



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

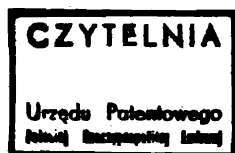
Zgłoszono: 28.10.77 (P. 201802)

Pierwszeństwo: 29.10.76 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.78

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1980

Int. Cl.² C07C 31/00
C07C 29/16



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Institut Francais du Pétrole, Rueil Malmaison
(Francja)

Sposób wytwarzania mieszaniny alkoholi pierwszorzędowych, nasyconych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nasyconych i liniowych alkoholi pierwszorzędowych przez katalityczną syntezę z tlenku węgla i wodoru lub z mieszaniny tlenku z dwutlenkiem węgla i wodoru.

Zasadniczo znane są dwa sposoby wytwarzania alkoholi z gazu syntezowego $\text{CO} + \text{H}_2$: sposób syntezy Fischera i Tropscha przy użyciu alkalizowanych katalizatorów żelazowych oraz sposób syntezy izobutylowej.

Ogólnie biorąc sposoby wytwarzania typu Fischera i Tropscha są mało selektywne i to zarówno pod względem rodzaju produktów, jak i podziału ich ciężarów cząsteczkowych, jak też są one mało wydajne, w zasadzie poniżej 5 kg/m³ katalizatora/godzinę dla danego alkoholu.

Drugim znanym sposobem jest sposób syntezy izobutylowej, wdrożony w Europie w latach 1935—1945. Wywodzi się on z syntezy metanolu, w której jako katalizator stosuje się chromian cynkowy, zmodyfikowany przez dodatek soli alkalicznej, przy czym proces syntezy prowadzi się pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze, odpowiednio pod ciśnieniem 300—400 barów i w temperaturze 380—450°C. Zawartość głównych składników w otrzymywanych produktach jest następująca: metanol 50%, izobutanol 20—40%, reszta n-propanol i wyższe alkohole. Alkohole te mają strukturę nie liniową i dzielą się na pierwszorzędowe i drugorzędowe w proporcji 50:50%.

2

Według dotychczasowego stanu techniki proponowano jako katalizatory do tego rodzaju reakcji niemal wszystkie metale okresowego układu pierwiastków oraz sole w rozmaitych połączeniach.

Opis patentowy francuski nr 1.074.045, zaleca stosowanie katalizatorów strączanych, składających się w większej części z miedzi oraz w mniejszej części z minerału z grupy żelazowców z ewentualnym dodatkiem znanych aktywatorów, jak metale alkaliczne, cynk lub chrom, przy czym opisano katalizator miedziowo-żelazowo-potasowy. Zaznaczono, że obecność miedzi jest szkodliwa w katalizatorach zawierających nikiel lub kobalt. Opisy patentowe brytyjski nr 317.808 i francuski nr 860.678 opisują katalizatory analogiczne do poprzednich. Opis patentowy RFN nr 857.799 opisuje katalizatory zawierające cynk i chrom z ewentualnym dodatkiem innych składników. Opis patentowy niemiecki nr 544.665 zaleca stosowanie metali alkalicznych, ziem alkalicznych lub też ziem rzadkich w nieobecności metali ciężkich.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że niektóre katalizatory, pozwalają zrealizować sposób wytwarzania mieszaniny nasyconych alkoholi pierwszorzędowych przy zastosowaniu jako surowca wyjściowego mieszanin gazów $\text{CO} + \text{H}_2$ lub $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$, który to sposób, w porównaniu z wyżej opisanymi, zapewnia znakomitą selektywność w odniesieniu do alkoholi, wynoszącą powyżej 95%, w szczególności, jeśli się stosuje zalecany sposób wytwarza-

nia katalizatora. Nie tworzą się przy tym praktycznie węglowodory, zaś ilość wytwarzanego metanu jest znikoma.

Sposobem według wynalazku wytwarza się mieszaninę pierwszorzędowych alkoholi o 1—4 atomach węgla, zawierających dużą proporcję pierwszorzędowych alkoholi liniowych o 2—4 atomach węgla.

Selektywność w odniesieniu do liniowych alkoholi pierwszorzędowych o zawartości węgla C_2 i wyżej wynosi często ponad 70% wagowych.

Wydajność jest znaczna i wynosi powyżej 100 kg alkoholi C_2+ /m³ katalizatora na godzinę w porównaniu z wydajnością 20 kg/m³ godzinę alkoholi C_1-C_4 w metodzie Fischera i Tropscha.

Właściwości prowadzenia procesu są odmienne od przyjętych w dotychczasowych metodach, tak więc ciśnienie wynosi zwykle 20—250 barów, korzystnie 50—150 barów, stosunek $H_2/CO, CO_2$ wynosi 0,4—10, w szczególności 0,5—4, zaś temperatura 150°C—400°C, korzystnie 220°C—350°C.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że stosowane katalizatory składają się z co najmniej 4 zasadniczych pierwiastków, a mianowicie z tlenku miedzi, tlenku kobaltu, trzeciego metalu M, którym może być chrom, żelazo, wanad lub mangan oraz z co najmniej jednego tlenku metalu alkalicznego A, którym może być korzystnie lit, sód lub potas. Wzajemne proporcje atomowe tych pierwiastków wyraża następujący wzór ogólny: $C_x C_y M_z A_v$.

W przypadku obecności cynku jego stosunek atomowy wynosi Zn_u .

W powyższym wzorze ogólnym liczba x ma wartość 0,1—1, liczba y 0,1—1, liczba z 0,2—1, liczba u do 0,5, lecz nie więcej jak 0,5 y, zaś liczba v 0,001—0,25 ($x+y+z$). Wzór ten nie określa postaci, w jakiej znajdują się metale. Zgodnie z ogólną zasadą wytwarzania katalizatora metale te są w postaci tlenków, jednakże w trakcie procesu niektóre tlenki mogą ulec w mniejszym lub większym stopniu zredukowaniu.

W zalecanym wzorze katalizatora $x=1$, $y=0,2$ —1,0, $z=0,2$ —1 i $v=0,02$ —0,2, ($x+y+z$).

Metale Cu, Co, M i ewentualnie Zn stosuje się zwykle w postaci tlenków takich, jak CuO , CoO , CrO_3 lub też soli łatwo rozkładających się w podwyższonej temperaturze, jak węglany, siarczany, azotany, szczawiany, winiany, cytryniany, octany, bursztyniany, jak również w postaci związków kompleksowych, jak chromiany lub wanadany.

Przy wytwarzaniu mas katalitycznych zaleca się stosować metody techniczne, pozwalające otrzymać produkt o możliwie jednorodnym składzie i nie ulegający desegregacji składników po wytworzeniu. W szczególności można stosować metody wspólnego strącania oraz sposoby wytwarzania przy użyciu zagęszczaczy takich, jak gumy roślinne. Można też dodawać spoiwa, np. glinę, magnezję lub cement.

Zalecany sposób wytwarzania katalizatorów o najwyższej selektywności polega na sporządzeniu wspólnego roztworu związków metali Cu, Co i M i dodaniu jednego spośród następujących organicznych związków kompleksujących:

- kwasy organiczne dwu- lub więcej karboksylowe, jak kwas szczawiowy, melanowy, bursztynowy lub glutarowy,
- alkoholokwasy, jak kwas glikolowy, mlekowy, jabłkowy, winowy lub cytrynowy,
- aminokwasy, jak kwas aminooctowy, alanina lub leucyna.

Z otrzymanego roztworu odparowuje się wodę, na przykład przez ogrzewanie w temperaturze 200°—600°C i otrzymuje proszek, który aglomeruje się, korzystnie cementem glinowym, zawierającym tlenek glinu i tlenek wapnia w postaci glinianu wapniowego.

Metal A można wprowadzić do roztworu równocześnie z pozostałymi metalami w postaci soli rozpuszczalnej lub też później do gotowego katalizatora.

Formowania katalizatora dokonuje się klasycznymi sposobami technicznymi, w szczególności przez pastylkowanie lub wytłaczanie; można go również zdrażetować przez dodanie w szczególności glinowych zapraw cementowych, które prócz działania wiążącego mają działanie kokatalizujące, dzięki swej zasadowości. Zalecane cementy glinowe zawierają 40—85% wagowych Al_2O_3 i 15—30% wagowych CaO obok ewentualnych niewielkich ilości innych składników. Glin i wapń znajdują się w nich przeważnie w postaci glinianów wapniowych.

Następnie uformowany katalizator suszy się i wypraża, na przykład w temperaturze 400°—1000°C. Wprowadzenia jednego lub więcej metali alkalicznych można dokonać przed lub po uformowaniu katalizatora, na przykład przez jego zaimpregnowanie roztworem soli rozpuszczalnych lub wodorotlenków jednego lub więcej metali z grupy Ia układu okresowego pierwiastków.

Dodatku tego można dokonać przed suszeniem lub prażeniem katalizatora przez wprowadzenie roztworu jednego lub więcej związków rozpuszczalnych metali z grupy Ia. Mogą to być również chromiany lub dwuchromiany jednego lub więcej metali z grupy Ia.

Przykład I. Katalizator A (porównawczy).

Do mieszaniny 160 g bezwodnika kwasu chromowego CrO_3 i 115 g węglanu miedziowego $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ dodaje się 400 ml wody, a następnie 80 g kwasu cytrynowego. Otrzymuje się roztwór, który odwadnia się w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C, a następnie praży przy dostępie powietrza w temperaturze 450°C. Otrzymany proszek o składzie $(Cr_2O_3)_{0,4} \cdot (CuO)_1$ formuje się na pastylki o wymiarach 5 mm×5 mm, które impregnuje się roztworem węglanu potasowego tak, by zawartość potasu wyrażona jako K_2O wyniosła 2% wagowych. Pastylki praży się w ciągu 2 godzin w temperaturze 400°C.

Otrzymany katalizator jest w postaci mieszaniny tlenków zawierającej metale w następujących stosunkach wzajemnych: $Cr_{0,8} Cu_1 K_{0,06}$.

Przykład II. Katalizatory B₁ i B₂.

Do mieszaniny 160 g bezwodnika kwasu chromowego CrO_3 , 483 g azotanu miedziowego $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ i 233 g węglanu kobaltowego $2CoCO_3 \cdot 3Co(OH_2) \cdot nH_2O$ o zawartości 50,5% wago-

wych kobaltu dodaje się 450 ml wody, a następnie po ustaniu wydzielania się gazów wprowadza się 100 g kwasu cytrynowego. Otrzymany roztwór odwadnia się w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C, a następnie praży w temperaturze 450°C.

Połowę otrzymanego w ten sposób proszku o składzie molowym $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,4} \cdot (\text{CuO})_1 \cdot (\text{CoO})_1$ formuje się na pastylki o wymiarach 5×5 mm. Pastylki te impregnuje się następnie roztworem węglanu potasowego tak, by zawartość potasu wyrażona jako K_2O wyniosła 2% wagowych, po czym ogrzewa je w temperaturze 400°C i otrzymuje katalizator B₁, w którym zawartość metali wyraża się następującymi stosunkami molowymi: $\text{Cu}_1 \text{ Co}_1 \text{ Cr}_{0,8} \text{ K}_{0,09}$.

Drugą część proszku miesza się dokładnie z ognioodpornym cementem glinowym typu „Super Secar” o następującym składzie: $\text{Al}_2\text{O}_3=81\%$ wagowych, $\text{CaO}=17\%$ wagowych, $\text{Na}_2\text{O}=0,8\%$ wagowych, $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,1\%$ wagowego + różne domieszki. Mieszanina ta składa się z 70% opisanego wyżej proszku i 30% cementu glinowego. Mieszaninę tę drażetuje się na kulki średnicy 5 mm, spryskując ją w drażetkarce 5% roztworem wodnym węglanu potasowego tak, by zawartość potasu wyrażona jako K_2O wyniosła 1,7% wagowego. Kulki praży się następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze 400°C i otrzymuje katalizator B₂, w którym metale występują w następujących stosunkach molowych: $\text{Cu}_1 \text{ Co}_1 \text{ Cr}_{0,8} \text{ K}_{0,09}$ + cement glinowy.

Przykład III. Katalizator B'₁.

160 g bezwodnika kwasu chromowego Cr_2O_3 , 483 g azotanu miedziowego $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 582 g azotanu kobaltowego $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 450 ml wody, roztwór odwadnia w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C, a następnie praży przy dostępie powietrza w ciągu 3 godzin w temperaturze 450°C. Otrzymany proszek formuje się na pastylki o wymiarach 5×5 mm, które impregnuje się roztworem węglanu potasowego tak, by zawartość potasu wyrażona jako K_2O wyniosła 2% wagowe. Pastylki praży się w ciągu 2 godzin w temperaturze 400°C i otrzymuje katalizator B'₁, w którym metale występują w następujących stosunkach molowych: $\text{Cu}_1 \text{ Co}_1 \text{ Cr}_{0,8} \text{ K}_{0,09}$.

Przykład IV. Katalizator B₃.

Do 3 litrów podgarzanego do temperatury 60°C roztworu wodnego 5 moli węglanu sodowego dodaje się szybko 2 litry roztworu wodnego zawierającego 483 g azotanu miedziowego $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 582 g azotanu kobaltowego $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wytrącony osad dekantuje się, przemywa starannie, odwadnia w temperaturze 200°C, impregnuje roztworem wodnym 18,6 g chromianu potasowego tak, by zawartość potasu wyrażona jako K_2O wyniosła 2%, a następnie traktuje się roztworem wodnym 200 g dwuchromianu amonowego. Produkt suszy się w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C, po czym praży przy dostępie powietrza w temperaturze 450°C w ciągu 2 godzin. Otrzymany proszek formuje się na pastylki o wymiarach 5×5 mm i otrzymuje katalizator B₃, w którym metale występują w następujących stosunkach molowych: $\text{Cu}_1 \text{ Co}_1 \text{ Cr}_{0,8} \text{ K}_{0,09}$.

Przykład V. Katalizator C.

Do mieszaniny 160 g bezwodnika kwasu chromowego Cr_2O_3 , 483 g azotanu miedziowego $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 163 g węglanu kobaltowego o zawartości 50,5% wagowych kobaltu i 37,6 g węglanu cynkowego ZnCO_3 dodaje się 450 ml wody, a następnie 100 g kwasu cytrynowego. Otrzymany roztwór odwadnia się w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C, po czym praży w ciągu 2 godzin w temperaturze 450°C.

Otrzymany proszek formuje się na pastylki o wymiarach 5×5 mm i impregnuje je roztworem węglanu potasowego tak, by zawartość potasu wyrażona jako K_2O wyniosła 2% wagowych. Pastylki praży się następnie w ciągu 2 godzin w temperaturze 400°C i otrzymuje katalizator C, w którym metale występują w następujących stosunkach molowych: $\text{Cu}_1 \text{ Co}_{0,7} \text{ Zn}_{0,3} \text{ Cr}_{0,8} \text{ K}_{0,09}$.

Przykład VI. Katalizatory D, E, F.

Do 9 litrów podgarzanego do temperatury 60°C roztworu wodnego 16 moli węglanu sodowego wlewa się szybko 6 litrów roztworu wodnego, zawierającego 6 moli azotanu miedziowego i 6 moli azotanu kobaltowego. Wytrącony osad dekantuje się, przemywa wodą i odwadnia w temperaturze 200°C. Otrzymany proszek dzieli się na trzy równe części.

Katalizator D. 1/3 proszku impregnuje się roztworem zawierającym 1,6 mola azotanu manganowego, suszy w temperaturze 200°C i praży w ciągu 2 godzin w temperaturze 450°C. Tak otrzymany proszek formuje się na pastylki o wymiarach 5×5 mm, które impregnuje się roztworem węglanu potasowego tak, by zawartość K_2O wyniosła 2% wagowych. Po wyprażeniu w ciągu 2 godzin w temperaturze 400°C otrzymuje się katalizator D, w którym metale występują w następujących stosunkach molowych: $\text{Cu}_1 \text{ Co}_1 \text{ Mn}_{0,8} \text{ K}_{0,12}$.

Katalizator E. 1/3 proszku impregnuje się roztworem, zawierającym 1,6 mola azotanu żelazowego, suszy w temperaturze 200°C i praży przy dostępie powietrza w ciągu 2 godzin w temperaturze 450°C. Otrzymany proszek pastylkuje się, a następnie impregnuje roztworem węglanu potasowego i obrabia termicznie, jak katalizator D, otrzymując w ten sposób katalizator E o następującym składzie molowym: $\text{Cu}_1 \text{ Co}_1 \text{ Fe}_{0,8} \text{ K}_{0,12}$.

Katalizator F. Ostatnią 1/3 część proszku impregnuje się roztworem, zawierającym 1,6 mola wanadanu amonowego i suszy w temperaturze 200°C. Otrzymany proszek formuje się, impregnuje roztworem węglanu potasowego i obrabia termicznie, jak katalizatory D i E, otrzymując w ten sposób katalizator F o następującym składzie molowym: $\text{Cu}_1 \text{ Co}_1 \text{ V}_{0,8} \text{ K}_{0,12}$.

Przykład VII. Katalizator D'. Do mieszaniny 483 g azotanu miedziowego $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 233 g węglanu kobaltowego $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{AH}_2\text{O}$ o zawartości 50,5% wagowych kobaltu, 402 g azotanu manganowego $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dodaje się 600 ml wody a następnie, po ustaniu wydzielania się gazów, 140 g kwasu cytrynowego. Otrzymany roztwór odwadnia się w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C i praży przy dostępie powietrza w ciągu 3 godzin w temperaturze 450°C. Otrzyma-

ny proszek formuje się na pastylki o wymiarach 5×5 mm, które impregnuje się roztworem węgla-
nu potasowego tak, by zawartość potasu wyrażo-
na jako K₂O wyniosła 2% wagowych. Pastylki pra-
ży się w ciągu 2 godzin w temperaturze 400°C
i otrzymuje katalizator D' o takim samym skła-
dzie, jak katalizator D.

Przykład VIII. Katalizator E'. Postępując,
jak przy wytwarzaniu katalizatora D' z tym wy-
jątkiem, że azotan manganowy zastępuje się 646 g
azotanu żelazowego Fe(NO₃)₂·9H₂O, otrzymuje się
katalizator E' o takim samym składzie, jak katali-
zator E.

Aktywność tak wytworzonych katalizatorów do
syntezy pierwszorzędowych alkoholi liniowych z
mieszaniny gazów CO, CO₂ i H₂ określa się wyrażo-
ną w gramach na gram katalizatora ilością róż-
nych produktów, otrzymanych przez przepuszcza-
nie nad katalizatorami pod różnymi ciśnieniami,
w różnych temperaturach i z różnymi szybkościami
liniowymi mieszaniny gazów o składzie: CO—
19%, CO₂—13%, H₂—66%, N₂—2%.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy, w
której użyto następujących skrótów:

V.V.H. — objętość (w warunkach normalnych)
reagentów na godzinę i na objętość katalizatora,

T — temperatura w stopniach Celsjusza,

P — ciśnienie w barach,

DME — eter dwumetylowy.

Selektywność alkoholi wyrażoną stosunkiem:
ilość moli CO+CO₂ przetworzoną na alkohole · 100

ilość przereagowanych moli CO+CO₂

oznacza się przy VVH=4.000, t=250°C i P=60
barów przez przepuszczanie nad katalizatorami
mieszaniny gazów o składzie: CO—19%, CO₂—13%,
H₂—66%, N₂—2%.

Otrzymano następujące wyniki:

Katalizator	Selektywność
B ₁	97
B ₃	94
B' ₁	89
D	84
D'	95
E	82
E'	96

Wyniki te wykazują, że największą selektyw-
ność otrzymuje się na katalizatorze, otrzymanym
metodą odparowania w obecności kwasu cytryno-
wego (katalizator B₁) w porównaniu z katalizato-
rem, otrzymanym przez wspólne strącanie (katali-
zator B₃) i odparowanie bez dodatku kwasu cy-
trynowego (katalizator B'₁). Podobnie selektyw-
ność katalizatorów D' i E', otrzymanych metodą
z kwasem cytrynowym jest lepsza niż odpowied-
nich katalizatorów D i E, otrzymanych przez
wspólne strącanie.

Tablica

Kata- liza- tor	P	T	V.V.H.	Wydajność w g/h/g katalizatora						
				metanol	D.M.E.	etanol	n-propanol	i-propanol	n-butanol	i-butanol
A	60	250 270	4000	0,104	0,002	0,008	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
B ₁	60	250 270	4000	0,076	<0,001 <0,001	0,125	0,063	0,006	0,045	<0,001 <0,001
		120	250	0,130	<0,001	0,244	0,135	0,021	0,108	0,002
			8000	0,208	<0,001	0,341	0,192	0,027	0,150	0,003
B ₂	60	250	4000	0,063	<0,001	0,117	0,058	0,008	0,040	<0,001
B ₃	60	250	4000	0,080	<0,001	0,128	0,069	0,005	0,047	<0,001
C	60	250	4000	0,081	0,002	0,119	0,064	0,008	0,040	<0,001
D	60	250	4000	0,065	<0,001	0,108	0,054	0,010	0,039	<0,001
E	60	250	4000	0,056	<0,001	0,111	0,052	0,015	0,037	<0,001
F	60	250	4000	0,063	0,008	0,104	0,030	0,08	0,029	<0,001

Zastrzeżenia patentowe

Sposób wytwarzania mieszaniny alkoholi pier-
wszorzędowych, nasyconych przez reakcję wodo-
ru z tlenkiem węgla lub z mieszaniny tlenku i
dwutlenku węgla, w obecności katalizatora, w
temperaturze 150—400°C, pod ciśnieniem 20—250
barów, przy stosunku molowym H₂/CO+CO₂ 0,4—
10, **znamienny tym**, że się stosuje katalizator, za-
wierający jako co najmniej cztery podstawowe
składniki tlenek miedzi, tlenek kobaltu, co naj-
mniej jeden pierwiastek M, którym może być
chrom, żelazo, wanad lub mangan oraz co naj-

mniej jeden tlenek metalu alkalicznego A, w sto-
sunkach atomowych: Cu_x Co_y M_z A_v, gdzie x ma
wartość 0,1—1, y 0,1—1, z 0,2—1 i v 0,001—0,25
(x+y+z), i ewentualnie również cynk w stosunku
atomowym Zn_u, gdzie u ma wartość 0—0,5, lecz
nie większą niż 0,5 y.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się katalizator, w którym x=1, y=0,2—1,0,
z=0,2—1 i v=0,02—0,2 (x+y+z).

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się katalizator wraz ze spoiwem, którym mo-
że być tlenek glinu, tlenek magnezu lub cementy.

OZGraf. Lz. 489 (95+17)

Cena 45 zł