



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57317

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Kl. 12 o, 21

Zgłoszono: 25. VII. 1966 (P 115 770)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c 57/04

Opublikowano: 11. VIII. 1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lidia Jakubowicz, prof. dr inż. Józef
Obłój, Anna Cholewa

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Katalizator do syntezy kwasu akrylowego z akroleiny i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do syntezy kwasu akrylowego przez utlenianie akroleiny w fazie gazowo-parowej oraz sposób jego wytwarzania.

Znane katalizatory stosowane w procesach utleniania akroleiny do kwasu akrylowego stanowią dwuskładnikowe połączenia tlenowe przeważnie molidenu z innymi tlenkami metali na przykład kobaltu, niklu, wanadu, antymonu, żelaza, tytanu, bizmutu i innych.

Najlepsze wyniki osiąga się na katalizatorach w których substancję aktywną stanowi moliden kobaltu, przy czym przy wytwarzaniu tych katalizatorów dobiera się stechiometryczne stosunki molowe składników aktywnych.

Po wytrąceniu substancji katalitycznej amoniakiem odsącza się ją i przemywa, jednakże postępowanie takie pociąga za sobą straty surowców stosowanych do wytwarzania katalizatora, z uwagi na określoną ich rozpuszczalność w wodzie. Odsączoną substancję katalityczną następnie suszy się i poddaje formowaniu i aktywowaniu w temperaturze przekraczającej 500°C. Na katalizatorach w ten sposób otrzymanych prowadzi się proces utleniania akroleiny do kwasu akrylowego z mieszaniną reagentów o składzie 10% objętościowych akroleiny 50% objętościowych powietrza i 40% objętościowych pary wodnej, przy czasie kontaktu 3—6 sekund, w temperaturze około 380—400°C.

W warunkach tych osiąga się konwersję akro-

2

leiny i selektywność liczoną na kwas akrylowy w granicach 60—80%. Średnia wydajność kwasu akrylowego liczona w stosunku do akroleiny wprowadzonej do reaktora wynosi 50%. Jako główny produkt uboczny powstaje kwas octowy, przy czym udział procentowy kwasu akrylowego w sumie kwasów powstałych w wyniku procesu utlenienia, nie przekracza 80%.

Katalizator według wynalazku stanowi kombinowany układ tlenowych połączeń żelaza, kobaltu i molidenu o wzorze ogólnym $\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mo}_c\text{O}_d$, w którym a — wynosi od 0,01 do 10, b — od 4 do 11, c — równa się 12, zaś d — odpowiada ilości tlenu związanego w postaci tlenków z żelazem, kobaltem i molidenem, przy czym stosunek atomowy kobaltu do molidenu jest niższy od stechiometrycznego i optymalnie wynosi 0,7—0,925 : 1. Trzeci składnik w postaci tlenku żelaza wywiera aktywujące działanie na pozostałe składniki substancji aktywnej. Dla selektywnego działania katalizatora istotne znaczenie posiada dobranie odpowiedniej ilości również trzeciego składnika. Optymalny stosunek atomowy żelaza do kobaltu wynosi 0,1—1 : 20. Substancja katalityczna ewentualnie może być osadzona na nośniku obojętnym, takim jak tlenek glinu lub krzemionka.

Katalizator według wynalazku o wyżej podanym składzie wytwarza się w sposób następujący.

Ze zmieszanych ze sobą roztworów wodnych mo-

libdenianu amonu i azotanów kobaltu i żelaza dobranych w odpowiednich stosunkach wytrąca się substancję katalityczną, przez dodawanie amoniaku do uzyskania wartości pH = 5,0—6,5.

Otrzymaną zawieszinę suszy się, bez wstępnego odsączania i przemywania, dzięki czemu unika się straty surowców stosowanych do wytwarzania katalizatora i zachowuje założony skład ilościowy substancji katalitycznej. Wysuszony produkt poddaje się następnie prażeniu wstępnemu w temperaturze 220—280°C, w ciągu 10 godzin, w celu usunięcia z substancji katalitycznej azotanu amonu na drodze rozkładu termicznego do tlenków azotu. Po odpędzeniu składników lotnych, substancję katalityczną poddaje się pastylkowaniu i następnie aktywacji, w temperaturze 400—500°C. W przypadku osadzania katalizatora na nośniku nośniki wprowadza się przy wytwarzaniu katalizatorów do roztworu soli przed dodawaniem amoniaku.

Wytwarzanie kwasu akrylowego w obecności katalizatora według wynalazku prowadzi się przez przepuszczanie gazowo-parowej mieszaniny akroleiny i tlenu, rozcieńczonej gazem obojętnym i parą wodną sposobem ciągłym, przez stacjonarne lub fluidalne złożę wyżej opisanego katalizatora przy czasie kontaktu 0,5—5 sekund pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym. W zależności od stosowanego czasu kontaktu temperatura procesu waha się w granicach 200—400°C. Z uwagi na wysoką aktywność stosowanego katalizatora oraz zachodzące uboczne reakcje spalania, korzystne jest stosowanie nadmiaru tlenu w stosunku do aldehydu nienasyconego w mieszaninie reagentów. Optymalny skład mieszaniny reakcyjnej wynosi około 2—12% objętościowych akroleiny, około 30—60% objętościowych powietrza i 20—65 objętościowych pary wodnej, co odpowiada stosunkom molowym tlenu do aldehydu w granicach 0,5—5 : 1.

Proces utleniania prowadzi się za pomocą tlenu rozcieńczonego gazami obojętnymi typu azotu, dwutlenku węgla i innych, korzystnie jednak, ze względów ekonomicznych utlenianie prowadzi się za pomocą powietrza rozcieńczonego tylko parą wodną lub parą wodną i dodatkowo gazem obojętnym.

Produkty utleniania poddaje się kondensacji przez oziębienie poreakcyjnej mieszaniny gazowo-parowej do temperatury około 40—50°C. W wyniku ochłodzenia z mieszaniny gazowo-parowej wycondensowują kwasy wraz z wprowadzoną do procesu parą wodną. Nie przereagowaną akroleinę wymywa się z gazów poreakcyjnych znanymi sposobami, stosowanymi w procesach utleniania propylenu do akroleiny.

Akroleinę tę, po odpędzeniu z roztworu poreakcyjnego, zwraca się do procesu utleniania.

Zastosowanie katalizatora według wynalazku umożliwia otrzymywanie kwasu akrylowego z niższą domieszką produktów ubocznych. Udział kwasu akrylowego w sumie powstałych kwasów przekracza 90%.

Przykład I. 140 g azotanu kobaltowego rozpuszczono w 70 ml wody, 13,4 g azotanu żelazowego rozpuszczono w 20 ml wody. Obydwa roztwory połączono i podgrzano do temperatury 60°C.

Oddzielnie rozpuszczono w temperaturze 60°C 103 g molibdenianu amonu. Roztwór molibdenianu amonu wkroplono w temperaturze 60°C, do roztworu soli kobaltu i żelaza. Następnie doprowadzono pH mieszaniny do wartości 6 dodatkiem rozcieńczonego roztworu amoniaku. Z otrzymanej mieszaniny bez sączenia odparowano wodę, a pozostałość w postaci suchego proszku poddano działaniu temperatury 250°C w ciągu 10 godzin w celu usuwania z substancji katalitycznej azotanu amonu na drodze rozkładu termicznego. Otrzymaną suchą substancję uwolnioną od soli amonowej zmieszano z grafitem i poddano pastylkowaniu na pastylkarce. Otrzymane pastylki o średnicy 0,4 mm prażono w ciągu 10 godzin w temperaturze 450°C.

Otrzymany katalizator odpowiadający pod względem składu chemicznego połączeniu trójskładnikowemu o ogólnym wzorze $\text{Fe}_{0,664}\text{Co}_{0,6}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46,6}$ załadowano w ilości 50 ml do reaktora. Przez katalizator przepuszczano w temperaturze 340°C sposobem ciągłym mieszaninę reakcyjną składającą się objętościowo z 8,8% akroleiny, 48,2% pary wodnej i 43% powietrza z obciążeniem 600 litrów mieszaniny gazowo-parowej w przeliczeniu na 1 litr katalizatora na godzinę. Wychodzącą z reaktora mieszaninę poreakcyjną poddano ochłodzeniu w chłodnicy Liebiga, przy czym z mieszaniny gazowo-parowej wycondensował roztwór wodny kwasów o zawartości średnio 20—23% kwasu akrylowego i 1,5 do 2,0% kwasu octowego.

Gazy poreakcyjne poddano absorpcji wodnej, w celu wymycia z nich nieprzereagowanej akroleiny.

Osiągnięto konwersję akroleiny wahającą się w granicach 60—70%. Wydajność kwasu akrylowego w stosunku do akroleiny wynosiła około 80%, a wydajność jednostkowa wynosiła 65—80 g/l/h. Dwukrotne podwyższenie obciążenia katalizatora mieszaniną reakcyjną o powyższym składzie pociągało za sobą wzrost wydajności jednostkowej do około 120—130 g/l/h, przy czym wymagane było podwyższenie temperatury reakcji do 380°C.

Przykład II. Przez katalizator otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I przepuszczono mieszaninę reakcyjną o składzie objętościowym 11% akroleiny 58,5% pary wodnej i 30,5% powietrza w temperaturze 350°C. Osiągnięto podwyższenie selektywności procesu w porównaniu z przykładem I wynoszącej średnio 85%, wzrost stężenia kwasu akrylowego w kondensacie wodnym do średnio 25% i wzrost wydajności jednostkowej do około 100 g/l/h.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do syntezy kwasu akrylowego z akroleiny **znamienny tym**, że stanowi trójskładnikowy układ tlenkowy o wzorze ogólnym $\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Mo}_c\text{O}_d$, w którym a wynosi od 0,01 do 10, b — od 4 do 11, c — równa się 12, zaś d — odpowiada ilości tlenu związanego w postaci tlenków z Fe, Co i Mo, przy czym optymalny stosunek atomowy kobaltu do molibdenu wy-

nosi 0,7—0,935, a optymalny stosunek żelaza do kobaltu wynosi 0,1—1:20, ewentualnie naniesiony na obojętny nośnik, taki jak tlenek glinu lub krzemionka.

2. Sposób wytwarzania katalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór wodny azotanów kobaltu i żelaza miesza się z roztworem molibdenianu amonu, ewentualnie dodaje obojętny nośnik i wytrąca substancję katali-

tyczną przez zadawanie amoniakiem do wartości $\text{pH} = 5,0\text{--}6,5$, oddzielony osad poddaje się prażeniu w temperaturze $220\text{--}280^\circ\text{C}$ celem rozłożenia związków lotnych, głównie azotanu, amonu, występujących obok składników aktywnych, po czym substancję katalityczną pastylkuje się i aktywuje przez ogrzewanie do temperatury $400\text{--}500^\circ\text{C}$.



Dokonano jednej poprawki