszczeń wpływających na aktywność układu katalizatora, takich jak siarka. Dwutlenek węgla i/lub azot do 5% objętościowych, w odniesieniu do całej mieszaniny, nie są szkodliwe.

Nowy proces można przeprowadzić zarówno w sposób nieciągły, jak również ciągły. Na ogół przeprowadza się reakcję metanolu, monotlenku węgla i wodoru w temperaturze 150–250°C, w szczególności 160–230°C. Ciśnienie utrzymuje się na wartości 200·10⁵–800·10⁵ Pa, korzystnie 450·10⁵–700·10⁵ Pa. Stosunek molowy wodoru do tlenku węgla w gazie syntezowym wynosi 1:1 do 10:1.

Nowy sposób wskazuje, że w obecności fosfin, mających dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce, platyna w kombinacji z kobaltem wykazuje doskonałą skuteczność katalityczną. Nieoczekiwanie selektywność przemiany w etanol zostaje wyraźnie zwiększona, to znaczy z tej samej ilości metanolu wytwarza się sposobem według wynalazku więcej etanolu i mniej produktów ubocznych, niż w znany sposób, jak to wykazano w następującym zestawieniu:

	Katalizator według opisu patent. Stanów Zjedn. Ameryki nr 32 85 948	Katalizator według wynalazku
Ciśnienie	550·10 ⁵ Pa	550·10 ⁵ Pa
Temperatura	200°C	200°C
Selektywność (% wagowe metanolu przereagowanego do etanolu)	54	77

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek. Przykład I. W autoklawie stalowym (pojem-

ność 1 l), wyposażonym w mieszadło skokowe, pomiar temperatury, króciec do pobierania próbek i gazometr, który służy do wychwytywania składników gazowych, umieszcza się 6,25 mola (200 g) metanolu, 1,1 mola (19,80 g) wody, 17 mmoli (2,02 g CoCO₃) Co, 6,7 mmoli (1,00 g NaJ) jodku, 22,1 mmoli (9,11 g) 1,3-bis-(dwufenylofosfino)-propanu i 0,5 mmola (0,168 g PtCl₄) Pt. Następnie ustala się za pomocą gazu syntezowego (CO:H₂=1:3) ciśnienie 550·10⁵ Pa, ogrzewa do temperatury 185°C i kontynuuje reakcję w ciągu 6 godzin przy dotłaczaniu gazu syntezowego.

Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej i rozprężaniu do gazometru pobiera się próbkę średnią, której skład oznaczony metodą chromatografii gazowej, podany jest w tabeli 1.

Przykład II. Otrzymaną w przykładzie I mieszaninę reakcyjną uwalnia się przez destylację od wszystkich składników lotnych i suchą pozostałość stosuje się ponownie do reakcji, jak podano w przykładzie I, z 6,25 mola (200 g) metanolu i 1,1 mola (14,80 g) wody. Następnie ustala się za pomocą gazu syntezowego (CO:H₂=1:3) ciśnienie 550·10⁵ Pa, ogrzewa do temperatury 185°C i kontynuuje reakcję w ciągu 3 godzin przy dotłaczaniu gazu syntezowego.

Pobieranie próbki przeprowadza się, jak podano w przykładzie I, skład badanej próbki oznaczony metodą chromatografii gazowej, podano w tabeli 1.

Przykład porównawczy I. Zachowuje się takie warunki, jakie podano w przykładzie I i II, jednakże nie stosuje się PtCl₄. Reakcję przeprowadza się w sposób, podany w przykładzie I.

Wyniki podane w tabelach 1 i 2. Porównanie przykładów I i II z przykładem porównawczym I wskazuje, że dodany według wynalazku chlorek w postaci PtCl₄ zwiększa przemianę i selektywność reakcji w odniesieniu do etanolu i propanolu.

Przykład porównawczy II. Utrzymuje się takie same warunki, jak podano w przykładzie I, jed-

Tabela 1

Analiza GLC (% wagowe)				
Składnik	Przykłady		Przykłady porównawcze	
	I	II	I	II
alkany	2,2	4,4	2,1	1,1
etery	3,9	1,6	3,6	1,8
estry	1,2	2,2	1,1	0,4
acetale	1,9	0,1	9,2	5,3
metanol	44,1	48,2	67,8	84,5
etanol	40,5	40,3	12,8	5,6
n-propanol	2,7	2,1	0,8	0,5
wyższe alkohole	1,8	0,7	0,8	0,3
pogon + składniki	1,7	0,4	1,8	0,5

nakże zamiast PtCl_4 stosuje się PtJ_2 . Porównanie przykładów I i II z przykładem porównawczym II wskazuje, że PtCl_4 jest szczególnie przydatną formą dodatku platyny.

Tabela 2

	Przykłady		Przykłady porównawcze	
	I	II	I	II
Przemiana w odniesieniu do metanolu (w %)	56	52	32	16
Selektywność w odniesieniu do etanolu (w %)	73	78	40	36
Selektywność w odniesieniu do propanolu (w %)	5	4	3	3

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania etanolu z metanolu i tlenku węgla oraz wodoru, pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze 150—250°C, w obecności katalizatora, który zawiera kobalt, platynę,

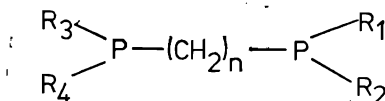
przynajmniej jeden chlorowec albo halogenek, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem $200 \cdot 10^5$ — $800 \cdot 10^5$ Pa w obecności 5—25% wagowych wody w odniesieniu do metanolu i wobec katalizatora, zawierającego dodatkowo fosfinę organiczną mającą dwa miejsca koordynacyjne w cząsteczce, o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są jednakowe albo różne i oznaczają wodór, prostolancuchowe albo rozgałęzione rodniki alkilowe o 1—16 atomach węgla, rodniki cykloalkilowe albo aryłowe o 6—15 atomach węgla, albo R_1 i R_2 lub R_3 i R_4 oznaczają rodnik metylenowy albo etylenowy, a n oznacza liczbę 1, 2, 3, 4, 5, 6 albo 8, przy czym chlorowec lub halogenek stanowi chlor albo chlorek, a molowy stosunek kobaltu do metanolu wynosi 1:20 do 1:10.000, molowy stosunek kobaltu do fosfiny 1:0,1 do 1:20, stosunek atomowy kobaltu do platyny 1:0,0005 do 1:1 i molowy stosunek kobaltu do chloru 1:0,02 do 1:2.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako halogenek stosuje się PtCl_2 , PtCl_4 albo H_2PtCl_6 .

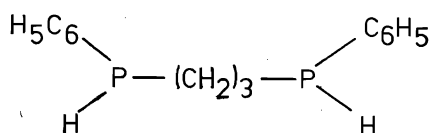
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku molowym kobaltu do metanolu 1:30 do 1:2000 i przy stosunku molowym kobaltu do fosfiny 1:1 do 1:5.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku atomowym kobaltu do platyny 1:0,01 do 1:0,3.

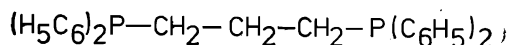
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku molowym kobaltu do chloru 1:0,05 do 1:1.



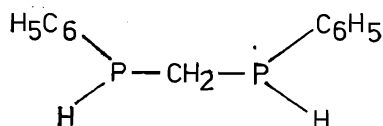
WZÓR 1



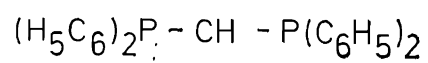
WZÓR 2



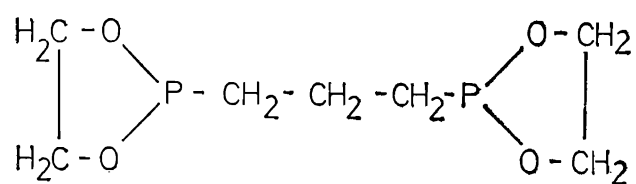
WZÓR 3



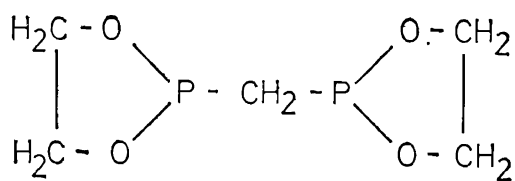
WZÓR 4



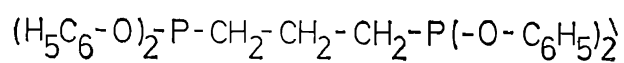
WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8