

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89019

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.06.72 (P. 155856)

Pierwszeństwo: 09.06.71 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1977

MKP C07c 47/22
C07c 121/32

Int. Cl.²
C07C 47/22
C07C 121/32

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co.Ltd.,
Osaka (Japonia)

Sposób wytwarzania akroleiny i metakroleiny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania akroleiny i metakroleiny z olefin zwłaszcza z propylenu lub izobutyleny na drodze katalitycznego utleniania w fazie gazowej.

Wiadomo ogólnie, że szczególnie ważne jest zastosowanie do produkcji nienasyconych związków karbonylowych na drodze utleniania odpowiednich olefin w fazie parowej katalizatora, dającego wysoki stopień przemiany olefin i wykazującego wysoką selektywność w odniesieniu do nienasyconych związków karbonylowych, które mają być otrzymywane. Do wytwarzania akroleiny lub metakroleiny na drodze katalitycznego utleniania w fazie parowej odpowiednio propylenu lub izobutyleny, stosuje się konwencjonalny katalizator tlenowy, składający się z tlenu, molibdenu, telluru, a także jak zaleca publikacja nr 10605/68 w Japanese Official Patent Gazette, z kadmu lub cynku. Z tego samego czasopisma z publikacji nr 6245/69, znane jest zastosowanie do tego celu katalizatora tlenkowego, składającego się z niklu, kobaltu, żelaza, bizmutu, molibdenu, fosforu i tlenu, a który jest rozwinięciem katalizatora tlenkowego, zawierającego żelazo, bizmut, molibden, tlen, przez dodanie niklu, kobaltu i fosforu.

Wadą znanych sposobów z punktu widzenia produkcji na skalę przemysłową jest to, że wydajność nienasyconych związków karbonylowych, otrzymywanych przy użyciu znanych katalizatorów jest niezadawalająca.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nienasyconych związków karbonylowych, który znalazłby korzystne zastosowanie w produkcji przemysłowej.

Sposób wytwarzania akroleiny i metakroleiny według wynalazku polega na zastosowaniu katalizatora tlenkowego zawierającego kobalt, żelazo, bizmut, wolfram, molibden, krzem, tal i tlen lub katalizatora tlenkowego zawierającego kobalt, żelazo, bizmut, wolfram, molibden, krzem, tal, metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych i tlen, ponieważ w obecności takiego katalizatora otrzymuje się akroleinę lub metakroleinę odpowiednio z propylenu lub izobutyleny ze znacznie większą wydajnością z jednego przejścia.

Katalizator lub tlenki katalizujące według wynalazku charakteryzują się tym, że pierwiastki katalizujące, stanowiące katalizator, występują w takich stosunkach atomowych jak: Co:Fe:Bi:W:Mo:Si:Ti:Z = 2,0–20,0:0,10–10,0:0,10–10,0:0,5–10,0:2,0–11,5:0,5–15,0:0,005–3,0:0–3,0 (przy czym W+Mo = 12,0 a Z oznacza me-

tal alkaliczny i/lub metal ziem alkalicznych). Przypuszczalnie tlen występuje w katalizatorze w postaci kompleksowego tlenku metalu lub soli kwasu metalowego. W konsekwencji zawartość tlenu w katalizatorze zmienia się zależnie od stosunków atomowych pierwiastków katalizujących.

Jako substancje wyjściowe do otrzymywania katalizatora stosowane w sposobie według wynalazku stosuje się tlenki odpowiednich metali, jednak w przypadku molibdenu i wolframu stosuje się korzystnie sole ich kwasów, takie jak molibdenian amonu i wolframian amonu. Ponadto, w przypadku innych metali, stosuje się ich sole rozpuszczalne w wodzie, takie jak azotany, węglany, a także często wygodnie używać jest wodorotlenków. Z drugiej strony, jako związki metali alkalicznych, stosuje się odpowiednie wodorotlenki i węglany sodu, potasu, cezu i litu, a jako związki metali ziem alkalicznych wygodnie stosuje się wodorotlenki i azotany wapnia, magnezu, baru i strontu.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku otrzymuje się, na przykład przez zmieszanie odpowiednio roztworów molibdenianu amonu i p-wolframinu amonu, dodanie do mieszaniny wodnych roztworów odpowiednio azotanu kobaltu, azotanu żelaza, azotanu bizmutu i azotanu talu jak też wodnego roztworu wodorotlenku lub azotanu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych i następnie krzemionki koloidalnej jako źródła krzemu, dodanie, w miarę potrzeby, nośnika i wreszcie zatężenie układu przez odparowanie, formowanie otrzymanej gliniastej substancji i wyprażenie w temperaturze 350–600°C w strumieniu powietrza. Oczywiście, substancje wyjściowe do otrzymywania katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku nie są ograniczone do wymienionych poprzednio soli amonowych, azotanów, wodorotlenków i węglanów, bowiem różne inne związki również nadają się do tego celu, o ile mogą tworzyć podczas prażenia katalizator tlenkowy. Jako nośnik stosuje się na przykład silikażel, tlenek glinu, węglík krzemu, ziemię okrzemkową, dwutlenek tytanu, „Celite” itd. Zwłaszcza korzystnymi nośnikami są silikażel, dwutlenek tytanu i „Celite”.

Utlenianie kataliczne w fazie parowej sposobem według wynalazku polega na wprowadzeniu w temperaturze w granicach 250–450°C pod ciśnieniem w granicach od ciśnienia normalnego do 10 atmosfer nad katalizator otrzymany jak opisano wyżej mieszaniny gazowej, składającej się z 1–10% objętościowych propylenu lub izobutyleny, 5–18% objętościowych tlenu cząsteczkowego, 10–60% objętościowych pary i 20–70% objętościowych gazów obojętnych. Odpowiedni czas kontaktu wynosi 0,5–10 sekund. Reakcję prowadzi się zarówno przy stałym jak i fluidalnym złożu katalizatora. Postępując w opisany sposób, otrzymuje się 92,5–98% molowych konwersji propylenu lub izobutyleny, 85–92% molowych selektywności względem akroleiny, a 78–84% molowych selektywności względem metakroleiny.

Chociaż nie zamierza się ograniczać przedmiotu wynalazku żadną teorią, sądzi się, że doskonałe wyniki uzyskiwane sposobem według wynalazku osiąga się przypuszczalnie dzięki odpowiedniemu dobraniu zdolności katalitycznych, zbieżnej z obecnością w katalizatorze tlenkowym oprócz tlenków także molibdenianów i wolframianów kobaltu, żelaza i bizmutu jak również dzięki obecności związków heteropolikwasowych, zawierających krzem, tal, metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych. Szczególnie istotne są efekty uzyskane dzięki obecności talu i krzemu, ze względu na to, że selektywność procesu znacznie wzrasta w obecności talu, a obecność krzemu poprawia konwersję, zachowując wysoki poziom selektywności, co przedstawiono niżej w przykładzie I, II i III.

Stosowane określenie „konwersja”, „selektywność” i „wydajność z jednego przejścia” zdefiniowane są następująco:

$$\text{Konwersja (\%)} = \frac{\text{ilość moli przereagowanej olefiny}}{\text{ilość moli doprowadzonej olefiny}} \times 100$$

$$\text{Selektywność (\%)} = \frac{\text{ilość moli powstałego nienasyconego związku karbonylowego}}{\text{ilość moli przereagowanej olefiny}} \times 100$$

$$\text{Wydajność z jednego przejścia (\%)} = \frac{\text{ilość moli powstałego nienasyconego związku karbonylowego}}{\text{ilość moli doprowadzonej olefiny}} \times 100$$

Wynalazek jest bardziej szczegółowo przedstawiony w poniższych przykładach.

P r z y k ł a d I. 70 g azotanu kobaltu rozpuszcza się w 20 mililitrach wody destylowanej. Podobnie w 20 mililitrach wody destylowanej rozpuszcza się 24,3 g azotanu żelaza, a 29,2 g azotanu bizmutu w 30 mililitrach wody destylowanej, zakwaszonej 6 mililitrami stężonego kwasu azotowego. Osobno, mieszając i ogrzewając,

rozpuszcza się w 300 mililitrach wody 106,2 g milibdenianu amonu i 32,4 g p-wolframianu amonu. Trzy poprzednie roztwory azotanów wkrapla się do wodnego roztworu soli amonowych, a następnie dodaje się do niego roztwór wodny, powstały przez rozpuszczenie w 10 mililitrach wody destylowanej 0,801 g azotanu talu, oraz 24,4 g 20% silikażolu. Powstałą zawiesinę ogrzewa się, mieszając, w celu odparowania składnika ciekłego. Otrzymane ciało stałe formuje się i praży w temperaturze 450°C w ciągu 6 godzin w strumieniu powietrza w celu utworzenia katalizatora. Kompozycja pierwiastków katalizujących ma następujący stosunek atomowy: $\text{Co}_4 \text{Fe}_1 \text{Bi}_1 \text{W}_2 \text{Mo}_{10} \text{Si}_{1,35} \text{Tl}_{0,05}$ 60 mililitrów katalizatora, sporządzonego jak opisano wyżej, umieszcza się w rurze wykonanej z nierdzewnej stali w kształcie litery U, o średnicy 25 mm. Rurę zanurza się w łaźni zawierającej stopiony azotan, ogrzanej do temperatury 300°C i wprowadza się do niej mieszaninę gazową, składającą się z 5% objętościowych propylenu, 55% wagowych powietrza i 40% wagowych pary. Czas kontaktu reagującej mieszaniny z katalizatorem wynosi 1,4 sekundy. Otrzymane wyniki przedstawia tablica I.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że nie dodaje się silikażolu. Powstała kompozycja katalityczna ma następujący stosunek atomowy: $\text{Co}_4 \text{Fe}_1 \text{Bi}_1 \text{W}_2 \text{Mo}_{10} \text{Tl}_{0,05}$.

Otrzymany katalizator stosuje się do prowadzenia reakcji jak w przykładzie I, a otrzymane wyniki przedstawia tablica I.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że nie dodaje się azotanu talu. Powstała kompozycja katalityczna ma następujący stosunek atomowy: $\text{Co}_4 \text{Fe}_1 \text{Bi}_1 \text{W}_2 \text{Mo}_{10} \text{Si}_{1,35}$.

Otrzymany katalizator stosuje się do prowadzenia reakcji jak w przykładzie I, a otrzymane wyniki przedstawia tablica I.

Tablica I

	Skład katalizatora (stosunek atomowy)							Tempera- tura reakcji (°C)	Konwer- sja pro- pylenu (% mo- lowy)	Selektywność (% molowy)		Wydajność jednego przejścia (% molowy)	
	Co	Fe	Bi	W	Mo	Si	Tl			Akrolei- na	Kwas akrylowy	Acrolei- na	Kwas akrylowy
Przykład I	4	1	1	2	10	1,35	0,05	300	97,5	91,5	6,0	89,2	5,9
Przykład II	4	1	1	2	10	—	0,05	300	84,0	93,0	2,5	78,1	2,1
Przykład III	4	1	1	2	10	1,35	—	300	81,0	77,0	6,6	62,4	5,4

Przykład IV. Prowadzi się reakcję w sposób opisany w przykładzie I i przy użyciu tego samego katalizatora z tą różnicą, że temperatura reakcji wynosi 330°C, a czas kontaktu 1 sekundę.

Otrzymano następujące wyniki:

Konwersja propylenu 96% molowych
 Selektywność względem akroleiny 91% molowych
 Selektywność względem kwasu
 akrylowego 5,8% molowych.

Przykład V. Prowadzi się reakcję w sposób opisany w przykładzie I w temperaturze 300°C i w czasie kontaktu wynoszącym 1,4 sekundy używając tego samego katalizatora z tą różnicą, że poddaje się reakcji mieszaninę gazów zawierającą 7% objętościowych propylenu, 63% objętościowych powietrza i 30% objętościowych pary.

Otrzymano następujące wyniki:

Konwersja propylenu 97,6% molowych
 Selektywność względem akroleiny 89,0% molowych
 Selektywność względem kwasu
 akrylowego 7,1% molowych.

Przykłady VI–X. Postępując w sposób opisany w przykładzie I sporządza się katalizator o składzie podanym w tablicy II, dodając jednak w przykładzie VIII 20% wagowych w przeliczeniu na ciężar katalizatora silikażelu, stosowanego jako nośnik. Prowadzono reakcję utleniania propylenu w sposób opisany w przykładzie I w temperaturach podanych w tablicy II. Otrzymane wyniki podano w tablicy II.

Tablica II

Przykład nr	Skład katalizatora (stosunek atomowy)									Temperatura reakcji (°C)	Konwersja propylenu (% molowy)	Selektywność (% molowy)		Wydajność jednego przejścia (% molowy)	
	Co	Fe	Bi	W	Mo	Si	Ti	Metal alkaliczny	Metal ziem alkalicznych			Akroleina	Kwas akrylowy	Akroleina	Kwas akrylowy
VI	4	1	1	2	10	1,35	0,08	—	—	300	96,5	92,1	5,0	88,9	4,8
VII	4	1	1	3	9	2,0	0,10	—	—	295	97,0	91,5	5,7	88,8	5,5
VIII	5	1	2	1	11	1,1	0,05	—	—	310	98,2	87,0	7,5	85,4	7,4
IX	4	0,5	1	1	11	1,5	0,05	—	—	290	97,5	90,8	6,8	88,5	6,6
X	4	2,0	1	2	10	1,0	0,05	—	—	320	98,0	88,0	7,1	86,2	7,0
XI	4	1	1	2	10	1,35	0,03	Na 0,05	—	305	97,5	86,5	8,0	84,3	7,8
XII	4	1	1	2	10	1,35	0,03	K 0,03	—	315	97,0	88,0	6,2	85,4	6,0
XIII	4	1	1	2	10	1,35	0,03	—	Mg 0,05	300	97,2	86,8	7,5	84,4	7,3
XIV	4	1	1	2	10	1,35	0,03	—	Ca 0,05	305	96,5	87,0	6,8	84,0	6,6
XV	4	1	1	2	10	1,35	0,03	Na 0,03	Mg 0,03	300	98,2	85,9	8,2	84,4	8,1
XVI	4	1	1	2	10	1,35	0,03	K 0,02	Ca 0,05	310	97,5	87,5	7,6	85,3	7,4

Przykłady XI–XVI. Postępując w sposób opisany w przykładzie I sporządza się katalizatory o składzie podanym w tablicy II z tą różnicą, że dodatkowo jako substancje wyjściowe stosuje się wodorotlenki lub azotany metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych. W przypadku przykładu XI dodaje się jednak jako nośnik 30% wagowych dwutlenku tytanu w przeliczeniu na ciężar katalizatora. Postępowano w sposób opisany w przykładzie I, stosując otrzymane katalizatory do utleniania propylenu w temperaturze podanej w tablicy II. Otrzymane wyniki podano w tablicy II.

Przykłady XVII–XX. Postępując jak w przykładzie I i w przykładach XI–XVI sporządza się katalizatory o składach podanych w tablicy II.

60 mililitrów każdego z tych katalizatorów umieszcza się w rurze w kształcie litery U o średnicy 25 mm, wykonanej ze stali nierdzewnej. Rurę zanurza się w kąpeli stopionego azotanu, ogrzanej do temperatury 310°C wprowadzając do niej mieszaninę gazową składającą się z 5% objętościowych izobutyleny, 55% objętościowych powietrza i 40% objętościowych pary. Reakcję prowadzi się przy czasie kontaktu 1,8 sekundy. Otrzymane wyniki podano w tablicy III.

Tablica III

Przykład nr	Skład katalizatora (stosunek atomowy)								Konwersja izobutyleny (% molowy)	Selektywność względem metakroleiny (% molowy)	Wydajność metakroleiny po jednym przejściu (% molowy)
	Co	Fe	Bi	W	Mo	Si	Ti	Z			
XVII	4	1	1	2	10	1,35	0,3	—	93,0	81,5	75,8
XVIII	6	1	1	2	10	1,35	1,0	—	92,5	84,0	77,6
XIX	4	1	1	2	10	1,35	0,2	Na 0,1	94,0	79,8	75,0
XX	4	1	1	2	10	1,35	0,2	Ca 0,1	95,0	78,7	74,8

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania akroleiny i metakroleiny przez utlenianie w fazie parowej odpowiednio propylenu lub izobutyleny w obecności katalizatora tlenkowego, korzystnie w temperaturze 250–450°C i pod ciśnieniem 1–10 atmosfer, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora tlenkowego, zawierającego kobalt, żelazo, bizmut, wolfram, molibden, krzem i tal oraz dowolnie metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych, w takich ilościach, że stosunek atomowy $\text{Co} : \text{Fe} : \text{Bi} : \text{W} : \text{Mo} : \text{Si} : \text{Tl} : \text{Z}$ wynosi 2,0–20 : 0,1–10,0 : 0,1–10,0 : 0,5–10,0 : 2,0–11,5 : 0,5–15,0 : 0,005–3,0 : 0–3,0, przy czym Z oznacza metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych, a suma W i Mo wynosi 12.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że utlenianiu poddaje się mieszaninę złożoną z 1–10% objętościowych propylenu lub izobutyleny, 5–18% objętościowych tlenu cząsteczkowego, 10–60% objętościowych pary i 20–70% objętościowych gazów obojętnych.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator tlenkowy na nośniku, który stanowi silikażel, tlenek glinu, węgiel krzemu, ziemia krzemkowa, tlenek tytanu lub diatomit.

