



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

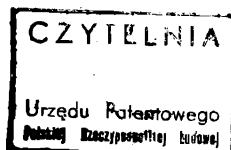
Zgłoszono: 21.04.77 (P. 197526)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

Int. Cl.² B01J 27/00
C07C 41/10



Twórcy wynalazku: Wanda Kiewlicz, Marek Malinowski, Stanisław Malinowski, Aleksander Wielopolski, Piotr Wierchowski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania stałego katalizatora do otrzymywania eterów, zwłaszcza niesymetrycznych

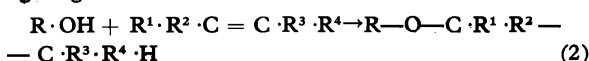
1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stałego katalizatora do otrzymywania eterów, zwłaszcza niesymetrycznych.

Etery o jednakowych lub różnych podstawnikach otrzymuje się albo przez odwodnienie dwu cząstek alkoholi według ogólnego schematu:



albo przez reakcję pomiędzy alkoholem i olefiną, według ogólnego schematu:



gdzie symbole R, R¹, R², R³ i R⁴ oznaczają grupy alkilowe. Wymienione reakcje przebiegają w obecności katalizatorów kwaśnych, przy czym mogą to być katalizatory ciekłe lub stałe. Jako katalizatoray ciekłe stosuje się zwykle kwas siarkowy lub kwas fosforowy albo ich pochodne zaś jako katalizatory stałe żel glinowy, żel krzemionkowy, lub żel mieszany np. glinowo-krzemionkowy nasycone składnikiem aktywnym w postaci kwasu siarkowego, kwasu fosforowego lub ich pochodnych.

Opisane katalizatory są mało selektywne, co prawdopodobnie wynika z tego, że w trakcie procesu wytwarzania eterów składnik aktywny, jedynie zaadsorbowany na podłożu, zostaje stopniowo z niego wymywany.

Z grupy katalizatorów stałych przyspieszających reakcję przedstawioną na schemacie 1 znany jest również katalizator z ziemi okrzemkowej nasyconej kwasem fosforowym (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 282 469) lub katalizator, przyspieszający reakcję przedstawioną na schemacie 2,

2

typu żywic jonowymiennych z grupą sulfonową lub węgli sulfonowanych (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 480 940).

Stwierdzono, że aktywność katalizatora stałego składającego się z nośnika o strukturze żelu nasyconego składnikiem aktywnym, można znacznie zwiększyć, jeżeli nośnik nasyci się dwoma różnymi składnikami aktywnymi, stanowiącymi źródło centrów kwasowych w katalizatorze i podda następnie obróbce termicznej.

W sposobie według wynalazku nośnik nasyci się w dowolnej kolejności lub też równocześnie obydwoma składnikami aktywnymi. Jako jeden ze składników aktywnych stosuje się przy tym tlenowe połączenie siarki w postaci kwasów lub innych związków siarki o charakterze kwasów Brønstedta lub Lewisa, a jako drugi ze składników aktywnych stosuje się tlenowe lub beztlenowe połączenia fosforu również o charakterze kwasów Brønstedta lub Lewisa.

Jako substancje aktywne z grupy tlenowych połączeń siarki stosuje się najkorzystniej kwas siarkowy, kwas chloro- lub fluorosiarkowy, chlorek tionylu, chlorek siarczyny, kwasy arylosulfonowe, ewentualnie zawierające chlorowec w pierścieniu, jak kwas benzeno-, tolueno-, ksylenosulfonowy, kwas chlorobenzenosulfonowy, kwas benzenodwusulfonowy, kwas naftalenosulfonowy oraz kwas tiofenosulfonowy.

Jako substancje aktywne z grupy połączeń fosforu stosuje się korzystnie kwas fosforowy, kwas chloro- lub fluorofosforowy, tróchlorok fosforu, pięciochlorek fosforu, tlenobromek fosforu, tlenofluorek fosforu, tiochlorok fosforu, estry alkilo- lub arylofosforowe oraz ich chlorowcobezwodniki.

Wymienione substancje aktywne nanosi się na nośnik

bezpośrednio lub też w postaci roztworów wodnych lub w rozpuszczalnikach organicznych. Jako rozpuszczalniki organiczne można stosować przy tym węglowodory, ewentualnie chlorowane, jak benzen, toluen, parafiny ciekłe, dwuchlorometan, chloroform, czterochlorek węgla lub tróchloroetylen. Przy nasycaniu nośnika kwasem siarkowym, kwasami arylosulfonowymi i kwasem fosforowym jako rozpuszczalnik najkorzystniej stosuje się wodę. W przypadku stosowania jako składników aktywnych chlorowcobezwodników kwasowych najkorzystniejszymi rozpuszczalnikami są węglowodory.

W sposobie według wynalazku jako nośnik stosuje się w zasadzie jeden ze znanych nośników o strukturze żelu oparty na tlenku krzemu i/lub glinu i/lub tytanu i/lub cyrkonu a więc żel glinowy, krzemionkowy, tytanowy, cyrkonowy lub mieszany żel np. glinowo-krzemionkowy, glinowo-tytanowy, krzemionkowo-cyrkonowy, glinowo-krzemionkowo-cyrkonowy.

Ilość składnika aktywnego stosowanego do nasycania nośnika może być zawarta w szerokich granicach i wynosi 1—60% wagowych w stosunku do ilości nośnika. Globalna ilość obydwu składników aktywnych wprowadzanych do nośnika nie powinna przekraczać 90% wagowych.

Nośnik w postaci proszku lub granulek nasycony mieszaniną substancji aktywnych podgrzewa się najpierw pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem w celu odparowania rozpuszczalnika, a następnie poddaje obróbce termicznej w zakresie temperatur 100—300°C. W przypadku kiedy nośnik nasyca się najpierw tylko jednym składnikiem aktywnym, wówczas przed wprowadzeniem do niego drugiego składnika aktywnego, poddaje się go suszeniu w podwyższonej temperaturze w celu usunięcia rozpuszczalnika.

Końcową obróbkę termiczną katalizatora można przeprowadzić przed zastosowaniem go w procesie otrzymywania eterów. Obróbka ta może mieć jednak miejsce w reaktorze już podczas syntezy eterów.

W wyniku obróbki termicznej uzyskuje się trwałe i wysokoaktywny katalizator, z którego, w przeciwieństwie do wyżej opisanych, znanych katalizatorów stałych, nie zostają wymywane składniki aktywne. Odporność katalizatora na wymywanie świadczy o tym, że pomiędzy składnikami aktywnymi zaszła reakcja i nie tylko zostały one związane między sobą, ale również związane z nośnikami.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono dodatkowo, że składnik aktywny z grupy połączeń fosforu można zastąpić trój- lub pięciofluorkiem antymonu. W tym wariancie sposobu według wynalazku nośnik nasyca się najpierw roztworem SbF_3 lub SbF_5 w rozpuszczalniku organicznym, a następnie odpowiednio kwasem fluoro-siarkowym lub siarkowym i poddaje obróbce termicznej jak wyżej. Ten wariant postępowania prowadzi również do uzyskania katalizatora trwałego i o wysokiej aktywności.

Przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, lecz nie stanowią jego ograniczenia.

Przykład I. 100 g żelu krzemionkowego zarobiono 150 cm³ wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego, uformowano w kulki i po wysuszeniu zalano w atmosferze azotu 10 cm³ kwasu fluorosiarkowego. Suszono w strumieniu azotu w temperaturze 120°C przez 5 godzin, a następnie prażono w temperaturze 200°C przez 3 godziny.

Otrzymany katalizator załadowano do rury katalitycznej ze szkła o długości 30 cm i średnicy 2,5 cm w ilości 20 cm³ (12 g) i przepuszczano przez niego metanol i III rzęd. alkohol amylowy z szybkością 20 cm na godzinę. Uzyskano

konwersję do eteru metylo-III rzęd. amylowego w temperaturze reakcji 105°C, przy selektywności 98%.

Przykład II. 100 g żelu glinowo-tytanowego zawierającego po 50% molowych tlenku tytanu i tlenku glinu (otrzymanego przez zmieszanie 2 moli azotanu glinu i jednego mola tróchlorku tytanu i strącenie w temperaturze około 40°C roztworem amoniaku, sączenie i suszenie w temperaturze około 110°C) rozdrobniono i nasycono wodnym roztworem kwasu fosforowego (10 g H_3PO_4) i 1,5 g SOCl_2 . Następnie całość suszono w temperaturze około 150°C przez 8 godzin a następnie prażono w temperaturze 300°C przez 3 godziny.

Przykład III. Na 10 g żelu glinowego uformowanego w kulki naniesiono 20 g kwasu chlorobenzenosulfonowego z roztworu metanolowego. Katalizator suszono w temperaturze 120°C przez 4 godziny w celu odpędzenia rozpuszczalnika a następnie naniesiono przez sublimację 4 g PCl_5 . Całość ogrzewano w temperaturze 110°C w przepływie gazu obojętnego przez 3 godziny.

Przykład IV. Na 100 g żelu glinowo-krzemionkowego (stosunek molowy $\text{Si}:\text{Al} = 0,75:0,25$) naniesiono 15 g dwuetylochlorofosforanu rozpuszczonego w eterze, a po odpędzeniu rozpuszczalnika w temperaturze 60°C wprowadzono 5 g kwasu toluenodwusulfonowego z roztworu metanolu. Całość ogrzewano pod zmniejszonym ciśnieniem do temperatury 105°C przez 2 godziny.

Przykład V. 100 g żelu krzemionkowo-tytanowego o składzie 80% molowych dwutlenku krzemu i 20% molowych dwutlenku tytanu (otrzymanego przez dodanie 15% wodnego roztworu tróchlorku tytanu do zarobionego wodą Aerosilu, formowanie, suszenie i wygrzewanie w temperaturze około 400°C przez 5 godzin, w strumieniu powietrza) nasycono 30 cm³ 5% roztworem trójfluorku antymonu w dioksanie i suszono w temperaturze 120°C przez 15 godzin. Następnie na tak przygotowane podłoże naniesiono 5% wagowych kwasu siarkowego w postaci 50% wodnego roztworu.

Katalizator, bez uprzedniego prażenia załadowano do rury katalitycznej ze szkła o długości 50 cm i średnicy 3 cm w ilości 60 cm³ (35 g) i ogrzewano do temperatury 110°C w przepływie gazu obojętnego. Po wysuszeniu do rury wprowadzano metanol z szybkością 30 cm³ na godzinę i izobutylen z szybkością 6 LN na godzinę w temperaturze około 85°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Konwersja na tak przygotowanym katalizatorze wynosiła 85% eteru, a selektywność 98,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stałego katalizatora do otrzymywania eterów, zwłaszcza niesymetrycznych, przez nasycanie nośnika o strukturze żelu, opartego na tlenkach krzemu i/lub glinu i/lub tytanu i/lub cyrkonu składnikiem aktywnym w postaci kwasu siarkowego lub kwasu fosforowego lub pochodnej tych kwasów, **znamienny tym**, że nośnik nasyca się w dowolnej kolejności lub równocześnie dwoma różnymi składnikami aktywnymi, z których jeden należy do grupy tlenowych związków siarki w postaci kwasów lub innych związków siarki o charakterze kwasów Brønstedta lub Lewisa a drugi składnik aktywny należy do grupy tlenowych lub beztlenowych połączeń fosforu również w postaci kwasów lub innych związków fosforu o charakterze kwasów Brønstedta lub Lewisa, po czym tak zaimpregnowany nośnik suszy się i poddaje obróbce termicznej w temperaturze 100—300°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny z grupy tlenowych związków siarki

5

stosuje się kwas siarkowy, kwas chloro- lub fluoro-siarkowy chlorek tionylu, chlorek sulfurylu, kwasy arylosulfonowe, ewentualnie chlorowane jak kwas benzeno-, tolueno-, ksylenosulfonowy kwas chlorobenzenosulfonowy, kwas benzenodwusulfonowy, kwas naftalenosulfonowy jak też kwas tiofenosulfonowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik aktywny z grupy tlenowych lub beztlenowych połączeń fosforu stosuje się kwas fosforowy, kwas chloro- lub fluorofosforowy, tróchlorok fosforu, pięciochlorek fosforu, tlenobromek fosforu, tlenofluorek fosforu, tiochlorok fosforu, chlorofosforu dwuetylowy, fenylofosfinę, trójetylofosfinę.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się żel krzemionkowy, żel glinowy, żel tytanowy, żel cyrkonowy lub mieszany żel zawierający tlenek krzemu i/lub glinu i/lub tytanu i/lub cyrkonu jak np. żel

6

glinowo-krzemionkowy, glinowo-tytanowy, krzemionkowo-cyrkonowy, glinowo-krzemionkowo-cyrkonowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do nysycania nośnika stosuje się bezpośrednio składnik aktywny lub jego roztwór w wodzie lub w rozpuszczalniku organicznym.

6. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się węglowodory, ewentualnie chlorowane.

7. Sposób wytwarzania stałego katalizatora do otrzymywania eterów, zwłaszcza niesymetrycznych, przez nasycanie nośnika o strukturze żelu opartego na tlenkach krzemu i/lub glinu i/lub tytanu i/lub cyrkonu składnikiem aktywnym w postaci kwaśu siarkowego lub jego pochodnych, **znamienny tym**, że nośnik nasycy się najpierw roztworem SbF_5 lub SbF_3 w rozpuszczalniku organicznym, a następnie odpowiednio kwasem fluoro-siarkowym lub siarkowym i poddaje obróbce termicznej w temperaturze 100—300°C