

2 BIEŻĄCY
08.11.1966

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

61669

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.XI.1966 (P 117 341)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.III.1971

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c, 57/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Lidia Jakubowicz, Janusz Bereś, Hanna Hauke, Alfons Rataj

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

Sposób wytwarzania kwasu akrylowego przez katalityczne utlenienie propylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu akrylowego przez katalityczne utlenienie propylenu powietrzem, w obecności pary wodnej, przy czym zawartość propylenu w mieszaninie z powietrzem wynosi 11,2 — 17,3% objętościowych, a proces utleniania prowadzony jest wobec selektywnego i aktywnego katalizatora, który zapewnia jego przebieg z wysoką konwersją propylenu co z kolei pozwala na prowadzenie procesu technologicznego bez recyrkulacji propylenu.

Według znanych sposobów kwas akrylowy wytwarza się z propylenu jako surowca wyjściowego na drodze bezpośredniego utleniania, lub w procesie dwustopniowym, polegającym najpierw na utlenianiu propylenu do akroleiny, a w drugim stopniu akroleiny do kwasu.

Sposób dwustopniowy syntezy kwasu akrylowego zachodzi wprawdzie z wysokim przereagowaniem akroleiny do kwasu akrylowego, wykazuje jednak tę niedogodność, że wymaga wstępnego wydzielania akroleiny z produktów procesu utlenienia propylenu, operacji trudnej i drogiej w realizacji przemysłowej, ze względu na silną tendencję akroleiny do polimeryzacji w procesie destylacji. Na skutek polimeryzacji akroleiny występują stosunkowo duże jej straty i pogorszenie się wskaźników zużycia surowców.

Innym znanym sposobem wytwarzania kwasu akrylowego jest utlenianie dwustopniowe propylenu w układzie dwóch szeregowo połączonych reaktorów, z których jeden zawiera katalizator utlenienia propylenu do akroleiny, a drugi katalizator utlenienia akroleiny do kwasu akrylowego.

2

W sposobie tym omija się konieczność wstępnego wydzielania akroleiny w postaci technicznie czystej. Metoda ta jest ekonomiczna w przypadku osiągnięcia w pierwszym stopniu utlenienia wysokiej konwersji propylenu tak, aby zapewnić wysokie stężenie akroleiny w gazach poreakcyjnych i zarazem uniknąć recyrkulacji propylenu. Sposób ten posiada jednak tę wadę, że wymaga zastosowania dwóch reaktorów i dwóch odmiennych katalizatorów.

Korzystniejsze od wyżej opisanych metod są metody wytwarzania kwasu akrylowego polegające na bezpośrednim katalitycznym utlenieniu propylenu do kwasu akrylowego z ubocznym wytwarzaniem akroleiny, przy czym najbardziej ekonomiczne są takie rozwiązania, które zapewniają wysoki stopień przereagowania propylenu, a tym samym pozwalają wyeliminować jego recyrkulację. Warunki te spełnia metoda opisana w brytyjskim opisie patentowym nr 1035147. Katalizatorem w opisanym sposobie jest układ połączeń tlenowych Co-Sn-Mo-Te.

Proces technologiczny według opisanej metody polega na utlenianiu propylenu w obecności pary wodnej przy zastosowaniu bardzo dużego nadmiaru powietrza w stosunku do propylenu. Zawartość propylenu w powietrzu wynosi około 2% objętościowych, zaś ilość pary wodnej w mieszaninie reagentów około 30% objętościowych. Stosowanie tak dużego rozcieńczenia surowca pociąga za sobą otrzymywanie produktów w postaci wodnego roztworu o dużym stopniu rozcieńczenia, co jest niekorzystne dla dalszego przerobu.

Znane jest również bezpośrednie utlenienie propylenu do kwasu akrylowego i akroleiny przy zastosowaniu mieszaniny propylen-powietrze o stosunku molowym $C_3H_6 : O_2 = 1$ do 1—2, a więc o składzie powyżej górnej granicy wybuchowości, rozcieńczonej dodatkowo parą wodną. Taki dobór składników w mieszaninie reakcyjnej zapewnia otrzymywanie surowego kwasu akrylowego o stosunkowo wysokim stężeniu w wodzie, bo przekraczającym 10% wagowych pod warunkiem osiągnięcia wysokiej konwersji propylenu oraz wysokiej selektywności w otrzymywaniu pożądaných produktów i wysokiego udziału kwasu akrylowego w produktach reakcji. W metodach tych osiągnięto dotychczas średnie konwersje propylenu na poziomie 65% przy ogólnej selektywności procesu na poziomie 70% i udziale kwasu akrylowego w sumie produktów reakcji maksymalnie na poziomie 50%, przy czym proces technologiczny prowadzono w temperaturach powyżej 400°C przy stosunkowo długich czasach kontaktu, bo do 20 sekund.

Konwersja propylenu na poziomie 65% wymaga prowadzenie procesu z recyrkulacją propylenu, operacji trudnej i bardzo kosztownej. Stosowane katalizatory w metodach bezpośrednich utleniania propylenu do kwasu akrylowego i akroleiny, to najczęściej połączenia tlenowe molibdenu z innymi metalami takimi jak Ni, Co, Cu, Sb, Bi, W (zawierające dodatek TeO_2 lub As_2O_3 jako promotorów).

Sposób według wynalazku eliminuje trudności występujące w wyżej opisanych znanych metodach otrzymywania kwasu akrylowego bezpośrednio z propylenem.

Dzięki zastosowaniu odpowiednio dobranego katalizatora pozwala on na prowadzenie procesu przy użyciu mieszaniny propylen-powietrze-para wodna o składzie powyżej górnej granicy wybuchowości, bez recyrkulacji propylenu.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku stanowi mieszaną układ tlenowych połączeń Co, Mo, Fe, Te i Si, odpowiadający wzorowi $Co_a Fe_b Mo_c Te_d Si_e O_f$, w którym współczynniki a—f określają stosunki molowe poszczególnych składników i odpowiadają następującym wartościom:

a = 1—11,8 korzystnie 8—11

b = 0,02—5, korzystnie 0,1—2

c = 12

d = 0,02—4, korzystnie 0,1—1

e = 1,0—80 korzystnie 5—30

f = 37—180 przy czym zależy od wielkości pozostałych współczynników.

Istotne przy preparowaniu katalizatora jest zachowanie odpowiedniej kolejności zmieszania poszczególnych składników. Stwierdzono, że najbardziej aktywny katalizator otrzymuje się wówczas, kiedy sporządza się łącznie roztwór azotanów kobaltu i żelaza w wodzie, następnie do tego roztworu wkrapla się roztwór wodny molibdenianu amonu a następnie do otrzymanej zawiesiny dozjuje najpierw jako promotor TeO_2 w postaci proszku lub roztworu w kwasie azotowym, potem nośnik w postaci SiO_2 i tak otrzymaną mieszaninę doprowadza do wartości pH równej 4—7, korzystnie 5—6,5 przez dodatek wodnego roztworu amoniaku. Równie istotnym czynnikiem przy preparowaniu katalizatora jest stopień rozdrobnienia nośnika w postaci SiO_2 . Najkorzystniejsze jest zastosowanie SiO_2 w postaci handlowego produktu pod nazwą aerosil stanowiącego proszek o bardzo wyso-

kim stopniu rozdrobnienia rzędu 10—40 mikronów o powierzchni właściwej około 200 m²/g i ciężarze nasypowym 20—85 g/litr.

Wprowadzenie aerosilu do substancji katalitycznej powoduje więc przy równoczesnym rozcieńczeniu substancji katalitycznej znaczne obniżenie ciężaru nasypowego katalizatora, co wpływa korzystnie na obniżenie kosztu jednostki objętości katalizatora. Wysoki stopień rozdrobnienia aerosilu powoduje bardzo dobre i równomierne wymieszanie się wszystkich składników katalitycznych z nośnikiem, co w rezultacie prowadzi również do otrzymywania katalizatora o dobrej wytrzymałości mechanicznej rzędu 60—150 kg/cm². Optymalna ilość aerosilu w katalizatorze wynosi około 20% wagowych, przy czym optymalna powierzchnia właściwa katalizatora waha się w granicach 30—50 m²/g. Zastąpienie aerosilu krzemionką w innej postaci handlowej lub innym nośnikiem na przykład Al_2O_3 prowadzi do utraty aktywności i selektywności katalizatora. Wkraplanie amoniaku powoduje wytrącenie się substancji katalitycznej z równoczesnym powstawaniem azotanu amonu.

Wytrąconą substancję katalityczną po oddzieleniu wody przez odparowanie lub sączenie suszy się, praży wstępnie przez około 8—10 godzin w temperaturze 200—300°C w celu usunięcia z substancji katalitycznej azotanu amonu, a następnie rozdrabnia, miesza z grafitem, pastylkuje i aktywuje otrzymane pastylki przez prażenie w temperaturze 360—500°C, korzystnie 400°C. Chcąc otrzymać katalizator odpowiadający założonemu wzorowi usuwa się z wytrąconej substancji katalitycznej wodę przez odparowanie, natomiast lotne składniki usuwa się z suchej masy katalitycznej na drodze rozkładu termicznego. Jeżeli usuwanie wody przeprowadza się przez odsączenie, to otrzymuje się katalizator o innych wielkościach, a, b, c i f w stosunku do założonych.

Proces utlenienia propylenu w obecności wyżej opisanego katalizatora prowadzi się sposobem stacjonarnym lub fluidalnym, pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym z mieszaniną reakcyjną zawierającą obok substratów podstawowych tlenu i propylenu, parę wodną oraz azot względnie inny gaz obojętny.

Utlenienie propylenu najkorzystniej przeprowadzi się stosując mały nadmiar powietrza w stosunku do stechiometrycznie potrzebnej ilości. Ze względu na powstawanie w reakcji utleniania obok kwasu akrylowego również akroleiny, stosunek molowy propylenu do tlenu w mieszaninie reakcyjnej wynosi 1—1,6, przy czym powstawanie większej ilości kwasu w stosunku do akroleiny wymaga stosowania wyższego nadmiaru tlenu w stosunku do propylenu. Zawartość pary wodnej w mieszaninie reakcyjnej leży w granicy od 20—60% objętościowych, korzystnie 35—45% objętościowych. Obciążenie katalizatora mieszaniną reagentów i tym samym czas kontaktu można zmieniać w szerokich granicach rzędu 400—3000 N litr/litr katalizatora/godzinę, przy czym w zależności od stosowanego czasu kontaktu optymalna temperatura reakcji zmienia się w granicach od 320—400°C.

W procesie utlenienia propylenu sposobem według wynalazku osiąga się konwersję propylenu rzędu 60—80% przy selektywności liczonej na sumę kwasu akrylowego i akroleiny rzędu 75—85%. Selektywność liczona tylko na kwas akrylowy dochodzi do 60%, w zależności od stosowanego obciążenia w procesie technologicznym.

Gazy poreakcyjne po ich ochłodzeniu w wymienniku

ciepła i wydzieleniu z nich produktów na drodze kondensacji i absorpcji wyprowadza się do atmosfery, ze względu na bardzo niską zawartość w nich propylenu.

Znaczny postęp techniczny sposobu według wynalazku w stosunku do dotychczas znanych polega na znacznym uproszczeniu procesu technologicznego, przy czym osiąga się dobry wskaźnik zużycia propylenu i wysokie stężenie kwasu akrylowego w surowym produkcie, w granicach 10—20% wagowych w zależności od ilości pary wodnej stosowanej jako dodatek do substratów w reakcji utlenienia. Wysoki stopień konwersji propylenu do kwasu akrylowego i akroleiny sposobem według wynalazku osiąga się w temperaturze reakcji poniżej 400°C, prowadząc proces utlenienia z czasem kontaktu 1—5 sekund.

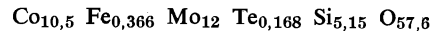
Przykład I. 103 g molibdenianu amonu rozpuszcza się w 412 ml wody i oddzielnie 158 g azotanu kobaltu rozpuszcza się w 79 ml wody. Do roztworu azotanu kobaltu wprowadza się 6,7 g azotanu żelaza rozpuszczonego w 20 ml wody. Roztwór molibdenianu amonu o temperaturze 60°C wkrapla się do roztworu azotanów kobaltu i żelaza, również utrzymanego w temperaturze 60°C. Do zawiesiny wytrąconego kompleksu wprowadza się, mieszając i utrzymując temperaturę 60°C 1,26 g technicznie czystego dwutlenku telluru w postaci proszku — przy czym zawartość TeO_2 w katalizatorze wynosi 1% wagowy, a następnie 15,3 g aerosilu — zawartość SiO_2 w katalizatorze wynosi 10% wagowych. Następnie utrzymując temperaturę 60°C wkrapla się roztwór amoniaku o stężeniu 8% wagowych, do osiągnięcia wartości $\text{pH} = 5,8$. Z wytrąconej substancji katalitycznej odparowuje się wodę, następnie suszy katalizator w temperaturze 110°C i praży wstępnie w temperaturze 280°C w ciągu 8 godzin. Otrzymaną substancję katalityczną uwolnioną od składników lotnych przesiewa się przez sito, miesza z grafitem w ilości 1% wagowych w przeliczeniu na masę w katalizatorze i pastylkuje. Powstałe pastylki praży się w temperaturze 410°C w ciągu 16 godzin.

Otrzymany katalizator o ogólnym wzorze:

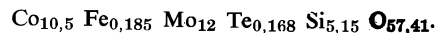
$\text{C}_{11,25} \text{Fe}_{0,366} \text{Mo}_{12} \text{Te}_{0,168} \text{Si}_{5,15} \text{O}_{58,4}$ wprowadza się w ilości 22 ml do reaktora rurowego, po czym do reaktora wprowadza się mieszaninę reakcyjną o składzie 7,5% objętościowych propylenu, 52,5% objętościowych powietrza i 40% objętościowych pary wodnej. Reaktor w czasie prowadzenia ciągłego procesu utleniania utrzymuje się w temperaturze 370°C. Produkty reakcji wyprowadza się poprzez chłodnicę i kolumnę absorpcyjną zraszającą wodą, u szczytu której odbiera się gaz poreakcyjny, zaś u dołu kolumny — produkty procesu utleniania propylenu: kwas akrylowy i akroleinę. W ciągu 1 godziny wyprowadza się w przeliczeniu na 1 l katalizatora 57,0 g kwasu akrylowego w postaci 14,8%-owego roztworu i 39,0 g akroleiny. Ubocznie powstaje mała ilość kwasu octowego w ilości 3—4 g/l.h. Konwersja propylenu wynosi 60,2%, selektywność liczona na sumę produktów (kwas akrylowy i akroleinę) 85%.

Przykład II. Katalizator sporządza się jak opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że przy preparowaniu katalizatora dobiera się na 103 g molibdenianu amonu 149 g azotanu kobaltu i 6,7 g azotanu żelaza. Prowadząc proces utlenienia mieszaniny reagentów jak w przykładzie I, z obciążeniem 1000 N/l.h. w temperaturze 385°C osiąga się wydajność jednostkową kwasu akrylowego 65 g/l.h, wydajność jednostkową akroleiny 36,6 g/l.h,

przy konwersji propylenu, która wynosi 64% i selektywności liczonej na sumę produktów 75%, liczonej na kwas akrylowy równej 47%. Ogólny wzór otrzymanego katalizatora użytego w powyżej opisanym procesie jest następujący:



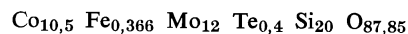
Przykład III. Katalizator sporządza się jak opisano w przykładzie I z tą różnicą, że przy preparowaniu katalizatora dobiera się na 103 g molibdenianu amonu 149 g azotanu kobaltu i 3,35 g azotanu żelaza. Otrzymuje się katalizator o ogólnym wzorze:



Prowadząc proces utleniania w temperaturze 385°C z obciążeniem katalizatora 1000 N/l.h mieszaniny reakcyjnej jak w przykładzie I osiąga się wydajność jednostkową kwasu akrylowego 67 g/l.h i wydajność jednostkową akroleiny 39 g/l.h, przy konwersji propylenu 69,4% i selektywności liczonej na sumę produktów 76,5%. Selektywność w przeliczeniu na kwas akrylowy wynosi 44,7%.

Prowadząc proces utleniania z obciążeniem 2000 N/litr/litr katalizatora i godzinę optymalna temperatura reakcji wynosi 400°C. Wydajność jednostkowa akroleiny rośnie do 76 g/l.h przy konwersji propylenu 68,7% i selektywności liczonej na sumę produktów 75,3% liczonej na kwas akrylowy 43,1%.

Przykład IV. Katalizator sporządza się jak opisano w przykładzie I z tą różnicą, że przy preparowaniu katalizatora dobiera się na 103 g molibdenianu amonu 149 g azotanu kobaltu, 6,7 g azotanu żelaza, 3,0 g TeO_2 i 59,5 g aerosilu otrzymując katalizator o ogólnym wzorze:



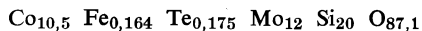
Wartość pH podczas preparowania wynosi 5,4. Ciężar nasypowy otrzymanego katalizatora po aktywacji wynosi 0,68 kg/l.h. Prowadząc na otrzymanym katalizatorze proces utleniania w temperaturze 390°C z obciążeniem 1000 N-litr/litr katalizatora/godzinę mieszaniny reakcyjnej o składzie jak w przykładzie I, osiąga się konwersję propylenu 65%, przy selektywności liczonej na kwas akrylowy 43,6%, liczonej na sumę kwasu akrylowego i akroleiny 85%. Prowadząc proces w temperaturze 375°C z obciążeniem 400 N litr/litr katalizatora/godzinę, selektywność do kwasu akrylowego rośnie do 60%, konwersja propylenu do 78%, a selektywność liczona na sumę kwasu akrylowego i akroleiny wynosi 87%. Ubocznie powstaje mała ilość kwasu octowego.

Przykład V. 149 g azotanu kobaltowego i 3,0 g azotanu żelazowego rozpuszcza się w 80 ml wody i miesza się z 92,4 ml roztworu, zawierającego 1,32 g TeO_2 , 59,2 g H_2O i 32 g stężonego kwasu azotowego i podwyższa temperaturę roztworu do 60°C, po czym wkrapla się do niego roztwór wodny zawierający 103 g molibdenianu amonu rozpuszczonego w 412 ml wody, zachowując temperaturę podczas wkrapiania około 60°C. Następnie do otrzymanej zawiesiny dodaje się przy ciągłym mieszanii 59,5 g aerosilu (30% wagowych), po czym wkrapla 20%-wy roztwór amoniaku do osiągnięcia wartości $\text{pH} = 4$, a następnie 8% roztwór amoniaku, do chwili osiągnięcia wartości $\text{pH} = 5,4$. Podczas wkrapiania roztworu amoniaku następuje wytrącanie się substancji katalitycznej oraz częściowe zobojętnienie kwasu

azotowego. Z wytrąconej substancji katalitycznej odparowuje się wodę, następnie suszy się ją w temperaturze 280°C w ciągu 10 godzin.

Otrzymaną substancję katalityczną uwolnioną od składników lotnych, przesiewa się, miesza z grafitem użytym w ilości 1% wagowego i pastylkuje. Otrzymane pastylki praży się w temperaturze 420°C w ciągu 16 godzin.

Otrzymany katalizator o ogólnym wzorze:



wprowadza się w ilości 33 ml do reaktora rurowego, utrzymywanego w temperaturze 375°C, a następnie wprowadza się mieszaninę reagentów: 1,6 l/h propylenu, 11,6 l/h powietrza i 6,7 l/h wody (w postaci pary), co odpowiada obciążeniu 660 Nlitr/godz. mieszaniny reakcyjnej w przeliczeniu na 1 l katalizatora. Z reaktora wyprowadza się w ciągu 1 godziny w przeliczeniu na 1 litr katalizatora 55,0 g kwasu akrylowego w postaci 17% wodnego roztworu oraz 22,4 g akroleiny. Ubocznie powstaje mała ilość kwasu octowego w ilości 2,5 g/l.h. Konwersja propylenu wynosi 70%, selektywność liczona

na sumę produktów wynosi 85%, liczona na kwas akrylowy 58,0%.

Zastrzeżenia patentowe

5

1. Sposób wytwarzania kwasu akrylowego przez katalityczne utlenienie propylenu powietrzem w fazie gazowo-parowej, metodą stacjonarną lub fluidalną, pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, w podwyższonej temperaturze **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w temperaturze 320—400°C, przy czasie kontaktu rzędu 1—5 sekund i przy stosunku molowym propylenu do tlenu wynoszącym 1—1,6, wobec katalizatora stanowiącego układ połączeń tlenowych kobaltu, żelaza, molibdenu i telluru osadzonego na nośniku, korzystnie na dwutlenku krzemu, o wzorze empirycznym $\text{Co}_a \text{Fe}_b \text{Mo}_c \text{Te}_d \text{Si}_e \text{O}_f$, w którym $a = 1,0—11,8$, korzystnie 8—11, $b = 0,02—5$, korzystnie 0,1—2, $c = 12$, $d = 0,02—4$, korzystnie 0,1—1, $e = 1—80$, korzystnie 5—30, $f = 37—180$.

20

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako nośnik katalizatora stosuje się krzemienkę w postaci proszku o wysokim stopniu rozdrobnienia, rzędu 10—40 mikronów.