

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54491

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07. VI. 1965 (P 109 419)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. II. 1968

Kl. 12 o, 7/03

MKP C 07 c

UKD

47/22

Współtwórcy wynalazku: Janusz Bereś, mgr inż. Lidia Burczyk, prof. mgr inż. Józef Oblój, mgr Jan Perkowski, mgr Bogdan Thomalla

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

Katalizator stosowany do otrzymywania akroleiny oraz sposób jego wytwarzania

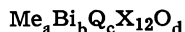
1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator oparty o nowy układ tlenków, stosowany do syntezy akroleiny przez utlenianie propylenu oraz sposób jego wytwarzania.

Znane katalizatory stosowane w procesie otrzymywania akroleiny przez utlenianie propylenu stanowią układy tlenków bizmutu, molibdenu i fosforu osadzonych na krzemionce, na których otrzymuje się akroleinę z wydajnością 70 g na litr kontaktu na godzinę.

Celem wynalazku było znalezienie odpowiedniego układu katalitycznego, pozwalającego na zwiększenie wydajności akroleiny otrzymanej z jednego litra katalizatora.

Stwierdzono, że warunkowi temu odpowiada katalizator o empirycznym wzorze:



w którym: Me oznacza Mg lub Ca

Q oznacza P lub B

X oznacza Mo, W, V, U

a i b wynosi 1—12

c wynosi 0—3

d wynosi 32,5—72,0

osadzony na nośnikach takich jak krzemionka, karborund, odmiana α -tlenku glinu i naturalne glino-krzemiany.

Katalizatory według wynalazku o składzie określonym powyższym wzorem wytwarza się w na-

2

stępujący sposób: odpowiednio dobrane związki magnezu lub wapnia oraz bizmutu, takie jak tlenki, wodorotlenki albo sole, korzystnie azotany, miesza się w środowisku wodnym, ewentualnie w roztworach kwasów, korzystnie kwasu azotowego o średnim stężeniu 5—15%. Do tak przygotowanej mieszaniny wkrapla się następnie, w temperaturze otoczenia lub nieco podwyższonej, oddzielnie sporządzony roztwór, względnie zawiesinę odpowiednich soli lub innych tlenowych połączeń molibdenu, wolframu, wanadu lub uranu, ewentualnie wraz z niewielką ilością związków fosforu albo boru. Korzystne jest stosowanie rozpuszczalnych w wodzie soli wymienionych pierwiastków, a zwłaszcza paramolibdenianu amonu, metawolfra-
mianu amonu, metawanadynianu amonu lub azo-
tanu uranylu oraz kwasu ortofosforowego lub
kwasu borowego.

Do tak otrzymanego produktu po dokładnym jego wymieszaniu wprowadza się silnie rozdrobniony nośnik. Możliwe jest także nasycanie ziaren porowatych nośników zawiesiną katalizatora, lub powierzchniowe nanoszenie jej na odpowiednie materiały. Tak przygotowany katalizator suszy się w temperaturze 105°C, wypraża wstępnie w temperaturze 200—300°C, formuje w pastylki i praży w celu aktywacji w temperaturach 400—600°C w obecności powietrza.

Wytwarzany powyższym sposobem katalizator charakteryzuje się bardzo dobrą wytrzymałością

mechaniczną na ściskanie, którą można zmieniać sposobem przygotowania i obróbki katalizatora, wynoszącą 100–600 kg/cm². Katalizatory zawierające w swoim składzie magnez lub wapń charakteryzują się tym, że w procesie utleniania propylenu powstaje bardzo mało produktów ubocznych, na przykład aldehydów nasyconych.

Przykład I. a) Do roztworu zawierającego 107,7 g azotanu bizmutowego i 10,7 g azotanu magnezowego w 90 ml 10% HNO₃ wkrapla się przy ustawicznym mieszaniu roztwór 58,8 g molibdenianu amonowego oraz 3,2 g 85% kwasu ortofosforowego w 150 ml 5% roztworu amoniaku, a następnie dodaje się 20 g naturalnego, zmielonego glinokrzemianu i miesza jeszcze 1 godzinę. Substancję suszy się w temperaturze 105°C, a następnie praży początkowo w temperaturze 200–300°C, rozdrabnia, miesza z grafitem i pastylkuje mechanicznie. Pastylki katalizatora praży się w temperaturze 400°C w ciągu 15 godzin. Otrzymuje się katalizator o empirycznym wzorze Bi₈Mg_{1,5}PMo₁₂O₅₂.

b) 27 g (15 ml) katalizatora umieszcza się w reaktorze rurowym i przeprowadza proces utleniania propylenu w temperaturze 430°C przepuszczając w ciągu 1 godziny 46,3 l mieszaniny syntezowej o składzie 53,0% objętościowych propylenu, 11,8% objętościowych tlenu i 35,2% pary wodnej. Gazy preakcyjne przepuszczają się przez szeregowo ustawione kolumny absorpcyjne zraszane wodą, gdzie absorbowana jest akroleina i aldehyd octowy. W ciągu 1 godziny otrzymuje się 5,2 g akroleiny w postaci 0,6% roztworu wodnego, co stanowi wydajność jednostkową 347 g akroleiny na 1 litr katalizatora na 1 godzinę. Selektowność procesu utleniania propylenu do akroleiny wynosi 79,6%, a w odniesieniu do sumy aldehydów 80,6%.

c) 27 g (15 ml) katalizatora wytworzonego w sposób wyżej opisany umieszcza się w reaktorze rurowym i prowadzi się proces utleniania propylenu w temperaturze 430°C, przepuszczając w ciągu 1 godziny 45,0 litrów mieszaniny syntezowej o składzie 7,5% objętościowych propylenu, 11,5% objętościowych tlenu, 46,0% objętościowych azotu, 35% objętościowych pary wodnej. Wytworzona akroleinę i niewielkie ilości aldehydu octowego absorbuje się w kolumnie zraszanej wodą otrzymując w ciągu 1 godziny 2,0 g akroleiny, co stanowi wydajność jednostkową 133 g akroleiny na 1 litr katalizatora na 1 godzinę. Selektowność procesu utleniania w odniesieniu do akroleiny wynosi 86,0%, a w odniesieniu do sumy aldehydów 87,0%.

Przykład II. a) Do roztworu zawierającego 107,7 g azotanu bizmutowego i 2,34 g tlenu wapniowego w 105 ml 10% HNO₃ wkrapla się roztwór 58,8 g molibdenianu amonowego oraz 3,2 g 85% kwasu ortofosforowego w 150 ml 5% roztworu amoniaku. Po wytrąceniu się żółtego osadu otrzymaną zawiesinę miesza się przez pół godziny, a następnie dodaje się 20 g naturalnego zmielonego glinokrzemianu. Produkt suszy się w temperaturze 105°C, praży wstępnie w temperaturze 250°C, rozdrabnia, miesza z grafitem w ilości około 1% i pastylkuje

mechanicznie, a w końcu praży ponownie przez 16 godzin w temperaturze 400°C w strumieniu powietrza. Otrzymuje się w ten sposób katalizator o empirycznym wzorze Bi₈Ca_{1,5}PMo₁₂O₅₂.

b) 15,0 ml katalizatora umieszcza się w reaktorze rurowym, a następnie prowadzi się proces utleniania propylenu w temperaturze 430°C przepuszczając w ciągu 1 godziny 33,6 l mieszaniny syntezowej o składzie 44,7% objętościowych propylenu, 9,4% objętościowych tlenu i 45% pary wodnej. Akroleinę i niewielkie ilości aldehydu octowego absorbuje się w kolumnie zraszanej wodą. Otrzymuje się w ciągu 1 godziny 5,5 g akroleiny, co stanowi wydajność jednostkową 366 g akroleiny na 1 litr katalizatora na 1 godzinę. Selektowność procesu utleniania do akroleiny wynosiła 79,8%, a w odniesieniu do sumy aldehydów 81,2%.

Przykład III. a) Katalizator o empirycznym składzie Bi₈Mg_{1,5}PMo₁₂O₅₂ otrzymuje się nie stosując podczas preparowania kwasu azotowego. W tym celu w 250 ml wody destylowanej miesza się składniki katalizatora: 107,7 g azotanu bizmutowego, 1,68 g drobno roztartego tlenu magnezowego, 59,9 g zmielonego kwasu molibdenowego, 3,2 g 85% kwasu ortofosforowego, oraz 103,3 g silnie rozdrobnionego tlenu glinowego, wyprażonego w temperaturze 1750°C.

Zawiesinę mieszając, podgęszcza się przez odparowanie na łaźni wodnej do półstałej konsystencji. Tak otrzymaną masę suszy się w 105°C, praży w temperaturze 200–300°C po czym rozdrabnia, miesza z około 1% grafitu i pastylkuje. Następnie katalizator poddaje się aktywowaniu przez wyprażenie w temperaturze 500°C w atmosferze powietrza w ciągu 16 godzin. Otrzymuje się 200 g katalizatora o zawartości nośnika wynoszącej 50% wagowych.

b) 27,5 g (15 ml) katalizatora umieszcza się w reaktorze rurowym i przeprowadza syntezę akroleiny jak w przykładzie Ib. W ciągu 1 godziny otrzymuje się 5,1 g akroleiny, co stanowi wydajność jednostkową 340 g akroleiny na 1 litr katalizatora na 1 godzinę. Selektowność procesu utleniania propylenu do akroleiny wynosi 78,1%, a w odniesieniu do sumy aldehydów 79,2%.

c) W doświadczeniu wykonanym identycznie jak w przykładzie Ic uzyskuje się następujące wyniki. Ilość otrzymanej akroleiny wynosi 1,89 g, co stanowi wydajność jednostkową 126 g akroleiny na 1 litr katalizatora na 1 godzinę. Selektowność procesu utleniania do akroleiny wynosi 84,3%, a w odniesieniu do sumy aldehydów 86,0%.

Przykład IV. a) W 600 ml 15% roztworu HNO₃ rozpuszcza się 107,7 g azotanu bizmutowego, 10,7 g azotanu magnezowego oraz 58,8 g molibdenianu amonowego. Do otrzymanego roztworu wsypuje się 250 g szerokoporowatej, granulowanej krzemionki, którą nasycza się w ciągu 12 godzin, mieszając co pewien czas całość w celu wyrównania stężenia.

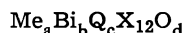
Następnie ciecz dekantuje się z nad krzemionki, którą suszy się powoli w temperaturze 60–70°C, po czym temperaturę podnosi się do 105°C. Tak

przygotowany katalizator praży się w 250°C oraz w 400°C, w strumieniu powietrza, przy czym ważne jest powolne podnoszenie temperatury. Czas prażenia w 400°C wynosi 16 godzin. Otrzymuje się w ten sposób katalizator o empirycznym wzorze $\text{Bi}_8\text{Mg}_{1,5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49,5}$ osadzony głównie na powierzchni granulowanej krzemionki w ilości około 20% wag.

b) W doświadczeniu przeprowadzonym analogicznie jak w przykładzie Ib uzyskuje się 4,03 g akroleiny, co stanowi wydajność jednostkową 268 g akroleiny na 1 litr katalizatora na 1 godzinę. Selektowność procesu utleniania propylenu do akroleiny wynosi 68,3%, a w odniesieniu do sumy aldehydów 70,1%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator stosowany do otrzymywania akroleiny **znamienny tym**, że stanowi czteroskładnikowy układ tlenków określony przez wzór empiryczny



w którym: Me oznacza Mg lub Ca;

Q oznacza P lub B;

X oznacza Mo, W, V, U;

a i b wynosi 1—12;

c wynosi 0—3;

d wynosi 32,5—72;

osadzony na nośnikach takich jak krzemionka,

2. Sposób otrzymywania katalizatora według zastr. 1 **znamienny tym**, że odpowiednio dobrane związki magnezu lub wapnia oraz bizmutu, takie jak tlenki, wodorotlenki albo sole, korzystnie azotany, miesza się w środowisku wodnym, ewentualnie w roztworach kwasów, korzystnie kwasu azotowego o średnim stężeniu 5—15% i do tak przygotowanej mieszaniny wkrapla się w temperaturze otoczenia lub nieco podwyższonej, aktualnie sporządzony roztwór lub zawiesinę odpowiednich soli lub innych tlenowych połączeń molibdeny, wolframu wanadu lub uranu, ewentualnie z niewielką ilością związków fosforu albo boru, przy czym korzystne jest stosowanie rozpuszczalnych w wodzie soli wymienionych pierwiastków, a zwłaszcza paramolibdenianu amonu, metawolframianu amonu, metawanadynianu amonu lub azotanu uranylu oraz kwasu ortofosforowego lub kwasu borowego, następnie do tak przygotowanego produktu po dokładnym jego wymieszaniu wprowadza się silnie rozdrobniony nośnik lub nasycza się ziarna porowatych substancji roztworem lub zawiesiną katalizatora lub powierzchniowo nanosi na odpowiednie materiały, po czym masę katalityczną suszy się, wstępnie wypraża w temperaturze 200—300°C, formuje w pastylki i aktywuje przez prażenie w temperaturze 400—600°C w utleniającej atmosferze korzystnie powietrza.