

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66499

Patent dodatkowy
do patentu _____

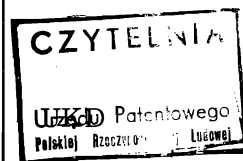
Zgłoszono: 13.XII.1969 (P 137 526)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 14.X.1972

Kl. 12o,27

MKP C07b 3/00



Współtwórcy wynalazku: Lesław Hofman, Piotr Wasilewski

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób utleniania węglowodorów n-parafinowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania węglowodorów n-parafinowych dla otrzymania alifatycznych związków tlenowych takich jak alkohole, etery i ketony.

Znane dotychczas sposoby utleniania węglowodorów n-parafinowych polegające na kontaktowaniu tych węglowodorów z tlenem w obecności katalizatora takiego jak związki manganu i wanadu prowadzą do uzyskania głównie kwasów tłuszczowych z równoczesną destrukcją łańcucha węglowego surowca wyjściowego. Alifatyczne związki tlenowe takie jak alkohole, etery i ketony o małej cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej surowca są produktem ubocznym i powstają z małą wydajnością.

Jedynym znanym sposobem utleniania węglowodorów n-parafinowych w celu otrzymania alkoholi II-rzędowych jest metoda Baszkirowa. Metoda ta polega na kontaktowaniu węglowodorów n-parafinowych z tlenem, przy czym reakcję prowadzi się w fazie ciekłej, a do surowca dodaje się kwasu borowego H_3BO_3 w celu zahamowania reakcji w stadium utworzenia alkoholi. Metoda nie pozwala jednak na równoczesne otrzymanie innych tlenowych związków alifatycznych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu utleniania węglowodorów n-parafinowych prowadzącego do otrzymania mieszaniny alkoholi, eterów, ketonów i innych tlenowych związków alifa-

2

tycznych z zachowaniem długości łańcucha węglowego cząsteczki surowca bez zastosowania inhibitorów. Zagadnienie techniczne, które należy rozwiązać w tym celu polega na znalezieniu takiego katalizatora, który sprzyja utlenianiu węglowodorów n-parafinowych do alkoholi, eterów, ketonów i innych związków tlenowych bez destrukcji łańcucha węglowego cząsteczki surowca.

Cel ten osiągnięto stosując jako katalizator glinokrzemian o porach o średnicy 5Å, zawierający mangan.

Proces utleniania węglowodorów n-parafinowych według wynalazku prowadzi się w temperaturze 200—400°C, przy ciśnieniu atmosferycznym lub wyższym, dowolnym stosunku węglowodorów do tlenu z możliwością stosowania gazów obojętnych rozcieńczających tlen i czasie kontaktowania mieszaniny węglowodorowotlenowej z katalizatorem od 1 do 20 sekund. Ciekłe produkty reakcji rozdziela się na wodę i produkty organiczne. Produkty organiczne z kolei rozdziela się na alifatyczne związki tlenowe i nieprzereagowany surowiec, który ponownie może być użyty do utlenienia. Katalizator stosowany w procesie wymaga okresowej regeneracji. Regenerację katalizatora przeprowadza się przez wypalenie w temperaturze 450—500°C substancji gromadzących się na powierzchni katalizatora tlenem rozcieńczonym gazem obojętnym. Po regeneracji katalizator ponownie może być stosowany w procesie.

Sposób utlenienia węglowodorów n-parafinowych według wynalazku pozwala na otrzymanie alkoholi, eterów, ketonów i innych alifatycznych związków tlenowych o masie cząsteczkowej zbliżonej do masy cząsteczkowej surowca. W przypadku utleniania np. węglowodorów n-parafinowych C_{10} — C_{18} można uzyskać alkohole i ketony, które są cennym i poszukiwanym surowcem do syntez chemicznych oraz znajdują zastosowanie jako plastyfikatory i rozpuszczalniki a także jako środki do flotacji.

W odróżnieniu od znanego sposobu otrzymywania alkoholi przez utlenienie węglowodorów n-parafinowych w obecności inhibitorów, utlenianie według sposobu będącego przedmiotem wynalazku nie wymaga stosowania poza substratami i katalizatorem żadnych dodatkowych substancji, stwarza możliwość otrzymywania również ketonów i eterów alifatycznych. Ponadto, dzięki stałej konsystencji katalizatora proces można prowadzić w rurowym reaktorze przepływowym, co pozwala na intensyfikację i automatyzację procesu.

Przykład I. Katalizator, który stanowią siła cząsteczkową 5A zawierające 1,7% Mn, umieszczono w rurowym reaktorze przepływowym w złożu stałym. Reaktor ogrzano do temperatury 270°C i pod ciśnieniem atmosferycznym przepuszczano przez złożę katalizatora nonan z szybkością 488 g/l katalizatora na godzinę i tlen w stosunku molowym do nonanu jak 1:1. Ciepłe produkty reakcji rozdzielano na wodę i produkty organicz-

ne. Z produktów organicznych wydzielono alifatyczne związki tlenowe przez 4-krotną ekstrakcję metanolem stosując do jednej ekstrakcji 10% objętościowych metanolu. Po oddestylowaniu metanolu uzyskano produkty utlenienia. Stopień przemiany nonanu wynosił 20% z czego 75% stanowiły wysokocząsteczkowe alifatyczne związki tlenowe takie jak ketony, alkohole II-rzędowe i etery zawierające 9 atomów węgla w cząsteczce.

Przykład II. Katalizator, który stanowią siła cząsteczkową 5A zawierające 1,4% Mn, umieszczono w rurowym reaktorze przepływowym w złożu stałym. Reaktor ogrzano do temperatury 300°C i pod ciśnieniem atmosferycznym przepuszczano przez złożę katalizatora dodekan z szybkością 502 g/l katalizatora na godzinę i tlen w stosunku molowym do dodekanu jak 1:1,6. Produkty utlenienia wydzielono jak w przykładzie I. Stopień przemiany wynosił 23% z czego 72% stanowiły wysokocząsteczkowe alifatyczne związki tlenowe takie jak ketony, alkohole II-rzędowe i etery o masie cząsteczkowej około 170.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utleniania węglowodorów n-parafinowych, polegający na kontaktowaniu ich z tlenem w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się glinokrzemian o porach o średnicy $5\text{\AA}$, zawierający mangan, przy czym temperatura procesu wynosi $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$.