



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.10.74 (P. 196099)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

MKP C07c 53/22

Int. Cl.² C07C 53/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Wojciechowski, Bogusław Nowicki, Jacek Klimiec, Joachim Pietruszka

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu propionowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu propionowego w procesie uwodornienia kwasu akrylowego na katalizatorze stacjonarnym.

Kwas propionowy stosowany jest jako główny składnik środków chwastobójczych, konserwujących i chroniących żywność, zboże i paszę przed działaniem bakterii, pleśni i innych drobnoustrojów.

Według opisu patentowego Japonii nr 1366 (1973) kwas propionowy otrzymuje się przez utlenienie aldehydu propionowego, wydzielonego z produktów syntezy okso, w temperaturze 60°C w obecności $Mn(OOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę zawierającą 85–90% kwasu propionowego, 5–6% nieprzereagowanego aldehydu oraz kwas octowy i wodę.

W opisie patentowym francuskim nr 2042006 proces polega na utlenianiu mieszaniny propan-butan w fazie ciekłej w temperaturze 175°C, pod ciśnieniem 60 atn w obecności octanów kobaltu, niklu lub manganu jako katalizatorów. Produktem końcowym jest kwas propionowy z niewielką domieszką kwasu octowego.

Zgodnie z opisem patentowym RFN nr 2023475 kwas propionowy otrzymuje się przez utlenienie propanolu tlenem powietrza w temperaturze 90–150°C w obecności katalizatorów palladowych, naniesionych na tlenek glinu lub cyrkonu.

Według opisu patentowego RFN nr 2101909 i opisu patentowego USA nr 3637833 kwas propio-

2

nowy wytwarza się poprzez karbonylowanie olefin. Na etylen działa się tlenkiem węgla i wodą w temperaturze 270–290°C pod ciśnieniem 300–600 atn. Stopień konwersji substratów wynosi 40–70%.

Z wyżej wymienionych metod otrzymywania kwasu propionowego najbardziej obiecujące są metody oparte na utlenianiu a szczególnie na utlenianiu aldehydu propionowego. Ujemnymi cechami tych metod jest zarówno konieczność wydzielania surowca z produktów syntezy okso jak również konieczność rozdziału mieszaniny poreakcyjnej dla wydzielenia kwasu propionowego.

Istota wynalazku polega na uwodornieniu kwasu akrylowego do kwasu propionowego na katalizatorze platynowym osadzonym na nośniku metalicznym w temperaturze 150–300°C przy ciśnieniu od 0 do 5 atn. Wodór stosuje się w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Sposobem według wynalazku na katalizatorze platynowym osadzonym na nośniku metalicznym, podaje się uwodornieniu mieszaninę par kwasu akrylowego z parą wodną otrzymując kwas propionowy z wydajnością około 95%. Selektyność procesu jest bardzo duża i wynosi około 98%. Proces uwodornienia przebiega w temperaturze od 150 do 300°C przy ciśnieniu od normalnego do 5 atn. Jako surowiec stosuje się roztwory kwasu akrylowego o różnym stężeniu, które po zamianie w parę-kierowane są na złożę katalizatora, gdzie w

obecności wodoru zachodzi jego przemiana w kwas propionowy. Pary kwasu propionowego są skraplane w chłodnicy i kondensat stanowi gotowy produkt.

Prowadzenie procesu według wynalazku pod ciśnieniem podnosi wprawdzie koszt aparatury ale daje korzyści z uwagi na lepsze przereagowanie oraz możliwość zwiększenia obciążenia a tym samym podwyższenia zdolności produkcyjnej instalacji.

Sposób według wynalazku w porównaniu z innymi sposobami odznacza się prostotą przebiegu i łagodnymi warunkami temperatury i ciśnienia a wydzielenie produktu końcowego z produktów redukcji nie stwarza żadnych dodatkowych problemów.

Przykład I. Próbę przeprowadzono w reaktorze szklanym o średnicy 36 mm, zaopatrzonym w spiralę grzejną i wypełnionym 50 g katalizatora platynowego, osadzonego na nośniku metalicznym. Regulacja temperatury odbywała się poprzez autotransformator. Jako surowiec stosowano 20% roztwór wodny kwasu akrylowego, który po odparowaniu i zmieszaniu z wodorem kierowano poprzez podgrzewacz na złożu katalizatora. Proces prowadzono pod normalnym ciśnieniem, w temperaturze 200°C, przy obciążeniu 0,7 NL/godz.g.kat. i przy 300% nadmiarze wodoru w stosunku do ilości stechiometrycznej. Produkty reakcji uwodornienia kondensowano w chłodnicy wodnej a następnie analizowano metodą chromatograficzną. Analiza gotowych produktów reakcji wykazała 86%. Przereagowanie kwasu akrylowego przy selektywności liczonej na kwas propionowy, równej 78% wagowych.

Obciążenie katalizatora i selektywność procesu

liczono następująco:

Obciążenie =

ilość fazy gazowej w NL, wchodzącej do reaktora

ilość katalizatora g/czas/godz/

5 selektywność =

% kwasu propionowego w produkcie ciekłym

% kwasu akrylowego w ciekłym surowcu

Przykład II. Proces prowadzono w reaktorze jak w przykładzie I w temperaturze 250°C. Obciążenie katalizatora wynosiło 0,5 NL/godz.g.kat. Stopień przereagowania kwasu akrylowego wyniósł 92% a selektywność 88% wagowych.

Przykład III. Przez reaktor jak w przykładzie I przepuszczano mieszaninę parowo-gazową o składzie jak w przykładzie I przy obciążeniu 0,7 NL/godz.g. kat. w temperaturze 300°C. Uzyskano 99% wagowych przereagowania kwasu akrylowego i 93% wagowych selektywności.

Przykład IV. Proces prowadzono w reaktorze metalicznym na katalizatorze platynowym, osadzonego na nośniku metalicznym w temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 5 atn i przy obciążeniu 0,7 NL/godz.g. kat. Uzyskano 82% przereagowania kwasu akrylowego przy 78% wagowych selektywności, liczonej na kwas propionowy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu propionowego, **znamienny tym**, że mieszaninę par kwasu akrylowego z parą wodną o dowolnym stosunku poddaje się uwodornieniu wodorem, użytym w nadmiarze w stosunku do wartości stechiometrycznej na katalizatorze platynowym osadzonego na nośniku metalicznym, w temperaturze 150—300°C przy ciśnieniu od 0 do 5 atn.