NORGE

Utlegningsskrift nr. 125875

Int. Cl. B 01 j 11/32 Kl. 12g-11/32
C 07 c 47/20 12 o-7/03

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Patentsøknad nr. 381/70 Inngitt 3.2.1970
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 4.8.1971
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 20.11.1972
Prioritet begjært fra: –

Novokuibyshevsky filial nauchno-issledovatelskogo
Instituta sinteticheskikh spirtov i organicheskikh produktov,
Novokuibyshevsk Kuibyshevskoi oblasti, USSR.

Oppfinnere: Artur Maximillianovich Garnish, ulitsa Chernyshevskogo, 25a, kv.4, Novokuibyshevsk Kuibyshevskoi oblasti,
Lev Moiseevich Shafransky, ulitsa Ostrovskogo, 11, kv. 2, Novokuibyshevsk Kuibyshevskoi oblasti og
Galina Antonovna Ischerikova, ulitsa Iskra, 1a, kv. 63, Gorky, USSR.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Katalysator for oksydasjon av olefiner.

Foreliggende oppfinnelse vedrører katalysatorer for oksydasjon av olefiner til umettede karbonylforbindelser ved hjelp av oksygen eller oksygenholdige gasser i gassfase ved en temperatur i området 300° - 600°C.

Det er kjent forskjellige katalysatorer for oksydasjon av olefiner til umettede karbonylforbindelser slik som kupro- og kuprioksyd inneholdende selen-promotorer samt systemer basert på vanadium-, arsen-, fosfor- og molybdenoksyder, etc.

Muligheten av å benytte katalytiske systemer basert på vismut, molybden og oksygen, for oksydasjon av olefiner til umettede aldehyder er omtalt i US patent nr. 2 941 007 og britisk patent nr. 821 999.

Det kan også fremstilles katalysatorer som inneholder fosfor.

I US patent nr. 3 248 340 beskrives en katalysator for oksydasjon av olefiner, omfattende molybden- og vismutoksyder i et molart forhold mellom Bi og Mo på over 1:3. For å øke disse katalysatorers aktivitet blir de ferdige katalysatorpartikler impregnert eller belagt med vismut- eller borsaltoppløsninger, som omdannes til deres respektive oksyder ved kalsinering av katalysatoren. Impregnering av katalysatorpartiklene med bare boroksyder (uten samtidig innføring av vismutoksyder) resulterer i katalysatorforgiftning til tross for at den grunnleggende katalysator inneholder vismutforbindelser i en eller annen form og mengde. Katalysatoren kan anvendes som sådan eller i kombinasjon med SiO_2 som bærer. Kombinasjonen av en aktiv masse med silisiumdioksyd er også kjent fra andre patenter; i f.eks. US patent nr. 2 941 007 kan SiO_2 utgjøre fra 0.1 til 90 vektprosent av katalysatoren eller fra 0.6 til 42 vektprosent av den aktive masse slik som i US patent nr. 3 044 966.

I britisk patent nr. 912 795 beskrives en katalysator hvor atomforholdet mellom silisium og molybden er ca. 1:12.

I de ovennevnte katalysatorer gjør silisium først og fremst tjeneste som fortynningsmiddel eller bærer for den katalytiske masse, og tillegges ikke spesielle katalytiske egenskaper.

I US patenter nr. 3 186 955 og nr. 3 362 998 angis en del data som illustrerer at innføring av SiO_2 i kombinasjon med BaO i en katalytisk masse gir en promotorvirkning til katalysatoren. Det fremheves imidlertid i patentet at innføring av SiO_2 alene i en katalysatorsammensetning ikke resulterer i noen promotorvirkning.

I US patent nr. 3 415 886 anvendes silisium som bærer eller fortynningsmiddel for en katalytisk masse. Tilstedeværelsen av silisium i katalysatoren forårsaker ingen økning av dens aktivitet eller selektivitet.

Siden det for innføring av silisium i en katalysator anvendes en silisiumholdig sol inneholdende ca. 0.3 vektprosent Na_2O, vil katalysatoren være tilbøyelig til å inneholde natrium i en mengde på opptil 3 atomprosent. Det er imidlertid ønskelig å benytte en silisiumdioksydsol uten Na-urenheter, f.eks. slike som fremstilles i US patentene nr. 2 624 994 og nr. 2 614 995. Ifølge disse patenter er Na i den katalytiske blanding bare tillatt i form av en urenhet som ikke har noen virkning.

Aktuelle ulemper med katalysatorer basert på molybden og vismut er utilfredsstillende mekanisk styrke og stabilitet ved bruk, spesielt når man benytter temperaturer over 450°C. Man har funnet at molybdenoksyder trekkes ut av katalysatoren og at disse oksyder delvis avsettes på reaktorveggene og katalysatoroverflaten og delvis forsvinner fra reaksjonssonen sammen med reaksjonsgassene. Slike katalysatorer har således en utilfredsstillende effektivitet.

Formålet med foreliggende oppfinnelse er å eliminere de ovenstående ulemper.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en katalysator for oksydasjon av olefiner til α,β-umettede karbonylforbindelser, basert på kjente systemer av vismut, molybden og oksygen, og denne katalysator er kjennetegnet ved at den i tillegg til nevnte elementer inneholder et alkalimetall eller et alkalimetall og silisium, eller et alkalimetall og bor, eller et alkalimetall, silisium og bor, idet katalysatorens empiriske formel er:

$$Bi_a\ Si_b\ Mo_c\ M_d\ B_e\ O_f,$$

hvor M er et alkalimetall, a = 5 - 20 atomer, b = 0 - 1.2 atomer, c = 12 atomer, d = 0.036 - 2.4 atomer, e = 0 - 0.12 atomer, f = 43 - 71 atomer, og ved at katalysatoren eventuelt er anbragt på en bærer med et spesifikt overflateareal på 0.3 - 3 m^2/g i en mengde på 20 - 90 % av katalysatorens totalvekt.

I denne katalysator tjener ikke silisiumet som bærer eller fortynningsmiddel for den katalytiske masse, men den tjener som en promotor for katalysatoren (i kombinasjon med et alkalimetall). Uten samtidig innføring av et alkalimetall forårsaker silisium bare en svak innvirkning på katalysatorens katalytiske aktivitet. Derimot resulterer innføring av et alkalimetall alene i katalysatoren i en avgjort positiv virkning skjønt noe mindre enn det som er tilfelle når det innføres i kombinasjon med silisium.

Det er hensiktsmessig med samtidig innføring av silisium og et alkalimetall i form av et alkalisalt av kiselsyre slik som litiumsilikat, natriumsilikat og andre alkalimetallsilikater.

Promotorvirkningen til et alkalimetall forøkes også ved tilsetning av bor til den aktive massen og spesielt ved innføring av bor og kiselsyre. Innføring av bor alene resulterer imidlertid ikke i noen promotorvirkning i katalysatoren. Optimale resultater med hensyn til

både katalysatorens aktivitet og selektivitet oppnåes når silisium og bor innføres sammen med et alkalimetall i vismut-molybdenmassen.

Foreliggende katalysator har også høy selektivitet såvel som høy mekanisk styrke og stabilitet under drift.

Katalysatoren fremstilles på følgende måte:

Man fremstiller først en aktiv vismut-molybdenmasse ved samtidig utfelling av vismutnitrat og ammoniummolybdat, eller ved sammenblanding av de respektive oksyder eller hydroksyder, eller ved grundig sammenblanding av vismutnitrat og molybdensyre, eller ved hjelp av andre konvensjonelle teknikker. Den resulterende masse tørkes ved en temperatur på 40° - 150°C, og kalsineres deretter ved en temperatur på 400° - 600°C og findeles. Til den findelte masse tilsettes under omrøring en vandig oppløsning omfattende et alkalimetall, eller en vandig oppløsning omfattende et alkalimetall og kiselsyre i form av en hydrosol, eller en vandig oppløsning av alkalimetallsilikat.

Alkalimetallioner har en promotorvirkning på katalysatorens effekt.

Tilsetningen av kiselsyre eller et salt derav fremmer den katalytiske masses plastisitet hvilket letter dens forming og også øker katalysatorens mekaniske styrke. Tilstedeværelsen av silisium i katalysatorblandingen i de ovenfor angitte mengdeforhold, forbedrer katalysatorens selektivitet. En ytterligere forbedring av katalysatorens egenskaper oppnåes ved tilsetning av borsyre til den resulterende masse i form av en vandig organisk oppløsning.

Innføringen av bor i katalysatorblandingen øker katalysatorens mekaniske styrke og reduserer dens porøsitet, hvilket resulterer i en øket selektivitet. En overdreven tilsetning av bor (i mengder som overskrider de ovenfor angitte) ville imidlertid resultere i en minsking av katalysatoraktiviteten. Det er funnet at bor i kombinasjon med et alkalimetall, og spesielt i kombinasjon med et alkalimetall og silisium, representerer et meget egnet middel for å hemme flyktigheten av det molybdenoksyd som dannes under katalysatorens drift.

Når man tar i betraktning den promotorvirkning som alkalimetallioner har på katalysatorens drift, er det mulig å tilsette en vandig alkalimetallboratoppløsning til den resulterende masse istedenfor borsyreoppløsningen.

Den våte plastiske masse som oppnåes ved tilsetning av nevnte oppløsninger, blir grundig blandet, formet, tørket ved en temperatur

i området 40° - 180°C og deretter kalsinert ved en temperatur i området 400° - 600°C.

For å gjøre katalysatoren billigere kan denne som nevnt ovenfor anbringes på en bærer med et spesifikt overflateareal på 0.3 - 3 m^2/g. Som bærer kan man anvende f.eks. pimpesten, karborundum, korund, etc. I de tilfeller en bærer anvendes, fremstilles katalysatoren ved separat impregnering av bæreren med oppløsninger inneholdende en eller flere katalytiske massekomponenter. Etter hver impregnering tørkes bæreren ved en temperatur på 40° - 180°C og kalsineres ved en temperatur i området 400° - 600°C.

Følgende eksempler illustrerer fremstilling av katalysatoren ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1

En vismut-molybden-masse ble fremstilt som følger:

94.4 g neutralt vismutnitrat, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, ble oppløst i 105 ml vandig salpetersyreoppløsning (1:3) og en 25 % ammoniakkoppløsning ble tilsatt til den resulterende oppløsning inntil alkalisk reaksjon med metylorange ble oppnådd, for utfelling av vismuthydroksyd. Bunnfallet ble filtrert og vasket en gang med kaldt vann. 31.1 g molybdensyre ble tilsatt under omrøring til det således oppnådde våte bunnfall. Den resulterende blanding ble tørket ved en temperatur på 120°C i 4 timer til tørrhet og deretter kalsinert ved 550°C i 1½ time. Etter dette ble reaksjonsmassen findelt og siktet gjennom en sikt med en maskediameter på 0.25 mm. Til 50 g av den således fremstilte vismut-molybden-masse ble 10 ml av en vandig oppløsning inneholdende 0.2 g litiumhydroksyd tilsatt, hvoretter blandingen ble grundig blandet og formet i en skrueekstruder.

Den våte katalysator ble først tørket i luft til lufttørr tilstand ved en temperatur på 20° - 25°C og deretter i et tidsrom på 3 timer med gradvis økning av temperaturen fra 80° - 135°C. Katalysatoren ble deretter kalsinert i en ovn i en luftstrøm ved en temperatur på 550°C i 2 timer. Trykkfastheten for den oppnådde katalysator var 80 kg/cm^2.

10 ml av den resulterende katalysator ble tilført til en reaktor i form av et rør av rustfritt stål med en indre diameter på 20 mm, og som var plasert i et bad fyllt med en blanding av natriumnitritt og salpeter. Propylen og luft ble tilsatt i en mengde på 6.13 og 20.87 l/time, respektivt, mens temperaturen ble holdt på 46°C

ved atmosfæretrykk, og dette ga en propylenomdannelse på 32 %, idet katalysatorselektiviteten tilsvarte 82 %.

Dette ble beregnet på følgende måte:

$$\text{Propylenomdannelse} = \frac{\text{mol reagert propylen}}{\text{mol tilført propylen}} \times 100$$

$$\text{Selektivitet} = \frac{\text{mol akrolein oppnådd}}{\text{mol reagert propylen}} \times 100$$

Akrolein-utbytte per time med 1 liter katalysator var 399 g.

En katalysator fremstilt på samme måte som angitt i dette eksempel, men uten litiumhydroksyd, hadde en trykkfasthet på 15 kg/cm^2. Under de samme forsøksbetingelser ble det oppnådd en propylen-til-akroleinomdannelse på 29 % med en katalysatorselektivitet på 75 %. Akroleinutbytte med 1 liter katalysator per time var 333 g.

Eksempel 2

Til 50 g av den i eksempel 1 oppnådde vismut-molybdenmasse, ble 10 ml av en vandig oppløsning inneholdende 0.2 g litiumhydroksyd tilsatt, og deretter ble 3 ml av en 1.5 % vandig borsyreoppløsning tilsatt, hvoretter blandingen ble grundig sammenblandet og formet i en skrueekstruder. Den således oppnådde våte katalysator ble først tørket i luft til lufttørr tilstand ved en temperatur på 20° - 25°C og deretter i 3 timer ved gradvis økning av temperaturen fra 80° til 135°C. Katalysatoren ble deretter kalsinert i en ovn i en luftstrøm ved 550°C i 2 timer. Den oppnådde katalysator hadde en trykkfasthet på 85 kg/cm^2.

Ved testing av den oppnådde katalysator under samme betingelser som angitt i eksempel 1, ble det oppnådd en propylenomdannelse på 32 % med en katalysatorselektivitet på 82 %.

Fremstilling av en katalysator på samme måte som angitt ovenfor, men uten litiumhydroksyd, ga et produkt med en trykkfasthet på 78 kg/cm^2. Ved de tidligere benyttede forsøksbetingelser ble det med denne katalysator oppnådd en propylen-til-akroleinomdannelse på 25 % med en katalysatorselektivitet på 74 %.

Eksempel 3

243 g neutralt vismutnitrat, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, ble oppløst i 260 ml av en vandig oppløsning av salpetersyre, (1:3). En 25 % borsyreoppløsning av ammoniakk ble tilsatt til den resulterende oppløsning under omrøring inntil alkalisk reaksjon med metylorange. Bunnfallet ble frafiltrert og vasket en gang med kaldt vann hvoretter 93.2 g

molybdensyre ble tilsatt og det hele blandet, tørket ved en temperatur på 130°C i løpet av 6 timer til tørrhet og så kalsinert ved 500°C i 2 timer. Den resulterende masse ble findelt og siktet gjennom en sikt med en maskediameter på 0.25 mm. Til den pulveriserte vismut-molybdenmasse ble 500 ml av en vandig oppløsning inneholdende 25 % kiselsyre tilsatt i form av en hydrosol.

Massen ble grundig sammenblandet og formet i en skrueekstruder. Den resulterende våte katalysator ble først tørket i luft ved 20°C til lufttørr tilstand og deretter i en termostat i 3 timer under gradvis økning av temperaturen fra 60° til 140°C. Katalysatoren ble deretter kalsinert i en ovn i en luftstrøm ved en temperatur på 550°C i 2 timer.

Trykkfastheten til den således oppnådde katalysator var 80 kg/cm^2. Ved prøving av denne katalysator under de samme betingelser som i eksempel 1, ble det oppnådd en propylenomdannelse på 30 %, idet katalysatorens selektivitet var 80 %.

Eksempel 4

Til 50 g av den ifølge eksempel 1 fremstilte vismut-molybdenmasse ble 10 ml av en vandig oppløsning inneholdende 2.4 g natriumsilikat, $Na_2SiO_3.9H_2O$ tilsatt, og det således oppnådde produkt ble grundig sammenblandet og formet i en skrueekstruder. Den resulterende våte katalysator ble først tørket i luft til lufttørr tilstand ved en temperatur på 20° - 25°C og deretter i et tidsrom på 3 timer med gradvis økning av temperaturen fra 80° til 135°C. Katalysatoren ble deretter kalsinert i en ovn i en luftstrøm ved en temperatur på 550°C i 2 timer. Trykkfastheten til den oppnådde katalysator var 100 kg/cm^2. Ved prøving av katalysatoren under de samme forsøksbetingelser som i eksempel 1 ble det oppnådd en propylenomdannelse på 30 %, idet katalysatorens selektivitet var 85 %.

Eksempel 5

20 g ammoniummolybdat, $(NH_4)_2MoO_4$ ble oppløst i 60 ml vann. Den resulterende oppløsning ble tilsatt til 36 ml konsentrert salpetersyre under omrøring hvor 54.24 g nøytralt vismutnitrat $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, ble oppløst i den oppnådde oppløsning. Den således oppnådde oppløsning ble benyttet til å impregnere små korund-kuler med en diameter på 3 - 4 mm, i 30 minutter. Overskudd oppløsning ble dekantert og den således oppnådde impregnerte bærer tørket ved gradvis temperaturøkning fra 40° - 140°C i 2 timer. Impregneringen og tørkingen ble

gjentatt tre ganger. Etter den siste tørking ble bæreren impregnert i 30 minutter med 90 ml av en vandig oppløsning inneholdende 2.13 g natriumsilikat, $Na_2SiO_3.9H_2O$. Overskudd av oppløsningen ble dekantert og katalysatoren tørket ved 140°C i 1 time og deretter kalsinert ved 550°C i 1 time. Bæreren utgjorde 60 % av den totale vekt av katalysatoren. Ved prøving av denne katalysator under de samme betingelser som angitt i eksempel 1, ble det oppnådd en propylenomdannelse på 18 %, idet katalysatorens selektivitet var 80 %.

Eksempel 6

Til 50 g av den ifølge eksempel 1 oppnådde vismut-molybden-masse, ble 10 ml av en vandig oppløsning inneholdende 2.6 g natrium-silikat, $Na_2SiO_3.9H_2O$, tilsatt og deretter ble 3 ml 1.5 % vandig bor-syreoppløsning tilsatt. Den resulterende plastiske masse ble formet til sylindere med en diameter på 3 - 4 mm. Den våte katalysator ble først tørket ved romtemperatur i 24 timer og deretter ved 120°C i 1 time. Den således oppnådde katalysator hadde en trykkfasthet på 140 kg/cm^2.

De fremstilte katalysatorer ble prøvet i en reaktor av den type som er beskrevet i eksempel 1. I alle forsøkene var katalysator-chargen 10 ml og trykket var under atmosfæretrykk. Andre betingelser ved forsøkene samt prøveresultatene er angitt nedenfor.

a) Propylen ble tilført til reaktoren i en mengde på 6.13 l per time og luft ble innført i en mengde på 27.87 l per time. Oksydasjons-temperaturen var 460°C.

Under disse betingelser var propylen-til-akroleinomdannelsen 45 %, katalysatorselektiviteten 90 %, og akroleinutbytte per liter katalysator var 620 kg per time.

Etter at katalysatoren var brukt ved de samme betingelser i 1000 timer kunne man ikke påvise noen vesentlige forandringer med hensyn til ovennevnte karakteristika. Intet tap av molybdenoksyder fra katalysatoren ble observert.

b) Propylen og teknisk oksygen ble tilført til reaktoren i en mengde på 3.28 og 2.34 liter per time, respektivt. For tilveiebring-else av milde reaksjonsbetingelser ble vanndamp innført i reaktoren i en mengde på 8.78 liter per time (basert på normalbetingelser). Reaksjonstemperaturen ble holdt ved 420°C.

Under disse betingelser ble det oppnådd en propylen-til-akroleinomdannelse på 40 %, en katalysatorselektivitet på 85 % og et

akroleinutbytte per liter katalysator på 279 g per time.

c) Teknisk propylen inneholdende 40 % propylen og 60 % propan og urenheter ble tilført til reaktoren i en mengde på 1.63 liter per time og luft ble innført i en mengde på 6.2 liter per time. Oksydasjonstemperaturen ble holdt ved 460°C.

Under disse betingelser ble det oppnådd en propylen-til-akrolein-omdannelse på 80 %, en katalysatorselektivitet på 75 % og et akroleinutbytte per liter katalysator på 96.3 %.

d) Isobutylen ble tilført til reaktoren i en mengde på 6.08 liter per time og luft i en mengde på 20.72 liter per time. Oksydasjonstemperaturen ble holdt ved 460°C. Under disse betingelser var omdannelsen av isobutylen 12 %, katalysatorselektiviteten 70 %, og metakroleinutbyttet per liter katalysator 160 g per time.

P a t e n t k r a v

Katalysator for oksydasjon av olefiner til α,β-umettede karbonylforbindelser, basert på kjente systemer av vismut, molybden og oksygen, k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatoren i tillegg til nevnte elementer inneholder et alkalimetall eller et alkalimetall og silisium, eller et alkalimetall og bor, eller et alkalimetall, silisium og bor, idet katalysatorens empiriske formel er:

$$Bi_a Si_b Mo_c M_d B_e O_f,$$

hvor M er et alkalimetall,

a = 5 - 20 atomer,
b = 0 - 1.2 atomer,
c = 12 atomer,
d = 0.036 - 2.4 atomer,
e = 0 - 0.12 atomer,
f = 43 - 71 atomer,

og ved at katalysatoren eventuelt er anbragt på en bærer med et spesifikt overflateareal på 0.3 - 3 m^2/g i en mengde på 20 - 90 % av katalysatorens totalvekt.

Anførte publikasjoner:
Tysk utl. skrift nr. 1.278.422 (12 o-7/03)
U. S. patent nr. 2.941.007, 3.362.998 (260-604)