

Katalizator do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu i sposób wytwarzania katalizatora do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu.

Wynalazek dotyczy również sposobu wytwarzania katalizatora do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu..

Znany z amerykańskiego opisu patentowego USA6399812 katalizator do produkcji estrów alifatycznych, w tym octanu etylu z alkoholu etylowego zawiera metale Pt, Pd, Ru, Rh, Re, Ir lub ich układy bimetaliczne osadzone na zeolitach Y, beta, mordenicie, ZSM-5 bądź ich mieszaninach, przy czym surowiec zawiera tlen.

Katalizator do utleniania alkoholu etylowego tlenem cząsteczkowym opisany w amerykańskich patentach US5304678 i US5334751 stanowi pirofosforan tytanu domieszkowany Cd, Au, Zn, Tl, metalami alkalicznymi i metalami ziem alkalicznych w określonych w patencie proporcjach, przy czym produkt takiej przemiany oprócz octanu etylu zawiera także kwas octowy.

Według europejskiego patentu EP0990638 pallad osadzony na krzemionce służy do bezpośredniego utleniania etanolu powietrzem w celu produkcji octanu etylu. Natomiast pallad, promowany co najmniej jednym z elementów: selenem, tellurem, antymonem, bizmutem, cyną i/lub ołowiem, osadzony na krzemionce katalizuje przemianę etanolu i tlenu do octanu etylu i kwasu octowego jak w patencie US 20030092936.

W przypadku produkcji octanu etylu przez odwodornienie alkoholu etylowego, w amerykańskim patencie US8558025 opisany jest katalizator miedziowy zawierający cynk jako aktywator. Podobnie, kontakt miedziowy zawierający trudno redukowalne tlenki, jak tlenek cynku i tlenek magnezu stosowany w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem opisany jest w patencie GB312345, a miedź na ziemi okrzemkowej zawierającej 10% tlenku uranu opisuje patent GB470773.

Katalizator do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu według opisu patentowego znany jest z polskiego zgłoszenia patentowego PL 393737, zawiera układ, o strukturze typu perowskitu ABO_3 , mieszaniny tlenków lantanu lub lantanowca i manganu w ilości od 35% do 65% molowych tlenku lantanu lub lantanowca, w przeliczeniu na La(III) i od 35% do 65% molowych tlenku manganu, w przeliczeniu na Mn(III) oraz domieszki do 30% molowych pierwiastków grup VIII – XI. Korzystnie jest gdy katalizator osadzony jest na nośniku katalitycznym $La-Al_2O_3$ o dobrze rozwiniętej i stabilnej termicznie powierzchni właściwej.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest katalizator do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu charakteryzujący się tym, że zawiera tlenek cynku, o strukturze wurcytu, domieszkowany nanocząstkami złota w ilości od 0,02 do 5% molowych w stosunku do tlenku.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania katalizatora do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu polegający na tym, że z roztworu wodnego soli cynku i substancji strącającej wytrącają się podczas grzania nanocząstki tlenku cynku, przy czym w trakcie wytrącania domieszkuje się nanocząstki złota w ilości od 0,02 do 5% molowych w przeliczeniu na tlenek cynku, a tak otrzymany osad płucze się celem usunięcia zbędnych jonów, poddaje suszeniu, a następnie wygrzewa w temperaturze powyżej $200^\circ C$.

Korzystnie do roztworu wyjściowego jako prekursor jonów cynku dodaje się chlorek cynku, azotan cynku lub octan cynku.

Korzystnie czynnikiem strącającym osad prekursora z roztworu soli cynku jest heksametylenotetraamina i/lub takie wodorotlenki jak amonowy, tetrametyloamonowy tetraetyloamonowy.

Główną zaletą nowego katalizatora jest wysoka selektywność i wydajność reakcji przemiany alkoholi pierwszorzędowych do estrów, zwłaszcza alkoholu etylowego na octan etylu przy dużej stabilności i powtarzalności wyników tej przemiany z upływem czasu prowadzonej w obecności katalizatora według wynalazku. Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach realizacji.

Przykład I

Sposób wytwarzania katalizatora polega na tym, że do 0,5 molowego roztworu wodnego chlorku cynku zawierającego 25 ppm nanocząstek złota dodaje się 1 molowy roztwór wodorotlenku amonu. Po wydzieleniu się z roztworu osadu płucze się go w celu usunięcia jonów chlorkowych, suszy i wygrzewa w temperaturze powyżej 200°C. Otrzymany proszek, będący tlenkiem cynku domieszkowanym objętościowo nanocząstkami złota, prasuje się i granuluje. Otrzymany sposobem według wynalazku katalizator stosuje się w reakcji przetwarzania alkoholu etylowego na octan etylu. Stosując 1 cm³ katalizatora o uziarnieniu 0,2 – 0,64 mm w reaktorze kwarcowym w instalacji przepływowej przy natężeniu przepływu ciekłego surowca 3 cm³ na godzinę w temperaturze złoża katalitycznego 580 K analizowano skład produktów reakcji za pomocą chromatografii gazowej. Przy konwersji 88% uzyskiwano octan etylu z selektywnością 79%.

Przykład II

Sposób wytwarzania katalizatora do przetwarzania alkoholu etylowego na octan etylu przebiega jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, że wyjściowy roztwór zawiera azotan cynku.

Przykład III

Sposób wytwarzania katalizatora do przetwarzania alkoholu n-butyłowego na maślan butylu przebiega jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, że wyjściowy roztwór zawiera azotan cynku a jako czynnik strącający stosuje się heksametylenotetraaminę.

Przykład IV

Katalizator do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu zawiera w ilości 95% molowych oraz złoto w ilości 5% molowych w przeliczeniu na tlenek cynku. Katalizator charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą i stabilnością aktywności i selektywności większą niż 100 godzin podczas reakcji transformacji alkoholi n-heksylowego, n-oktyłowego i n-decylowego, rozcieńczonych n-heksanem w stosunku objętościowym jak 1 : 1 do, odpowiednio, kapronianu heksylu, kaprylanu oktylu i kaprynianu decylu.

Przykład V

Katalizator do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu ma skład jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w wyjściowy roztwór nie zawiera nanocząstek złota. Nanocząstki złota w ilości 0,5% molowych w stosunku do tlenku dodawane są do tlenku cynku po usunięciu z niego jonów chlorkowych po czym tak otrzymany katalizator suszy się i wygrzewa w temperaturze powyżej 200°C. Katalizator charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą i stabilnością aktywności i selektywności podczas reakcji większą niż 250 godzin.

Przykład VI

Katalizator do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu wykonany jak w przykładzie V z tą różnicą, że jako prekursor jonów cynku stosuje się octan cynku a jako czynnik strącający wodny roztwór wodorotlenku tetrametyloamonowego. Katalizator charakteryzuje się wysoką i stabilną w wysokich temperaturach powierzchnią właściwą. Otrzymany tak katalizator zastosowano, po uprzednim sprasowaniu i zgranulowaniu otrzymanego proszku, w reakcji przetwarzania alkoholu etylowego. Stosując 5 cm³ katalizatora przy stosunku objętości podawanego surowca do objętości użytego katalizatora 3 na godzinę, w temperaturze złoża katalitycznego 740 K uzyskiwano keton z 81% wydajnością przy stabilności aktywności i selektywności katalizatora podczas reakcji przez ponad 190 godzin.

Przykład VII

Katalizator do katalitycznej konwersji alkoholu etylowego do octanu etylu wykonany jak w przykładzie V z tą różnicą, że jako prekursor jonów cynku stosuje się octan cynku a jako czynnik strącający wodny roztwór wodorotlenku tetraetyloamonowego. Katalizator charakteryzuje się wysoką i stabilną w wysokich temperaturach powierzchnią właściwą. Otrzymany tak katalizator zastosowano, po uprzednim sprasowaniu i zgranulowaniu otrzymanego proszku, w reakcji przetwarzania alkoholu etylowego. Stosując 5 cm³ katalizatora przy stosunku objętości podawanego surowca do objętości użytego katalizatora 4 na godzinę, w temperaturze złoża

katalitycznego 720 K uzyskiwano keton z 78% wydajnością przy stabilności aktywności i selektywności katalizatora podczas reakcji przez ponad 210 godzin.