

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.07.75 (P. 182131)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1979

Int. Cl.²
C07C 57/04

Twórcy wynalazku: Jan Perkowski, Jerzy Wasilewski, Krystyna Ponikowska, Hanna Hauke, Edward Grzywa, Alfons Rataj, Ireneusz Morawski, Wojciech Balcerowiak, Urszula Muskala

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu akrylowego i metakrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów akrylowego i metakrylowego przez utlenianie odpowiednich nienasyconych aldehydów wobec tlenkowych układów katalitycznych.

Znane są sposoby katalitycznego utleniania akroleiny lub metakroleiny do odpowiednich kwasów akrylowego lub metakrylowego. W opisie patentowym PRL nr 57317 zastrzeżono dla omawianego procesu katalizatory o ogólnym wzorze $Fe_a Co_b Mo_c O_d$. Wobec tych katalizatorów utleniano akroleinę do kwasu akrylowego z wydajnościami nie przekraczającymi 50%, przy bardzo wysokim stężeniu akroleiny w gazie syntezowym, wynoszącym od 8,8—11% objętościowych i obciążeniach w granicach 600—1200 l/h · l_k.

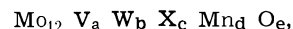
Z opisu patentowego PRL nr 78378 znany jest pięciokładnikowy katalizator, złożony z tlenowych związków molibdenu, wanadu, miedzi, chromu i wolframu. Katalizator ten pozwala na utlenianie akroleiny do kwasu akrylowego z wydajnością 95—98% w szerokim zakresie parametrów procesu, a mianowicie temperatury, koncentracji akroleiny w gazie syntezowym i obciążenia katalizatora. Tlenkową masę aktywną o składzie $Mo_{12} V_{1,6} Cu_{2,2} Cr_{0,6} W_{2,4} O_{58,7}$ nanoszono na kształtki obojętnych makroporowatych nośników, takich jak $\alpha-Al_2O_3$, węgiel krzemu, krzemionka i podobne oraz ich mieszaniny. Jednak wadą tych katalizatorów jest konieczność osadzania ich na nośniku w ilości aż około 30% wagowych tlenkowych mas aktywnych.

2

Są to ilości, które znacznie podnoszą koszty własne katalizatora, tym bardziej, że wskutek złożoności składu mas aktywnych nie jest możliwa regeneracja i odzyskiwanie ich komponentów. W innych rozwiązaniach, na przykład w opisie patentowym W. Brytanii nr 1170851, opisano złożone, tlenkowe masy aktywne, osadzone w ilościach 5,1—35% wagowych na ziarnach gąbczastego glinu. Katalizator taki wymagał wstępnej skomplikowanej aktywacji termiczno-redukcyjnej, co znacznie utrudnia jego użytkowanie i stwarza niebezpieczeństwo trwałej dezaktywacji w przypadku nadmiernego jego zredukowania.

W opisie wyłożeniowym RFN nr 2004874, jako korzystną zawartość nośnika w katalizatorze, zwłaszcza krzemionki, podaje się 50—95% wagowych. Jednak opisane w przytoczonych przykładach katalizatory nie zawierają nośnika, lub też jego ilość wynosi nie więcej niż 10% wagowych.

Istota wynalazku polega na utlenianiu akroleiny i metakroleiny do kwasów, akrylowego i metakrylowego, tlenem lub gazem zawierającym tlen, wobec wielokładnikowego katalizatora tlenkowego o ogólnym wzorze:



w którym X oznacza pierwiastki takie jak U, Ge, metale ziem alkalicznych, zwłaszcza Sr, „a” wynosi 0,2—10, „b” wynosi 0,2—5, „c” wynosi 0,01—4, „d” wynosi 1—10, „e” wynika z ilościowego składu i stanu utlenienia tlenkowej masy aktywnej.

Katalizator sporządza się przez rozpuszczenie w wodnym roztworze kwasu szczawiowego związków molibdenu, wanadu i wolframu takich, jak siedmio-
molibdenian amonowy, metawanadan amonowy, parawolframian amonowy i zmieszanie otrzymanego
roztworu z wodnym roztworem lub zawiesiną
związku manganu i związku pierwiastka określo-
nego powyżej symbolem x, takiego jak U, Ge, Sr
lub inny metal ziem alkalicznych oraz bezpośrednie
naniesienie otrzymanej mieszaniny na ziarni-
sty, makroporowaty nośnik ceramiczny typu
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC i podobne przez zmieszanie jej z noś-
nikiem i następne odparowanie, wysuszenie i wy-
prażenie.

Zawartość katalitycznej masy tlenkowej w goto-
wym katalizatorze osadzonym na nośniku cera-
micznym typu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC i podobnych wynosi
2–5% wagowych.

Szczególną cechą tlenkowych mas aktywnych
zawierających tlenowe związki przynajmniej jed-
nego z wymienionych pierwiastków, to jest U, Sr
i Ge, jest ich wybitna aktywność i selektywność
w reakcjach utleniania nienasyconych aldehydów
do odpowiednich kwasów, a zwłaszcza akroleiny
do kwasu akrylowego. Dzięki temu okazało się
możliwym osadzanie tlenkowych mas aktywnych
o podanym składzie na kształtkach obojętnych ma-
kroporowatych nośników w ilościach nie przekra-
czających 2–5% wagowych. Stwierdzono też, że
katalizator według wynalazku nie zmienia swojej
aktywności w czasie.

Utlenianie nienasyconych aldehydów, a zwięsz-
cza akroleiny, wykonuje się sposobem według wy-
nalazku przepuszczając przez katalizator podgrzany
do temperatury 250–400°C, korzystnie do 280–
380°C, gaz syntezowy zawierający akroleinę i
tlen. Proces jest bezciśnieniowy, chociaż można go
przeprowadzać pod ciśnieniem podwyższonym do
4 at. Skład gazu syntezowego mieści się w nastę-
pujących przedziałach objętościowych:

0,5–10% nienasyconego aldehydu, na przykład
akroleiny lub metakroleiny, 5–20% tlenu, 20–50%
gazu obojętnego, na przykład azotu i 20–60%
pary wodnej. Obciążenie katalizatora gazem syn-
teзовym może zmieniać się w granicach od
500–5000 $\text{Nl/h} \cdot \text{lk}$, korzystnie 1000–3000 $\text{Nl/h} \cdot \text{lk}$.

Przykład I. a) W 450 cm^3 podgrzanego, wod-
nego roztworu kwasu szczawiowego, o stężeniu 6%
wagowych, rozpuszcza się 18 g parawolframianu
amonowego, 21,3 g metawanadanu amonowego i
127,2 g molibdenianu amonowego. Oddzielnie przy-
gotowuje się mieszaną roztwór 45,0 g octanu man-
ganawego i 15,0 g azotanu uranylu rozpuszczonych
w 150 cm^3 wody. Oba roztwory miesza się i do
otrzymanej mieszaniny wsypuje się 3180 g makro-
porowatego, spiekane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w postaci granu-
lek o rozmiarach 4–7 mm. Nośnik ten ma po-
wierzchnię właściwą poniżej 2 m^2/g oraz porowa-
łość 0,3 cm^3/g i makroporowatą teksturę z domi-
nacją porów o bardzo dużych średnicach
powyżej 100 μm .

Otrzymaną tlenkową masę aktywną osadza się
na nośniku przez odparowanie z niej wody sto-
sując w tym celu, na przykład obrotową powle-
karkę, do której wdmuchuje się podgrzane powie-

trze. Katalizator aktywuje się następnie prażąc go
w atmosferze powietrza w temperaturze 380°C
przez 6 h. Tak przygotowany katalizator zawiera
około 4,7% wagowych tlenkowej masy aktywnej,
o empirycznym składzie $\text{Mo}_{12} \text{V}_{3,0} \text{W}_{1,1} \text{U}_{0,5} \text{Mn}_{3,1}$
 $\text{O}_{54,5}$, osadzonej na wyżej wymienionym nośniku.

b) Następnie sporządzono taką samą ilość katali-
zatora według przepisu podanego powyżej z tą
różnicą, że do katalizatora nie wprowadzono uranu,
otrzymując znany z opisu wyłożeniowego RFN
nr 2004874 katalizator C o składzie $\text{Mo}_{12} \text{V}_{3,0} \text{W}_{1,1}$
 $\text{Mn}_{5,1} \text{O}_{53}$, osadzony w ilości 4,6% wagowych na
tym samym co w przykładzie Ia) nośniku.

c) Na koniec w sposób jak powyżej sporządzono
taką samą ilość katalizatora nie używając jednak
do jego preparatyki roztworu kwasu szczawiowe-
go. Wskutek tego nie można było rozpuścić w
450 cm^3 wody tych samych ilości soli wolframu,
wanadu i molibdenu i ich całkowite rozpuszcze-
nie nastąpiło dopiero w 1500 cm^3 wody. Dalsze
postępowanie było identyczne jak w przykładzie
Ia), jednak czas zużyty na odparowanie wody
z osadzonej na nośniku tlenkowej masy aktywnej
zwiększył się około trzykrotnie.

Przykład II. Proces utleniania akroleiny do
kwasu akrylowego prowadzono na katalizatorach
przygotowanych według przykładu Ia), b) i c).
500 cm^3 katalizatora załadowano do wykonanego
ze stali kwasoodpornej rurowego reaktora o we-
wnętrznej średnicy 2,5 cm, umieszczonego w łaźni
ze stopu azotanów. Stop azotanów ogrzewano do
temperatury 290–380°C i przez katalizator prze-
puszczano gaz syntezowy zawierający 4% objętoś-
ciowych akroleiny, 56% objętościowych powietrza
i 40% objętościowych pary wodnej. Stosunek mo-
lowy tlenu do akroleiny w tym gazie wynosił
2,9:1. Proces utleniania prowadzono pod ciśnie-
niem atmosferycznym. Gazy wychodzące z reak-
tora schładzano w chłodnicy a pozostała w nich
akroleinę i resztę kwasy akrylowego pochłaniano
w wodzie. Otrzymany wodny roztwór kwasu akry-
lowego i akroleiny analizowano chromatograficz-
nie.

W tablicy I przedstawiono wyniki syntezy kwasu
akrylowego uzyskane wobec katalizatora z przy-
kładu Ia) oraz wyniki uzyskane na katalizatorach
spreparowanych według przykładów Ib) i Ic).
Przytoczone dane wyraźnie wskazują, że wprowa-
dzenie do tlenkowej masy aktywnej katalizatora
tlenkowych związków uranu oraz użycie do jej
preparatyki kwasu szczawiowego pozwala na uzy-
skanie niezwykle aktywnych i selektywnych katali-
zatorów, mimo osadzenia stosunkowo małych ilości
tlenkowych mas aktywnych na obojętnym nośniku.

Pomimo wprowadzenia do katalizatora stosunko-
wo drogich związków uranu, osiąga się znaczne
obniżenie kosztów surowcowych i energetycznych
przy produkcji katalizatora.

Przykład III. Proces utleniania akroleiny
do kwasu akrylowego prowadzono na katalizatorze
sporządzonym według przykładu Ia), z tą jednak
różnicą, że dwukrotnie zwiększono ilość nośnika
w katalizatorze, w wyniku czego zawartość tlen-
kowej masy aktywnej osadzonej na nośniku zma-

T a b l i c a I

Wyniki utleniania akroleiny do kwasu akrylowego dla gazu syntezowego o składzie 4% obj. akroleiny, 56% obj. powietrza 40% obj. pary wodne :

	Proporcje gramatomowe metali w tlenkowej masie aktywnej katalizatora				Ilość wody w ml potrzebna do rozpuszcz. Mo, V, W	Użycie kwasu szczawowego do rozpuszcz. soli Mo, V, W,	Temp. procesu (°C)	Obciążenie katalizatora (NI/h.l.k)	Konwersja akroleiny (%)	Selektywność tworzenia kw. akrylowego (%)	Wydajność molowa kwasu akrylowego %
	Mo	V	W	U	Mn						
Utlennianie na katalizatorze otrzymanym wg przykłądu Ia	12	3,0	1,1	0,5	3,1	450	tak (roztwór o stęż. 6% wag.)	290	1000	89	87,2
								320	1000	94	90,2
								350	1000	100	93,0
								350	2000	99	94,1
								380	3000	97	92,2
Utlennianie na katalizatorze otrzymanym wg przykłądu Ib	12	3,0	1,1	0,5	3,1	450	tak (roztwór o stęż. 6% wag.)	290	1000	82	77,9
								320	1000	88	80,1
								350	1000	92	81,9
								350	2000	91	81,9
								380	3000	92	81,0
Utlennianie na katalizatorze według przykłądu Ic	12	3,0	1,1	0,5	3,1	1500	nie	290	1000	87	84,4
								320	1000	93	87,4
								350	1000	97	89,2
								350	2000	94	88,4
								380	3000	94	88,4

łała do 2,4% wagowych. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy II.

Tablica II

Wyniki utleniania akroleiny do kwasu akrylowego na katalizatorze w przykładzie III, przy składzie gazu syntezowego wynoszącym 4% objętościowych akroleiny, 56% objętościowych powietrza, 40% objętościowych pary wodnej.

Temperatura procesu (°C)	Obciążenie katalizat. (NI/h.l _k)	Konwersja akroleiny (%)	Selektywność tworzenia kw. akrylowego (%)	Wydajność molowa kwasu akrylowego (%)
290	1000	87	98	85,3
320	1000	93	95	88,4
350	1000	99	94	92,1
350	2000	96	96	92,2
380	3000	98	93	91,1

Zamieszczone w tablicy dane świadczą, że katalizator zawierający uran cechuje się wysoką aktywnością nawet przy bardzo nieznacznej ilości tlenkowej masy aktywnej, wprowadzonej na ceramiczny nośnik.

Przykład IV. Na katalizatorze sporządzonym według przykładu Ia) prowadzono proces utleniania akroleiny do kwasu akrylowego w celu sprawdzenia aktywności i selektywności katalizatora w czasie w warunkach procesu. Badanie trwało 1500 h. Skład gazu syntezowego był identyczny jak w przykładzie II (tablica I). Obciążenie katalizatora wynosiło 2000 NI/h · l_k. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy III.

Tablica III

Sprawdzenie aktywności katalizatora według przykładu Ia) w czasie

Czas pracy katalizatora (h)	temperatura procesu (°C)	Konwersja akroleiny (%)	Selektywność tworzenia kwasu akrylowego (%)	Wydajność molowa kw. akrylowego (%)
28	320	98	94	92,1
247	320	96	96	92,2
510	325	99	95	94,1
760	320	98	95	93,1
990	320	97	94	91,2
1255	323	99	96	95,0
1520	321	98	96	94,1

Przykład V. Postępując jak w przykładzie I wykonano katalizator o składzie Mo₁₂ V₃ W_{1,1} Sr₁

Mn_{3,1} O₅₄, którego tlenkową masę aktywną nanie-siono w ilości 4,7% wagowych na granulki makroporowatego węgla krzemu o teksturze zbliżonej do użytego w przykładzie I α-Al₂O₃. Dla wprowadzenia w skład katalizatora tlenku strontu użyto 12,7 g azotanu strontu.

Wyniki testowania katalizatora z przykładu V przedstawiono w tablicy IV. Dane te świadczą, że katalizator zawierający w swym składzie stront charakteryzuje się aktywnością, zbliżoną do katalizatora Mo₁₂ V_{3,0} W_{1,1} U_{0,5} Mn_{3,1} O_{51,5} z przykładu I.

Przykład VI do XIII. Postępując w sposób opisany w przykładzie Ia) wykonano szereg katalizatorów o ogólnym wzorze Mo₁₂ V_a W_b X_c Mn_d O_e, w którym X może być U, Sr, Ge.

Warunki testowania katalizatorów były identyczne jak w przykładzie II. Wyniki testowania tych katalizatorów przedstawiono w tablicy V, dla przejrzystości obrazu ograniczając się do jednego przykładu obciążenia w ilości 1000 NI/h i temperatury procesu 350°C.

Przytoczone w tablicy V wyniki testowania katalizatorów z przykładów VI—XIII wykazują ich wysoką aktywność w procesie utleniania akroleiny do kwasu akrylowego niezależnie od zmian ich składu ilościowego oraz wskazują na uaktywniające działanie składników tlenkowych pierwiastków U, Sr i Ge.

Przykład XIV. Stosując katalizator jak w przykładzie I w takim samym reaktorze utleniano metakroleinę do kwasu metakrylowego. Gaz syntezowy zawierał 4% objętościowych metakroleiny, 56% objętościowych powietrza i 40% pary wodnej. W temperaturze 360°C przy obciążeniu 1800 NI/h uzyskano przereagowanie metakroleiny w 78% z selektywnością do kwasu metakrylowego 72%, co dało 56,2% wydajności.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasów akrylowego i metakrylowego przez utlenienie w fazie gazowej tlenem lub gazem zawierającym tlen odpowiednich nienasyconych aldehydów, zwłaszcza akroleiny lub metakroleiny wobec złożonych katalizatorów tlenkowych i w podwyższonych temperaturach, **znamienny tym, że** proces utleniania prowadzi się na katalizatorze o wzorze empirycznym Mo₁₂ V_a W_b X_c Mn_d O_e, gdzie X jest jednym z pierwiastków takich jak U, Ge i Sr lub inny pierwiastek ziem alkalicznych, a wynosi 0,2—10, b wynosi 0,2—5, c wynosi 0,01—4, d wynosi 1—10 a e wynika z ilościowego udziału wymienionych składników w katalizatorze, osadzonym na ziarnistym makroporowatym nośniku ceramicznym typu α-Al₂O₃, SiC i podobnych, przy czym zawartość katalitycznej masy tlenkowej w gotowym katalizatorze wynosi 2—5% wagowych.

T a b l i c a I V

Wyniki utleniania akroleiny do kwasu akrylowego wobec katalizatora z przykładu V, skład gazu syntezowego 4% obj. akroleiny, 56% obj. powietrza, 40% obj. pary wodnej

Skład tlenkowej masy aktywnej	Zawartość tlenkowej masy aktywnej na nośniku (% wag.)	Temperatura procesu (°C)	Obciążenie katalizatora (Nl/h.l_k)	Konwersja akroleiny (%)	Selektywność tworzenia kw. akrylowego (%)	Wydajność molowa kw. akrylowego (%)
Katalizator $\text{Mo}_{12}\text{V}_{30}\text{W}_{12}$ według przykl. V $\text{Sr}_{120}\text{Mn}_{321}\text{O}_{54}$	4,7	290	1000	92	95	87,4
		320	1000	97	94	91,2
		350	1000	100	94	94,0
		350	2000	99	94	93,1
		380	3000	99	93	92,1

T a b l i c a V

Wyniki testowania katalizatorów z przykładów VI—XIII

Przykład nr	Tlenkowa masa aktywna		Konwersja akroleiny (%)	Wydajność kwasu akrylowego (%)
	skład	zawartość na nośniku (% wag.)		
VI	$\text{Mo}_{12}\text{V}_4\text{W}_2\text{U}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}$	4,5	97	89,5
VII	$\text{Mo}_{12}\text{V}_1\text{W}_2\text{U}_{0,3}\text{Mn}_2\text{O}$	4,3	98	94
VIII	$\text{Mo}_{12}\text{V}_4\text{W}_2\text{U}_1\text{Mn}_2\text{O}$	4,6	99	95
IX	$\text{Mo}_{12}\text{V}_1\text{W}_2\text{U}_2\text{Mn}_2\text{O}$	4,8	99	95,5
X	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_1\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_3\text{O}$	4,4	99	92
XI	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_1\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{O}$	4,6	99	95
XII	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_2\text{Ge}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}$	4,3	94	88
XIII	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_2\text{Ge}_{0,5}\text{Mn}_3\text{O}$	4,5	96	91