



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **359479**

(51) Int.Cl.

C07C 27/04 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **02.04.2003**

(54) **Sposób wytwarzania alkoholi lub mieszaniny alkoholi i aldehydów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.10.2004 BUP 20/04

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.06.2008 WUP 06/08

(73) Uprawniony z patentu:

Politechnika Warszawska, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Jacek Kijeński, Warszawa, PL

**Justyna Szkuta Kowalska, Grodzisk
Mazowiecki, PL**

Elżbieta Fedoryńska, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

**Grażyna Padee,
Zespół Rzeczników Patentowych**

(57) 1. Sposób wytwarzania alkoholi lub mieszanin alkoholi i aldehydów na drodze katalitycznej redukcji wodorem kwasów karboksylowych, w obecności katalizatorów metalicznych i tlenkowych, na nośniku tlenkowym, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się Ni-Fe-CoO lub Ni-CoO lub Fe-CoO osadzone na TiO₂, Al₂O₃, lub SiO₂, proces prowadzi się w sposób ciągły, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 225-325°C, przy obciążeniu złoża od 1 do 3 g·g⁻¹·h⁻¹, przy stosunku molowym kwas : wodór od 1:7 do 1:12.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholi lub mieszaniny alkoholi i aldehydów drogą katalitycznej redukcji wodorem kwasów karboksylowych w układzie przepływowym. Alkohole znajdują zastosowanie w produkcji nowoczesnych środków powierzchniowo czynnych łatwo ulegających biodegradacji, jako surowce do syntez, rozpuszczalniki, dodatki do paliw itp. Aldehydy są między innymi ważnymi półproduktami w przemyśle środków zapachowych.

Wśród katalitycznych metod redukcji kwasów karboksylowych lub ich estrów znany jest sposób prowadzenia procesu w obecności katalizatorów stałych, wymagający wysokiego ciśnienia wodoru. Najczęściej stosowane są trzy grupy katalizatorów: katalizatory zawierające metale szlachetne Pd, Ru, Re, Pt osadzone na nośnikach [Patent EP 198691; Patent JP 4159240], przy których stosowano ciśnienia wodoru w granicach 50-200 atm., katalizatory tlenkowe, chromit miedzi [Patent US 4804790; Patent EP 790074; Patent PL 118979; Patent PL 163671] i chromit miedzi wzbogacony tlenkami cynku, baru, glinu (ciśnienia wodoru 200-300 atm.) oraz częściowo zredukowane katalizatory zawierające Co, Sn, osadzone na nośnikach tlenkowych (ciśnienia wodoru 10-100 atm.) [Patent Fr 2735770].

Znany jest również sposób otrzymywania aromatycznych i alifatycznych aldehydów z kwasów karboksylowych i ich pochodnych drogą redukcji gazowym wodorem. Procesy prowadzi się pod niewysokimi ciśnieniami, od 1 do 20 atm., w temperaturach 200-400°C, w obecności katalizatorów stałych. Jako katalizatory stosowano: Ru, Sn [Patent EP 539274], tlenki wanadu na różnych nośnikach tlenkowych [Patent US 4950799], tlenki żelaza osadzone na Cr_2O_3 i Al_2O_3 [Patent EP 178718], mangan osadzony na kwasowych nośnikach tlenkowych [Patent EP 290096], tlenek cyrkonu z Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Bi, Re, Pb i pierwiastki grupy III [Patent EP 150961; Patent US 4613700] (tylko aldehydy aromatyczne, głównie benzaldehyd). Jednak w celu uzyskania znanymi metodami znaczącej wydajności i selektywności aldehydów stosowane są bardzo małe obciążenie katalizatora kwasem LHSV=0,01:0,2/h. W konsekwencji niezbędne jest użycie dużych ilości katalizatora, a reakcja przebiega bardzo powoli, co ma istotne znaczenie w warunkach przemysłowych.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu, który pozwalałby na otrzymywanie z wysoką wydajnością alkoholi i mieszanin alkoholi i aldehydów z kwasów karboksylowych pod ciśnieniem atmosferycznym, z zadowalającą szybkością i wydajnością.

Sposób wytwarzania alkoholi lub mieszanin alkoholi i aldehydów według wynalazku charakteryzuje się tym, że kwasy karboksylowe poddaje się katalitycznej redukcji wodorem, w obecności katalizatorów metalicznych i tlenkowych, na nośniku tlenkowym. Jako katalizatory stosuje się Ni-Fe-CoO lub Ni-CoO lub Fe-CoO osadzone na TiO_2 , Al_2O_3 lub SiO_2 . Proces prowadzi się w sposób ciągły, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 225-325°C, przy obciążeniu złoża od 1 do 3 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, przy stosunku molowym kwas : wodór od 1:7 do 1:12. Korzystne jest, jeżeli w sposobie według wynalazku używa się katalizatora otrzymanego z roztworu octanu lub azotanu niklu, octanu lub acetyloacetianu kobaltu i żelaza.

Katalizatory korzystnie zawierają od 0,5 do 1% wag. Ni, nie więcej niż 2% wag. Fe, od 5 do 20% wag. CoO.

Jako kwasy karboksylowe stosuje się krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe lub kwasy tłuszczowe.

Sposób według wynalazku, dzięki odpowiedniemu składowi katalizatora, pozwala na otrzymywanie z wysoką wydajnością alkoholi i mieszanin alkoholi i aldehydów w procesie uwodarniania przeprowadzonym pod ciśnieniem atmosferycznym i przy większych przepływach niż w sposobach znanych.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

P r z y k ł a d 1. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% Ni-2% Fe-18% CoO- SiO_2 . Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu propanowego i wodoru w stosunku molowym 1: 8. Obciążenie złoża katalizatora kwasem było stałe i wynosiło 1 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 250°C, uzyskując 1-propanol z wydajnością 73,3%, 6,7%propanalu, 0,4% 2-butanonu, 0,2% 3-pentanonu i 19,4% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 2. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% M-2% Fe-18% CoO- SiO_2 . Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu piwalowego i wodoru w stosunku molowym 1:7. Obciążenie złoża katalizatora kwasem było stałe i wynosiło 2 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 275°C, uzyskując 86,4% alkoholu piwalowego, 6,5% aldehydu piwalowego i 7,1% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 3. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% Ni-2% Fe-18% CoO-SiO₂. Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu oktanowego i wodoru w stosunku molowym 1: 8. Obciążenie złoża katalizatora kwasem wynosiło 1 g·g⁻¹·h⁻¹. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 250°C, uzyskując 1-oktanol z wydajnością 54,8%, 10,0% 1-oktanal, 10,4% 7-pentadekanonu, 9,4% węglowodorów i 15,4% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 4. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% Ni-20% CoO-SiO₂. Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu laurylowego i wodoru w stosunku molowym 1:10. Obciążenie złoża katalizatora kwasem wynosiło 1 g·g⁻¹·h⁻¹. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 200°C, uzyskano: 20,3% węglowodorów, 55,0% alkoholu laurylowego i 24,7% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 5. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% Ni-2% Fe-18% CoO-SiO₂. Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu propanowego i wodoru w stosunku molowym 1: 8. Obciążenie złoża katalizatora kwasem było stałe i wynosiło 2 g·g⁻¹·h⁻¹. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 325°C, uzyskując propanal z wydajnością 13,02%, 17,14% 1-propanolu, 0,35% 2-butanonu, 0,45% 3-pentanonu i 69,04% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 6. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% Ni-2% Fe-18% CoO-SiO₂ do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu oktanowego i wodoru w stosunku molowym 1: 8. Obciążenie złoża katalizatora kwasem wynosiło 2 g·g⁻¹·h⁻¹. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 325°C. Uzyskując 1-oktanol z wydajnością 29,63%, 26,98% 1-oktanolu, 15,21% 7-pentadekanonu, 17,24% węglowodorów i 10,94% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 7. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% Ni-20% CoO-SiO₂. Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu piwalowego i wodoru w stosunku molowym 1:6. Obciążenie złoża katalizatora kwasem było stałe i wynosiło 2 g·g⁻¹·h⁻¹. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 325°C, uzyskując 23,05% aldehydu piwalowego, 51,25% alkoholu piwalowego, i 25,70% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 8. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 2% Fe-18% CoO-SiO₂. Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu izomasłowego i wodoru w stosunku molowym 1:8. Obciążenie złoża katalizatora kwasem było stałe i wynosiło 1 g·g⁻¹·h⁻¹. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 325°C, uzyskując 13,36% aldehydu izomasłowego, 40,48% alkoholu izomasłowego, i 46,16% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 9. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% Ni-2% Fe-18% CoO-TiO₂. Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu propanowego i wodoru w stosunku molowym 1,8. Obciążenie złoża katalizatora kwasem było stałe i wynosiło 1 g·g⁻¹·h⁻¹. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 250°C, uzyskując 1-propanol z wydajnością 21,7%, 3,7%propanalu, 1,2% 2-butanonu, 1,0% 3-pentanonu i 72,4% nieprzereagowanego kwasu.

P r z y k ł a d 10. W przepływowym reaktorze rurowym umieszczono 3 g katalizatora 0,5% Ni-20% CoO-Al₂O₃. Do reaktora w sposób ciągły doprowadzano mieszaninę kwasu propanowego i wodoru w stosunku molowym 1: 8. Obciążenie złoża katalizatora kwasem było stałe i wynosiło 1 g·g⁻¹·h⁻¹. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 250°C, uzyskując 1-propanol z wydajnością 36,1%, 6,2%propanalu, 1,4% 2-butanonu, 0,8% 3-pentanonu i 55,5% nieprzereagowanego kwasu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkoholi lub mieszanin alkoholi i aldehydów na drodze katalitycznej redukcji wodorem kwasów karboksylowych, w obecności katalizatorów metalicznych i tlenkowych, na nośniku tlenkowym, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się Ni-Fe-CoO lub Ni-CoO lub Fe-CoO osadzone na TiO₂, Al₂O₃, lub SiO₂, proces prowadzi się w sposób ciągły, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 225-325°C, przy obciążeniu złoża od 1 do 3 g·g⁻¹·h⁻¹, przy stosunku molowym kwas : wodór od 1:7 do 1:12.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory zawierające od 0,5 do 1% wag. Ni, nie więcej niż 2% wag. Fe, od 5 do 20% wag., CoO.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizatory otrzymane z roztworu octanu lub azotanu niklu, z octanu lub acetyloacetonianu kobaltu, z octanu lub acetyloacetonianu żelaza.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwasy karboksylowe stosuje się krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe lub kwasy tłuszczowe.