

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

296 147

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C07C 29/04 (1968.09)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-982**
(22) Přihlášeno: **19.03.1999**
(30) Právo přednosti: **25.03.1998 GB 1998/9806408**
(40) Zveřejněno: **13.10.1999**
(Věstník č. 10/1999)
(47) Uděleno: **14.11.2005**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **11.01.2006**
(Věstník č. 1/2006)

(73) Majitel patentu:

BP CHEMICALS LIMITED, London, GB

(72) Původce:

Cockman Russell William, Wallacestone, ST
Smith Mark Royston, Dollar, ST

(74) Zástupce:

Dr. Karel Čermák, Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

**Kontinuální způsob hydratace ethylenu,
propylenu nebo jejich směsi**

(57) Anotace:

Kontinuální způsob hydratace ethylenu, propylenu nebo jejich směsi s vodou v plynné fázi na odpovídající alkohol v přítomnosti soli heteropolykyseliny jako katalyzátoru zahrnuje recyklování nezreagovaného olefinu zpět do hydratační reakce a provádí se při molárním poměru vody k olefinu procházejících reaktorem v rozmezí 0,1 až 3,0, hodinové prostorové rychlosti směsi vody a olefinu 0,010 až 0,25 g/min/cm³ katalytického systému, koncentraci heteropolykyselinového katalyzátoru 5 až 40 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost katalytického systému, teplotě 150 až 350 °C a tlaku 1000 až 25 000 kPa. Podstata způsobu spočívá v tom, že soli heteropolykyseliny je sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin kyseliny silikowolframové nebo fosfowolframové, která je rozpustná při teplotě nižší než 40 °C v polárním rozpouštědle, kterým je alespoň jedno polární rozpouštědlo zvolené z množiny zahrnující vodu, alifatické alkoholy obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, glykoly obsahující 2 až 5 uhlíkových atomů a ketony zahrnující methylethylketon a aceton.

CZ 296147 B6

Kontinuální způsob hydratace ethylenu, propylenu nebo jejich směsi

Oblast techniky

5

Vynález se týká kontinuálního způsobu hydratace ethylenu, propylenu nebo jejich směsi s vodou v plynné fázi na odpovídající alkohol v přítomnosti soli heteropolykyseliny jako katalyzátoru, který zahrnuje recyklování nezreagovaného olefinu zpět do hydratační reakce a který se provádí při molárním poměru vody k olefinu procházejících reaktorem v rozmezí 0,1 až 3,0 hodinové prostorové rychlosti směsi vody a olefinu 0,010 až 0,25 g/min/cm³ katalytického systému, koncentraci heteropolykyselinového katalyzátoru 5 až 40 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost katalytického systému, teplotě 150 až 350 °C a tlaku 1000 až 25 000 kPa.

10

15

Dosavadní stav techniky

20

Hydratace olefinů, například ethylenu nebo propylenu, na odpovídající alkoholy jejich hydratací v parní fázi za použití kyseliny fosforečné nesené na křemičitém nosiči jako katalyzátoru je známá. Tento postup popisuje celá řada publikací. Mezi jinými lze jmenovat například patentové dokumenty GB-A-1 570 650, US 4 808 559, GB-A-1 371 905, US 4 038 211, US 4 012 452, GB-A-1 476 534, GB-A-1 306 141, US 3 996 338 a CAN-A-844 004. V každé z těchto publikací je definována povaha použitého křemičitého nosiče pomocí různých parametrů včetně objemu pórů, povrchové plochy, pevnosti v tlaku a čistoty nosiče.

25

30

35

Některé ze známých publikací, například GB-A-1281120, popisují způsob hydratace olefinů v kapalně fázi, který používá heteropolykyselinový katalyzátor. Kromě toho přihláška US 2 173 187 popisuje způsob hydratace olefinů v parní fázi na odpovídající alkoholy, které využívá jako katalytickou heteropolykyselinu komplex aniontů, který obsahuje jeden prvek ze VI. skupiny A podskupiny Periodické tabulky prvků. Tato přihláška uvádí, že katalyzátor lze použít jako takový nebo na nosiči. Nosičem, pokud se použije, je podle této přihlášky výhodně silikagel, ačkoliv lze použít i další křemičité nosiče, například kyselinu křemičitou, japonskou rudku, bentonit, křemelinu nebo azbesty. Podobně patentová přihláška JP A 57 130 935 popisuje způsob hydratace olefinů za použití heteropolykyselinového katalyzátoru neseného na aktivním uhlí. Patentová přihláška US 2 608 534 zase popisuje heteropolykyselinu nesenou na významnější množství anorganického kovového oxidu nebo hydroxidu jako katalyzátor pro celou řadu obecných organických reakcí, mimo jiné pro hydrataci olefinů. Tato přihláška uvádí jako nosiče lumina, oxid thoričitý, oxid titaničitý apod., přičemž výhodným nosičem je alumina.

40

45

50

55

Jedním z problémů použití volných heteropolykyselin jako katalyzátorů pro hydrataci olefinů, například ethylenu a propylenu, na odpovídající alkoholy je to, že tyto katalyzátory jsou vysoce reaktivní a jejich reakce mají tendenci být vysoce exotermní a jejich použití v komerčním měřítku je tedy nebezpečné. Kromě toho použití volných heteropolykyselinových katalyzátorů vykazuje dobrý výkon, pokud se použije v jediné reakci. Nicméně konverze ethylenu na jeden průchod je zpravidla pouze okolo 6 %. Při komerčním provozu je tedy třeba recyklovat nezreagovaný ethylen zpět do reaktoru. Nicméně pokud se volný heteropolykyselinový katalyzátor použije v kontinuálním procesu, jehož součástí je recyklace nezreagovaného olefinu zpět do hydratačního reaktoru s cílem maximalizovat využití olefinové výchozí suroviny, potom má přítomnost stopových příměsí, jakými jsou například aldehydy, ethery, některé alkoholy a některé dimery a trimery olefinu v takto recyklovaném olefinu, tendenci katalyzátor velkou měrou deaktivovat nebo dezintegrovat. Navíc i když některé dřívější přihlášky vynálezu doporučují použití některých solí heteropolykyselin při hydrataci olefinů, žádnou z použitých solí nelze označit jako snadno rozpustnou za okolních podmínek ve snadno dostupných rozpouštědlech, ve většině případů díky vysoké koncentraci kationtů přítomných v soli, například 6 až 12 molům draslíku na 1 mol heteropolykyseliny, které ovlivňují nežádoucím způsobem rozpustnost těchto katalyzátorů. Navíc žádná z těchto solí nebyla použita při kontinuálním způsobu olefinové hydratace, jejíž součástí je

recyklace nezreagovaného olefinu zpět do hydratačního reaktoru. Doposud tedy nebyla popsána žádná konkrétní heteropolykyselina jako katalyzátor pro kontinuální specifický způsob hydratace olefinů na odpovídající alkoholy, u kterých by se neprojevovaly výše popsané problémy.

- 5 Nyní se zjistilo, že tento způsob lze zlepšit použitím specifických solí heteropolykyselin jako katalyzátoru, který má řízenou účinnost, a použitím specifických provozních podmínek.

Podstata vynálezu

10 Vynález se týká kontinuálního způsobu hydratace ethylenu, propylenu nebo jejich směsi s vodou v plynné fázi na odpovídající alkohol v přítomnosti soli heteropolykyseliny jako katalyzátoru, který zahrnuje recyklování nezreagovaného olefinu zpět do hydratační reakce a který se provádí při molárním poměru vody k olefinu procházejících reaktorem v rozmezí 0,1 až 3,0, hodinové
15 prostorové rychlosti směsi vody a olefinu 0,010 až 0,25 g/min/cm³ katalytického systému, koncentraci heteropolykyselinového katalyzátoru 5 až 40 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost katalytického systému, teplotě 150 až 350 °C a tlaku 1000 až 25 000 kPa, jehož podstata spočívá v tom že soli heteropolykyseliny je sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin kyseliny silikowolframové nebo fosfowolframové, která je rozpustná při teplotě nižší než 40 °C
20 v polárním rozpouštědle, kterým je alespoň jedno polární rozpouštědlo zvolené z množiny zahrnující vodu, alifatické alkoholy obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, glykoly obsahující 2 až 5 uhlíkových atomů a ketony zahrnující methylethylketon a aceton.

Výhodně katalyzátor obsahuje nejvýše 4 mol kationtu alkalického kovu nebo 2 mol kationtu kovu alkalické zeminy.
25

Výhodně je katalyzátorem mono- nebo didraselná sůl.

Výhodně je katalyzátor nanesen na křemičitém nosiči.

30 Výhodně se hydratační reakce ethylenu provádí při teplotě 200 až 300 °C.

Výhodně se hydratační reakce propylenu provádí při teplotě 150 až 250 °C.

35 Pod pojmem kyselina silikowolframová nebo fosfowolframová se rozumí kyselina s krystalizační vodou nebo bez ní.

Katalyzátor nemá vhodně více než čtyři mol kationtu alkalického kovu nebo dva mol kationtu kovu alkalické zeminy na mol heteropolykyseliny, výhodně jsou v heteropolykyselinové soli jeden nebo dva jednomocné kationty. Katalyzátor je vhodně nesen na křemičitanovém nosiči, přičemž nesený katalyzátor bude dále označován jako „katalytický systém“. Specifické příklady těchto nosičů zahrnují silikagel nebo syntetické siliky připravené například z vykuřovaných silik nebo z chloridu křemičitého hydrolýzou plamenem. Nosič může mít libovolnou vhodnou fyzikální formu například formu granulí, pelet nebo extrudátů. Takové formy silik jsou dostupné jako
40 patentované produkty společnosti Grace (Grace 57) a Degussa (Degussa 350). Nesený katalyzátor (katalytický systém) se vhodně připraví napuštěním nosiče roztokem soli heteropolykyseliny, který se zase připraví rozpuštěním heteropolykyselinové soli v rozpouštědle, například v alkoholu nebo destilované vodě. Do takto připraveného roztoku se následně přidá nosič. Nosič se vhodně nechá několik hodin nasakovat v roztoku soli heteropolykyseliny, kterým se v pravidelných intervalech ručně zamíchá, načež se vhodně přefiltruje pomocí Büchnerovy nálevky, čímž se odstraní
45 veškerý přebytek katalyzátoru a rozpouštědla.

Rovněž lze použít další impregnační techniky, například techniku pracující s prahovou vlhkostí.

Takto připravený vlhký nesený katalyzátor se následně vhodně umístí do pece, kde se nechá několik hodin sušit za zvýšené teploty, načež se nechá ochladit na pokojovou teplotu v exsikátoru. Hmotnost katalyzátoru na nosiči, vyjádřené v g/l, je možné odvodit z hmotnosti katalyzátoru po vysušení a hmotnosti použitého nosiče. Tento katalyzátor (vyjádřeno v hmotnostních jednotkách) se následně použije při provádění příslušného způsobu, jakým je například hydratace olefinů.

Stupeň hydratace heteropolykyseliny může ovlivnit kyselost katalyzátoru a tedy jeho účinnost. Takže jeden z těchto účinků impregnace nebo oba a hydratace olefinu mohou pravděpodobně změnit hydratační oxidační stav kovů v solích heteropolykyselin, tj. aktuální katalytické druhy za provozních podmínek nemusí zachovat hydratačně/oxidační stavy kovů v solích heteropolykyselin použitých při impregnaci nosiče. Dá se tedy přirozeně očekávat, že takový hydratační a oxidační stav může být u použitých katalyzátorů po reakci jiný.

Nesený heteropolykyselinový katalyzátor (katalytický systém) se může dále modifikovat přidáním kyseliny fosforečné nebo další minerální kyseliny.

Hydratace olefinů se provádí za použití následujících reakčních podmínek:

- a) molární poměr vody a olefinu procházejících reaktorem se pohybuje v rozmezí od 0,1 do 3,0, výhodně od 0,1 do 1,0;
- b) plynná hodinová prostorová rychlost (GHSV) směsi vody a olefinu se pohybuje od 0,010 do 0,25 g/min/cm³ katalytického systému, výhodně od 0,03 do 0,10 g/min/cm³ katalytického systému;
- c) koncentrace katalyzátoru se pohybuje od 5 do 40 % hmotn./hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti katalytické kompozice, výhodně od 10 do 30 % hmotn./hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti katalytického systému.

Olefinová hydratační reakce se provádí při teplotě 150 °C až 350 °C. Vhodným teplotním rozmezím pro provádění hydratace ethylenu na ethanol je rozmezí od rosného bodu ethylenu do teploty 350 °C, výhodně rozmezí od 200 °C do 300 °C, přičemž vhodným teplotním rozmezím pro provádění hydratace propylenu na izopropanol je teplotní rozmezí od rosného bodu propylenu do 300 °C, a výhodně od 150 °C do 250 °C.

Olefiny lze použít v čisté podobě jako směs olefinů, která poskytuje odpovídající směs alkoholů. Pro tyto účely lze tedy například použít smíšené uhlovodíkové výchozí suroviny, které poskytují rafinerii při kapalinovém katalytickém krakování a které obsahují směs nasycených a nenasycených uhlovodíků se 2 až 3 atomy uhlíku. Způsob podle vynálezu se provádí v parné fázi, tj. jako olefin, tak voda jsou v parné fázi nad katalytickou kompozicí, odsazeně od malého podílu jednotlivých plynných reakčních složek, který se rozpustí v katalytickém systému. Dá se předpokládat, že hydratační reakce probíhá mezi těmito rozpouštěnými reakčními složkami. Během reakce se jako vedlejší produkty tvoří ethery odpovídající použitému olefinu. Způsob se dále zlepšuje a optimalizuje recyklací nezreagovaného olefinu, pokud je to žádoucí po odstranění nezreagovaných nečistot, zpět do reaktoru.

Hydratační reakce se provádí tak, že se katalytická kompozice umístí do reaktoru, reaktor se zavře a katalytická kompozice se následně zahřeje na reakční teplotu. Katalytická kompozice se zahřeje na teplotu 150 °C až 300 °C, v závislosti tom, jaký konečný produkt je třeba získat. Například pokud má být konečným produktem hydrolyzy ethylenu ethanol, potom se katalytický systém vhodně zahřeje na 200 °C až 280 °C, výhodně na 200 °C až 260 °C, výhodněji na 210 až 245 °C. Na druhé straně, pokud má být finálním produktem hydrolyzy propylenu izopropanol, potom se katalytická kompozice vhodně zahřeje na teplotu o něco vyšší než je rosný bod až na teplotu 225 °C nebo výhodně na teplotu o něco vyšší než je rosný bod až 185 °C. Jakmile katalytická kompozice dosáhne požadované teploty, do reaktoru se zavede vsádka olefinu a vody v parní fázi. Molární poměr vody ku olefinu procházejících reaktorem se vhodně pohybuje

v rozmezí od 0,1 do 3,0, výhodně od 0,1 do 1,0 a výhodněji od 0,25 do 0,45. Prostorová rychlost směsi vodní páry a olefinu procházející reaktorem je podrobena mírným změnám v závislosti na tom, zda se jako olefin použije ethylen nebo propylen. V případě ethylenu se například prostoro-
 5 0,050 g/min/cm³ katalytické kompozice. V případě směsi propylenu a vodní páry se prostorová rychlost vhodně pohybuje od 0,010 do 0,100, výhodně od 0,020 do 0,100, výhodně od 0,02 do 0,07 g/min/cm³ katalytické kompozice.

Hydratační reakce se provádí při tlaku, který se pohybuje v rozmezí od 1000 do 25 000 kPa, přičemž pro hydrataci ethylenu je vhodným tlakovým rozmezím rozmezí od 3000 do 10 000 kPa, zatímco hydratace propylenu se vhodně provádí v tlakovém rozmezí 2000 až 7600 kPa. Účinnost katalytického systému se měřila tak, že se sledovalo celkové množství získaného alkoholu, etheru a nezreagovaného olefinu za jednu hodinu při standardních zkušebních podmínkách (tj. podmínkách specifikovaných v níže uvedených příkladech).

15 Produkce alkoholu a etheru se měřila plynovou chromatografií (viz níže), zatímco nezreagovaný olefin se měřil pomocí objemového plnicího průtokoměru mokrého typu.

Nyní se tedy zjistilo, že zde popsaným použitím aminosloučeniny je možné nejen zvýšit produktivitu procesu (výtěžek vztažený na určitý prostor a určitou časovou jednotku „space-time-yield“ dále jen „STY“), ale rovněž prodloužit životnost nosiče, čímž se redukuje frekvence výměny nosiče.

25 Vynález bude podrobněji objasněn pomocí následujících příkladů. Je však třeba uvést, že následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

30

Příklad 1 Příprava katalyzátoru

35 Kyselina 12-wolframkřemičitá x H₂O (x ≈ 24,730 g) se rozpustila v destilované vodě (800 ml), do které se přidala kyselina orthofosforečná (1,488 g 85% hmotn./hmotn. koncentrace). V samostatném zásobníku se KHCO₃ (11,15 g) rozpustil ve vodě (50 ml) a potom pozvolna přidával za stálého míchání do kyselinového roztoku. Zásobník se třikrát propláchl destilovanou vodou (50 ml, celkový přidávaný objem 150 ml) a průplachy se přidaly do kyselinového roztoku. (Množství KHCO₃ se zvolilo tak, aby poskytlo jeden molární ekvivalent draslíku na 1 mol kyseliny
 40 12-wolframkřemičité x H₂O rozpuštěné v roztoku). Potom co ustal vývoj CO₂ se roztok míchal ještě 15 minut. Potom se do roztoku přidala silika Grace 57 (1,2 l), tj. v podstatě čistý silikový nosič (>99,8 % hmotn./hmotn. siliky), která se nechala následujících 24 hodin nasakovat. Po nasáknutí se katalyzátor jednu hodinu zbavoval přebytečného roztoku a následně 16 hodin sušil
 45 při 105 °C. Jeden litr finálního katalyzátoru, který vážil 551 g, obsahoval 151 g/l kyseliny.

Postup

50 V zařízení, které používá recyklovaný (nezreagovaný) ethylen se plynný produkt opouštějící reaktor ochladil ve vysokotlakém chladiči na 20 °C před tím, než prošel do vysokotlakého separátoru kapaliny a plynu, kde se separovala fáze bohatá na vodu a fáze bohatá na ethylen. Fáze bohatá na vodu, která obsahovala hlavní část produktu, tj. ethanolu, a vedlejšího produktu, tj. diethyletheru a acetaldehydu, se vedla za okolního tlaku regulační tryskou do sběrného kotle. Proud bohatý na ethylen se vedl ze separátoru plynu a kapaliny na dno promývací věže, kde se
 55 střetl s protiproudým proudem vody, která zachytila většinu ethanolu zbývajících v plynném

proudu, který proudil nahoru. Vyčištěný plynný proud, který převážně tvoří ethylen, ale který v tomto místě obsahoval 90 mg/l diethyletheru, 5 mg/l acetaldehydu se méně než 0,5 mg ethanolu na litr plynu (měřeno při normálních teplotách a tlacích) se následně vedl do recyklačního stroje, odkud se recykloval zpět do reaktoru. Průtok vody zaváděný do promývací věže byl v tomto místě 1300 ml/h a hladina vody ve věži se udržovala pomocí regulačního systému a regulačního ventilu vypouštějícího kapalinu. Kapalina opouštějící promývací věž, která obsahovala ethanolový produkt zařízení, se smísila s kapalným produktem ze separátoru kapaliny a plynu.

Podmínky

Do reaktoru se umístil jeden litr katalyzátoru (obsah kyseliny 151 g/l), který se připravil ve výše popsaném příkladu 1. Potom se do zařízení zavedl ethylen a nastavily se a stabilizovaly vhodné podmínky. Tlak na vstupu do reaktoru byl 6980 kPa; teplota na vstupu do reaktoru byla 225,1 °C; teplota na výstupu z reaktoru byla 245,6 °C; průtok recyklovaného ethylenu byl 1500 g/h; molární poměr vody ku ethylenu na vstupu do reaktoru byl 0,387; průtok vody promývací věží dosahoval 1300 ml/h při teplotě okolí 21 °C (výhodně 20 až 30 °C).

Následujícího výkonu se dosáhlo na poloprovozním zařízení při použití katalyzátoru, který se připravil v příkladu 1: produktivita ethylenu 163,5 STY; diethyl-etheru 7,02 STY; acetaldehydu 0,60 STY; selektivita na ethanol 94,6 % (selektivita je definována jako poměr molů ethylenu převedených na ethanol ku celkovému počtu molů ethylenu převedeného na produkty).

Kontrolní test (nikoliv podle vynálezu)

Nyní bude popsán experiment, prováděný podobným způsobem jako v příkladu 1, ale v zařízení, ve kterém se nezreagovaný ethylen nerecykloval zpět do reaktoru. Výsledky se získaly v zařízení pracujícím s reaktorem, který obsahoval 50 ml katalyzátoru podobného katalyzátoru z příkladu 1 za izotermických podmínek se vynásobily 20x, aby mohly být porovnány s katalyzátorem z příkladu 1.

Tlak na vstupu do reaktoru byl 4825 kPa; teplota na vstupu do reaktoru byla 235,0 °C; průtok ethylenu byl 1440 g/h a molární poměr vody ku ethylenu na vstupu do reaktoru dosahoval 0,30.

Na poloprovozním zařízení a za použití katalyzátoru z tohoto kontrolního testu se získal následující výkon: produktivita ethanolu 97 STY; diethyletheru 163 STY; acetaldehydu 7,2 STY; selektivita na ethanol 31,6 % (selektivita je definován výše).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kontinuální způsob hydratace ethylenu, propylenu nebo jejich směsi s vodou v plynné fázi na odpovídající alkohol v přítomnosti soli heteropolykyseliny jako katalyzátoru, který zahrnuje recyklování nezreagovaného olefinu zpět do hydratační reakce a který se provádí při molárním poměru vody k olefinu procházejících reaktorem v rozmezí 0,1 až 3,0 hodinové prostorové rychlosti směsi vody a olefinu 0,010 až 0,25 g/min/cm³ katalytického systému, koncentraci heteropolykyselinového katalyzátoru 5 až 40 % hmotnosti, vztaheno na celkovou hmotnost katalytického systému, teplotě 150 až 350 °C a tlaku 1000 až 25 000 kPa, **v y z n a ě n ý t í m**, že soli heteropolykyseliny je sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin kyseliny silikowolframové nebo fosfowolframové, která je rozpustná při teplotě nižší než 40 °C v polárním rozpouštědle, kterým je alespoň jedno polární rozpouštědlo zvolené z množiny zahrnující vodu, alifatické alkoholy obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, glykoly obsahující 2 až 5 uhlíkových atomů a ketony zahrnující methylethylketon a aceton.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že katalyzátor obsahuje nejvýše 4 mol kationtu alkalického kovu nebo 2 mol kationtu kovu alkalické zeminy na 1 mol heteropolykyseliny.
- 5 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačený tím**, že katalyzátorem je mono- nebo didraselná sůl.
4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že katalyzátor je nanesen na křemičitém nosiči.
- 10 5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačený tím**, že hydratační reakce ethylenu se provádí při teplotě 200 až 300 °C.
- 15 6. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačený tím**, že hydratační reakce propylenu se provádí při teplotě 150 až 250 °C.

20

Konec dokumentu
