

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89551

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.11.73 (P. 166900)

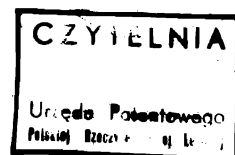
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1977

MKP C07c 51/00
B01j 11/32

Int. Cl.² C07C 51/00
B01J 23/16



Twórcy wynalazku: Marian Spadło, Zdzisław Kulicki, Kazimierz Frączek,
Zofia Pokorska, Janina Burdynowska, Jürgen Kulawik

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

Sposób wytwarzania soli organicznych molibdenu i wanadu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania soli organicznych molibdenu i soli organicznych wanadu stosowanych jako katalizatory do epoksydacji olefin C_3-C_{18} i alkoholi nienasyconych C_3-C_{10} .

Proces epoksydacji olefin zyskał w ostatnich latach duże znaczenie praktyczne ze względu na wprowadzenie do przemysłu w 1969 r. atrakcyjnej ekonomicznie metody wytwarzania tlenu propylenu przy pomocy nadtlenuków organicznych.

Znane są sposoby wytwarzania organicznych soli molibdenu lub wanadu z trójtlenku molibdenu lub pięciotlenku wanadu i kwasów karboksylowych, takich jak kwasy tłuszczowe i kwasy naftenowe, w obecności kwasu szczawiowego, przy czym reakcja przebiega poprzez stadium tworzenia kompleksu przejściowego z kwasem szczawiowym, jak w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3362972 lub w obecności alkilobenzenu jako czynnika usuwającego powstającą w czasie reakcji wodę poprzez tworzenie mieszaniny azeotropowej bez udziału kwasu szczawiowego, jak w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3578690. Wadą tych sposobów jest długi czas reakcji, który wynosi 6 godzin dla pierwszego i 48 godzin dla drugiego przypadku oraz konieczność stosowania wysokiej temperatury rzędu 200–300°C powodującej straty surowców.

Znane są również inne sposoby preparacji organicznych soli molibdenu, stosowanych jako katalizatory przy użyciu jako surowców wyjściowych pięciochlorku molibdenu lub sześciokarbonylku molibdenu – opisy patentowe ZSRR nr 252306 i nr 245025. Mankamentami tych metod są nietrwałość pięciochlorku molibdenu, występowanie toksyczności i w przypadku stosowania sześciokarbonylku molibdenu oraz wysoka cena tych surowców. Metody te mają głównie znaczenie preparatywne.

Celem wynalazku było opracowanie prostej metody preparacji organicznych soli molibdenu i wanadu na niższym stopniu utleniania stosowanych jako katalizatory procesów epoksydacji olefin i alkoholi nienasyconych przebiegającej w niskiej temperaturze i w ciągu krótszego okresu czasu.

W czasie prób nad syntezą katalizatorów do epoksydacji nieoczekiwanie stwierdzono, że można w sposób prosty i szybki wytwarzać sole molibdenowe i wanadowe kwasów tłuszczowych lub naftenowych z trójtlenku

molibdenu lub pięciotlenku wanadu przy zastosowaniu mieszaniny alkoholu alifatycznego C_2-C_8 z kwasem solnym jako czynnika redukującego.

Sposobem według wynalazku mieszaninę trójtlenku molibdenu lub pięciotlenku wanadu, alkoholu alifatycznego C_2-C_8 , zwłaszcza alkoholu etylowego lub propylowego, stężonego kwasu solnego o gęstości $d_{20} = 1,179$, kwasu karboksylowego w postaci kwasów tłuszczowych lub naftenowych i alkilobenzenu jako rozpuszczalnika, ogrzewa się przy silnym mieszaniu i ciągłym usuwaniu wody z układu w ciągu 0,5–2. godzin w temperaturze wrzenia mieszaniny. Po zakończeniu reakcji nadmiar rozpuszczalnika usuwa się na drodze destylacji przy obniżonym ciśnieniu 50–300 mm Hg. Uzyskane po oddestylowaniu rozpuszczalnika sole organiczne zawierają 5% wagowych molibdenu lub wanadu. Sole są łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych oraz katalizują reakcje epoksydacji olefin i alkoholi nienasyconych.

Wydajność procesu wytwarzania soli organicznej, molibdenu lub wanadu jest prawie równa teoretycznej, a wydajność związku epoksydowego w stosunku do przereagowanego hydronadtlenku jest wysoka i wynosi dla katalizatora molibdenowego powyżej 70% mol. przy konwersji hydronadtlenku powyżej 90%.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło i nasadkę umożliwiającą odbiór wody w czasie reakcji wprowadza się 0,05 mola trójtlenku molibdenu, 50 ml alkoholu etylowego o gęstości $d_{20} = 0,800$, 15 ml stężonego kwasu solnego o gęstości $d_{20} = 1,179$, 150 ml etylobenzenu i 87,0 g kwasów naftenowych o liczbie zmydlenia 202 mg KOH/g. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się silnie mieszając w ciągu 0,5 godziny w temperaturze wrzenia mieszaniny przy ciągłym odprowadzaniu wody z układu. Po zakończeniu reakcji, z chwilą kiedy cała ilość trójtlenku molibdenu przejdzie do roztworu, usuwa się rozpuszczalnik z mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 50–300 mm Hg. Pozostałość w kolbie stanowi sól molibdenową kwasów naftenowych i zawiera 5% wagowych molibdenu.

Przykład II. Do kolbyjak w przykładzie I wprowadza się 0,05 mola pięciotlenku wanadu, 50 ml alkoholu etylowego, 20 ml stężonego kwasu solnego o gęstości $d_{20} = 1,179$, 150 ml etylobenzenu, 95 g kwasów naftenowych i postępując jak w przykładzie I otrzymuje się sól wanadową kwasów naftenowych zawierającą 5% wagowych wanadu.

Przykład III. Do kolby opisanej w przykładzie I wprowadza się 0,05 mola trójtlenku molibdenu, 60 ml alkoholu propylowego, 15 ml stężonego kwasu solnego o gęstości $d_{20} = 1,179$, 150 ml kumenu, 97 g kwasów tłuszczowych o liczbie zmydlenia 350 mg KOH/g i postępując jak w przykładzie I otrzymuje się sól molibdenową kwasów tłuszczowych zawierającą 5% wagowych molibdenu.

Przykład IV. Do reaktora ze stali kwasoodpornej o pojemności 3 l zaopatrzonego w mieszadło i układ do ciągłego odbierania wody, ogrzewanego elektrycznie, wprowadza się 0,5 mola trójtlenku molibdenu, 400 ml alkoholu etylowego, 150 ml stężonego kwasu solnego o gęstości $d_{20} = 1,179$, 1000 ml etylobenzenu, 870 g kwasów naftenowych o liczbie zmydlenia 202 mg KOH/g. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 0,5–2 godz. w temperaturze wrzenia przy włączonym mieszadle i ciągłym odprowadzaniu wody z układu. Następnie z mieszaniny poreakcyjnej odpędza się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu około 100 mm Hg. Po odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się sól molibdenową kwasów naftenowych zawierającą 5% wagowych molibdenu.

Przykład V. Przykład ten stanowi próbę epoksydacji propylenu hydronadtlenkiem etylobenzenu przy użyciu jako katalizatora soli organicznej molibdenu otrzymanej sposobem według wynalazku. W reakcji epoksydacji propylenu hydronadtlenkiem etylobenzenu w autoklawie ciśnieniowym ze stali 1H18N9T o pojemności 200 ml zaopatrzony w mieszadło elektromagnetyczne przy użyciu katalizatora w ilości 0,125 g otrzymanego jak w przykładzie I, rozpuszczonego w etylobenzenu i przy uprzednim wprowadzeniu do autoklawu 89,66 g 10,6% roztworu hydronadtlenku etylobenzenu w etylobenzenu, 22 g propylenu o czystości 93,6% otrzymuje się w temperaturze 115°C , po upływie 50 minut, 2,78 g tlenku propylenu i 0,64 g hydronadtlenku etylobenzenu, co odpowiada 73% wydajności tlenku w stosunku do przereagowanego hydronadtlenku i 93% konwersji hydronadtlenku.

Przykład VI. Przykład ten stanowi próbę epoksydacji propylenu hydronadtlenkiem etylobenzenu przy użyciu jako katalizatora soli organicznej wanadu, otrzymanej sposobem według wynalazku. Do autoklawu jak w przykładzie V wprowadzono 89,66 g 10,6% roztworu hydronadtlenku etylobenzenu w etylobenzenu, 22 g propylenu o czystości 93,6% i 0,07 g rozpuszczonego w etylobenzenu katalizatora otrzymanego jak w przykładzie II. W temperaturze 110°C po upływie 60 minut otrzymano 0,29 g tlenku propylenu i 0,47 g hydronadtlenku etylobenzenu co odpowiada 14,3% wydajności tlenku propylenu w stosunku do przereagowanego hydronadtlenku i 90,2% konwersji hydronadtlenku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania soli organicznych molibdenu na niższych stopniach utleniania, w reakcji trójtlenku molibdenu i kwasów karboksylowych, takich jak kwasy tłuszczowe lub naftenowe w środowisku alkilobenzenu z ciągłym usuwaniem tworzącej się w czasie reakcji wody, stosowanych jako katalizatory procesów epoksydacji olefin C_3-C_{18} i alkoholi nienasyconych C_3-C_{10} , z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności mieszaniny alkoholi alifatycznych C_2-C_8 z kwasem solnym o gęstości $d_{20} = 1,179$.

2. Sposób wytwarzania soli organicznych wanadu na niższych stopniach utleniania, w reakcji pięciotlenku wanadu i kwasów karboksylowych, takich jak kwasy tłuszczowe lub naftenowe, w środowisku alkilobenzenu z ciągłym usuwaniem tworzącej się w czasie reakcji wody, stosowanych jako katalizatory procesów epoksydacji olefin C_3-C_{18} i alkoholi nienasyconych C_3-C_{10} , z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności mieszaniny alkoholi alifatycznych C_2-C_8 z kwasem solnym o gęstości $d_{20} = 1,179$.