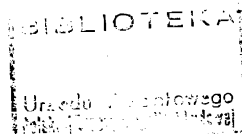


E04c 29/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40604

Kl. 12 o, 5/02

VEB Leuna Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób katalitycznego wytwarzania związków organicznych zawierających tlen, zwłaszcza alkoholi o trzech i większej liczbie atomów węgla

Patent trwa od dnia 9 maja 1956 r.

Znane są sposoby otrzymywania związków organicznych zawierających tlen, zwłaszcza alkoholi alifatycznych, za pomocą katalitycznej syntezy pod wysokim ciśnieniem z wodoru i tlenu węgla.

Zagadnienie to znalazło całkowite rozwiązanie dotychczas tylko w oddawna znanym procesie syntezy metanolu przy zastosowaniu katalizatorów stanowiących trudno redukujące się tlenki metali, jak na przykład mieszaniny tlenku cynku i tlenku chromu.

Stosując alkalizowane katalizatory tego rodzaju otrzymywano również mieszaniny wyższych alkoholi, ale w skali nadającej się do techniki począwszy od butanolu wzwyż, podczas gdy alkohole o dwóch lub trzech atomach węgla w produkcji reakcji otrzymywano znikome ilości.

Wyższe alkohole tworzą się też przeważnie o budowie izo; na tej drodze nie można otrzymać normalnych alkoholi w godnych uwagi ilościach. W końcu produkt tak zwanej syntezy izobutyłowej zawiera obok dużej ilości me-

tanolu najwyżej 15% izobutanolu obok dużej liczby lecz małych ilości, wyższych alkoholi i pochodnych, jak aldehydy, ketony, kwasy, estry itd., których oddzielanie jest wyjątkowo trudne.

Dalej znane jest, że można wytwarzać aldehydy za pomocą tak zwanej keto-syntezy (okso-syntezy), to znaczy przez przyłączanie tlenku węgla i wodoru do olefin, przy katalitycznym działaniu karbonylku kobaltu albo stałych katalizatorów kobaltowych, z których w czasie reakcji powstaje karbonylek kobaltu.

Otrzymane aldehydy można następnie przeprowadzić do alkoholi, na przykład za pomocą znanego sposobu katalitycznego uwodorniania.

Stosowanie lotnych karbonylków metali naraża szereg trudności aparaturowych i związanych z prowadzeniem procesu: również oddzielanie katalizatora karbonylkowego z produktu syntezy związane jest z szeregiem niedogodności.

Stwierdzono, że wyżej wymienione braki i trudności występują zarówno przy katalitycz-

nej wysoko ciśnieniowej syntezie tlenowych związków organicznych z mieszanin tlenku węgla i wodoru, jak również w czasie reakcji przyłączania tlenku węgla i wodoru do olefin, mogą być znacznie zmniejszone, jeśli jako produkt wyjściowy stosuje się mieszaninę gazów, w której obok tlenku węgla i wodoru znajdują się olefiny w niewielkiej ilości, a reakcję prowadzi się w obecności katalizatora stanowiącego kobalt lub związek kobaltu w postaci stałej, osadzony na nośniku zawierającym krzemionkę i potraktowanego związkami zawierającymi siarkę, na przykład siarkowodorem najkorzystniej w sposób łagodny, na przykład przez przepuszczenie go w normalnej temperaturze.

Jako produkt wyjściowy mogą być używane gazy odpadowe o znikomej zawartości olefin, które to gazy z powodu braku zastosowania dotychczas były spalane.

Można również stosować mieszaninę gazów, która utworzona jest z jednej strony z gazów zawierających tlenek węgla i wodoru, z drugiej zaś z gazów odpadowych zawierających olefiny, na przykład z gazów pochodzących z krakowania.

Stwierdzono dalej, że pewne alifatyczne alkohole można otrzymać z doskonałą wydajnością, jeśli do gazów wyjściowych dodać małe ilości olefin, zawierających mniej atomów węgla niż alkohol, który ma być otrzymany.

Tak więc produkt reakcji syntezy zawiera na przykład do 50% propanolu jeśli do gazu wyjściowego dodać 0,5% etylenu podczas gdy, przez dodatek takiej samej ilości propylenu otrzymuje się produkt reakcji, który zawiera około 50% butanolu.

Pożądane alkohole powstają przy tym przeważnie o budowie normalnej. Z gazu wyjściowego zawierającego etylen powstaje propanol składający się prawie wyłącznie z n-propanolu, zaś z gazu zawierającego propylen powstaje butanol, który składa się tylko zaledwie w 1/4 z izobutanolu, zaś w przeważnej ilości z n-butanolu.

W końcu stwierdzono, że aktywność katalizatorów otrzymanych przez strącenie może być podwyższona, jeśli do katalizatora w czasie jego wytwarzania dodać jako promotera nieznaczne ilości alkaliów.

Sprawność pieca, to znaczy stosunek jednostek objętościowych produktu końcowego do jednostek objętościowych katalizatora na 1 godzinę, jest przy takim samym obciążeniu pie-

ca (ilości przepuszczanego gazu) dwukrotnie wyższe od sprawności pieca, osiąganey dotychczas przy technicznej syntezie wyższych alkoholi prowadzonej w obecności alkalizowanych katalizatorów metanolowych.

Dotychczas przy przepływie gazu około 20000-krotnym stosunku do objętości katalizatora osiągało się około 0,15—0,2 litra produktu na litr katalizatora na 1 godzinę: według proponowanego sposobu przy tym samym przepływie gazu, otrzymuje się około 0,3—0,4 litra produktu na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny.

Poza tym tworzenie się projektów ubocznych i wody jest znacznie mniejsze niż przy dotychczas znanej metodzie otrzymywania wyższych alkoholi.

Wybitną zaletą sposobu według wynalazku, w porównaniu z tak zwaną ketosyntezą (okso-synteza), jest całkowite wyeliminowanie karbonylków.

Nie występują więc żadne przeszkody, wywołane tworzenie się lotnych karbonylków metali, w użytym katalizatorze nie można stwierdzić zmniejszenia się zawartości kobaltu, a w produkcie reakcji nie można stwierdzić obecności karbonyliku kobaltu. Dalszą wybitną zaletą sposobu według wynalazku, w porównaniu do keto-syntezy (okso-syntezy), polega na tym, że alkohole otrzymuje się jako główne produkty z dużą wydajnością w jednym procesie.

Nie małe znaczenie posiada również fakt, że temperatura robocza w sposobie według wynalazku jest znacznie niższa niż w dotychczas stosowanej syntezie wyższych alkoholi w obecności alkalizowanych katalizatorów metanolowych. Podczas gdy temperatury konieczne do osiągnięcia wyżej podanych wyników przekraczają w znanym sposobie 400°C, optymalna temperatura robocza w sposobie według wynalazku leży w granicach 300—320°C.

Katalizator można wytwarzać w różny sposób.

Kobalt można osadzać na nośniku w postaci wodorotlenku, węglanu itd., przy czym należy utrzymać odpowiednią wartość pH. Można nośnik nasycić roztworem soli kobaltu i następnie sól tę przeprowadzić w tlenek przez prażenie. W końcu można odpowiedni związek kobaltu i nośnik zmieć na subtelny proszek i dokładnie wymieszać, a następnie w jakikolwiek sposób uformować mieszaninę na odpowiedni kształt.

Katalizator obok kobaltu może zawierać inne metale z grupy żelaza oraz można do niego dodawać jako promotory znikome ilości pierwiastków innych grup układu okresowego.

Przykład I. W obecności zawiesiny ziemi okrzemkowej wytrąca się z roztworu azotan kobaltu za pomocą roztworu sody, przy wartości $\text{pH} = 9-10$, osad węglanu kobaltu. Stężenie roztworu azotan kobaltu tak się dobiera, aby w gotowym katalizatorze stosunek kobaltu do ziemi okrzemkowej wynosił 1:1. Osad przemycywa się przez dekantację tak długo, aż w suchej substancji pozostanie tylko 0,3–0,4% Na_2O . Następnie osad odsącza się, suszy, proszkuje i po dodaniu 1% grafitu prasuje na 4 mm tabletki. Przez gotowy katalizator przepuszcza się w zwykłej temperaturze siarkowodor w ciągu 2 godzin. W piecu wysokociśnieniowym przez 400 cm^3 tego katalizatora w temperaturze 300–320°C, pod ciśnieniem 250 atm., przepuszcza się z szybkością 8 $\text{m}^3/\text{godz.}$ gaz, który zawiera około 60% H_2 , 20% CO , 4% CO_2 , 10% CH_4 , 6% N_2 i poza tym około 0,5% etylenu. Otrzymuje się na 1 litr kontaktu na 1 godzinę 0,35–0,4 litra produktu reakcji, który zawiera obok metanolu i znikomych ilości wyższych alkoholi około 40% propanolu i 10–15% wody.

Przykład II. Rozdrobniony pumeks o wielkości ziarn 3–4 mm nasycy się roztworem azotan kobaltu. Wyszuszony katalizator odnitrowuje się przez ogrzewanie do temperatury 450°C. Nasycanie i odnitrowywanie powtarza się tyle razy, aż stosunek Co i SiO_2 wyniesie około 1:1. Przez ten kontakt przepuszcza się w zwykłej temperaturze siarkowodor w ciągu 2 godzin.

Kontakt stosuje się w takich samych warunkach jak w przykładzie I przepuszczając mieszaninę tlenku węgla, wodoru i około 0,5% etylenu. Otrzymuje się na każdy litr kontaktu na godzinę około 0,3 litra produktu reakcji, który zawiera 50–60% propanolu i 4–6% wody.

Przykład III. Przez katalizator, w warunkach reakcji podanych w przykładzie I, przepuszcza się gaz, który zawiera 66,4% H_2 , 31,0% CO , 0,6% CO_2 , 1% CH_4 i 1% N_2 i do którego dodano 0,5% propylenu.

Produkt reakcji, otrzymywany na każdy litr kontaktu na godzinę w ilości 0,3 litra, zawiera

50–60% butanolu, który składa się z około 25% izobutanolu i 75% n-butanolu.

Przykład IV. Przez 400 cm^3 katalizatora jak w przykładzie II, który zawierał dodatkowo 0,1% V przepuszcza się z szybkością 8 $\text{m}^3/\text{godz.}$, w temperaturze 300–320°C, pod ciśnieniem 850 atm., gaz, którego skład odpowiadał gazowi zastosowanemu w przykładzie III, a do którego zamiast propylenu dodano około 1% n-butyleny. Otrzymano na jeden litr katalizatora na jedną godzinę 0,27 litra produktu reakcji, który zawierał 39% alkoholu amyłowego i 20% estru amyłowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego wytwarzania związków organicznych zawierających tlen, zwłaszcza alkoholu o trzech i większej liczbie atomów węgla z mieszaniny tlenku węgla i wodoru pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, znamienny tym, że do gazu wyjściowego dodaje się niewielką domieszkę olefin i reakcję prowadzi się w obecności katalizatora, który składa się z kobaltu albo związku kobaltu w stanie stałym na nośniku zawierającym krzemionkę, zawiera ewentualnie promotory i został potraktowany związkami zawierającymi siarkę, na przykład siarkowodorem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako gazy wyjściowe stosuje się gazy odpadowe o nieznacznej zawartości olefin albo mieszaninę gazów, składającą się z jednej strony z gazów zawierających tlenek węgla i wodoru, z drugiej zaś strony z gazu odpadowego zawierającego olefiny.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu wytwarzania określonych alkoholi alifatycznych do gazu wyjściowego dodaje się nieznaczne ilości olefin, które zawierają mniej atomów węgla niż alkohol, który ma być wytworzony.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że jako promotor katalizatora stosuje się nieznaczne ilości alkaliów.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych