



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.11.75 (P. 184784)

Pierwszeństwo: 18.11.74 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

MKP B01j 11/02
C07c 29/02

Int. Cl.²
B01J 23/92
C07C 29/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt
vormals Roessler, Frankfurt
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób odzyskiwania katalizatorów z reakcji epoksydowania i hydroksylowania związków olefinowych nadtlaniem wodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania katalizatorów z reakcji epoksydowania i hydroksylowania związków olefinowych nadtlaniem wodoru.

Katalizatorami reakcji epoksydowania lub hydroksylowania rozpuszczalnych w wodzie związków olefinowych, np. alkoholu allilowego nadtlaniem wodoru są związki wanadu, molibdenu i wolframu. Szczególnie korzystne do epoksydowania są związki wolframu. Ponieważ katalizator ze względu na wysoką cenę stanowi główny czynnik opłacalności procesu, opracowano szereg sposobów odzyskiwania katalizatora zawierającego wolfram.

Podczas epoksydowania lub hydroksylowania alkoholu allilowego do glicydu lub gliceryny powstają wodne roztwory reakcyjne, z których należy odzyskać katalizator.

Sposobem według opisu patentowego Stan. Zjedn. Am. nr 2 869 986 można absorbować kwas wolframowy z kwaśnych roztworów o pH poniżej 3 na tlenku glinu. Zaabsorbowany kwas wolframowy można odzyskać ponownie przy użyciu roztworu wodorotlenku sodowego, przy czym jednocześnie regeneruje się tlenek glinowy. Jednakże z roztworu regeneracyjnego trzeba ponownie wydzielać kwas wolframowy przez wytrącanie silnymi kwasami (HNO_3 , HCl , H_2SO_4), co powoduje łącznie stosunkowo wysokie koszty odzyskiwania katalizatora.

Zamiast tlenku glinowego można stosować także

2

wymieniacze jonowe (opis patentowy RFN nr 1 114 468). Z eluatów wytrąca się kwas wolframowy przy użyciu silnych kwasów.

Po hydroksylowaniu alkoholu allilowego można usunąć kwas wolframowy z roztworu glicerynowego w ten sposób, że dodaje się chlorku wapniowego do roztworu glicerynowego w celu wytrącenia rozpuszczonego w tym roztworze kwasu wolframowego z utworzeniem nierozpuszczalnego wolframianu wapniowego i oddziela się wytrącony osad. Przy ponownym zastosowaniu katalizatora w postaci kwasu wolframowego także w tym przypadku jest konieczność ponownego wytrącania przy użyciu kwasów (patrz opis patentowy RFN nr 1 230 000).

Wytrącanie kwasu wolframowego przy użyciu silnych kwasów z wodnych roztworów wolframianów powoduje powstanie wód ściekowych o dużej zawartości kwasów. Wszystkie wymienione powyżej sposoby mają dodatkową wadę, że nie można odzyskać katalizatora ilościowo.

Sposób według wynalazku polega na tym, że pozostałość po oddestylowaniu produktu reakcji epoksydowania lub hydroksylowania, zawierająca katalizator podaje się do złoża fluidalnego obojętnego materiału i przez złożo przepuszcza się tlen lub gazy zawierające tlen. Gazy wylotowe zawierające porwane drobne cząstki złoża z osadzonym katalizatorem kieruje się do oczyszczania, korzystnie w cyklonie. Następnie złożo wraz z osadzonym

katalizatorem łączy się z cząstkami złoża wydzielonymi z gazów wylotowych i z całości wymywa się katalizator wodą. Uzyskany w ten sposób z pozostałości podestylacyjnej roztwór katalizatora można zastosować bezpośrednio ponownie do reakcji epoksydowania lub hydroksylowania.

Jako materiał złoża fluidalnego można stosować dowolny twardy, chemicznie obojętny materiał, jak np. piasek kwarcowy, węgiel krzemu, wypalany tlenek glinu (np. korund) i wypalana glina (np. szamota). Wielkość ziarna wynosi 0,1–5 mm, korzystnie 0,5–1,5 mm.

Jako reaktor fluidalny można stosować reaktor o dowolnej budowie. Może on być skonstruowany tak, aby ciągła lub okresowa wymiana znajdującego się w reaktorze materiału złoża fluidalnego z osadzonym katalizatorem na świeży materiał złoża fluidalnego odbywała się według dwu zasadniczo różnych sposobów. Według pierwszego sposobu z dolnej części reaktora odprowadza się w sposób ciągły lub okresowy określoną ilość materiału złoża fluidalnego z osadzonym katalizatorem, a do reaktora fluidalnego podaje się w sposób ciągły lub okresowy taką samą ilość świeżego materiału złoża fluidalnego.

Można stosować reaktor fluidalny zaopatrzony w przelew, przy czym po dodaniu świeżego materiału złoża fluidalnego w sposób ciągły lub okresowy taka sama ilość materiału złoża fluidalnego, przeważnie z osadzonym katalizatorem, spływa w sposób ciągły lub okresowy przez przelew, np. do podłączonego cyklonu.

Obok tlenu stosuje się gazy zawierające tlen, przede wszystkim powietrze. Ilość użytego gazu należy tak regulować, aby zapewnić burzliwy ruch ziaren o każdej wielkości materiału złoża fluidalnego. Spalanie składników organicznych pozostałości podestylacyjnej powinno być całkowite ze względu na ochronę środowiska. Gaz można ewentualnie podgrzewać. Jako separatory ciała stałego stosuje się zwykle aparaty działające na zasadzie siły ciężkości lub siły odśrodkowej, lub też filtry pyłowe.

Temperatury w reaktorze wynoszą 500–1000°C lub między 500°C a temperaturami topnienia odpowiednich związków zawierających katalizator, jeśli wynoszą one poniżej 1000°C.

Gaz wylotowy kieruje się do oczyszczania z porwanych cząstek złoża, korzystnie do cyklonu, w którym odkłada się przeważająca część porwanych cząstek ciała stałego. Gaz wylotowy można ewentualnie poddać dalszemu oczyszczaniu, przy czym oddziela się najdrobniejszy pył nie oddzielony w cyklonie o wielkości cząstek poniżej 10–30 mikronów, np. przez filtrowanie lub płukanie wodą.

Odebrany materiał złoża fluidalnego, oraz materiał osadzony w cyklonie łączy się, po czym z całości wymywa się katalizator wodą. Zaleca się dostosowanie ilości wody do pożądanego stężenia roztworu. Odzyskany roztwór katalizatora może być ponownie bezpośrednio użyty.

Zaletą techniczną sposobu według wynalazku jest przede wszystkim to, że odzyskuje się katalizator ilościowo. Ponadto występuje on w takiej postaci,

że może być ponownie użyty. Odzyskany katalizator daje praktycznie te same wydajności, jak świeży. Ponadto sposób jest korzystny ze względu na ochronę środowiska, ponieważ nie pozostają ścieki zawierające sole i nie ma trudności z powietrzem wylotowym.

Wynalazek objaśniono na załączonym rysunku 1.

Pozostałość podestylacyjną zawierającą katalizator, o ile nie nadaje się do pompowania, przeprowadza się w postaci nadającej się do pompowania przez ogrzewanie, lub przez rozcieńczenie wodą lub roztworem z płukania gazów wylotowych. Następnie pompuje się ją przewodem 1 do dolnej części reaktora 6. Jednocześnie przedmuchuje się powietrze przewodem 2, aby uniknąć ewentualnego zatkania. Mieszaninę dozuje się do reaktora przewodem 3. Główną ilość powietrza potrzebnego do spalania i fluidyzacji doprowadza się przewodem 4 i ewentualnie podgrzewa. Reaktor ogrzewa się do temperatury, co najmniej 500°C. Ogrzewanie można wykonać za pomocą gorących gazów spalinowych lub też za pomocą powietrza ogrzanego na skutek wymiany ciepła w podgrzewaczu rozruchowym.

Do podgrzania reaktora fluidalnego korzystne jest też stosowanie kąpieli solnej, która zawiera np. stop azotyn-azotan. Kąpiel solna służy w tym wypadku, po uruchomieniu reaktora, jako chłodzenie, przy czym odprowadza ona uwalniane ciepło i utrzymuje temperaturę na stałym poziomie. Podawanie materiału złoża fluidalnego odbywa się przewodem 7, odbieranie razem z katalizatorem przewodem 5.

Zawierający katalizator materiał złoża fluidalnego przechodzi do zbiornika 13, gdzie zostaje wylugowany wodą doprowadzoną przewodem 14. Wodny roztwór katalizatora oddziela się od materiału złoża fluidalnego i doprowadza bezpośrednio przewodem 15 do reakcji epoksydowania. Wyszczyszczony materiał złoża fluidalnego doprowadza się przewodem 16 ponownie do reaktora fluidalnego.

Powietrze wylotowe, które ze względu na ochronę środowiska powinno zawierać jedynie nieznaną ilość tlenku węgla, przechodzi przewodem 8 do cyklonu 9, gdzie osadzają się porwane cząstki złoża, które doprowadza się przewodem 10 także do zbiornika płuczącego 13 i uwalnia się od katalizatora. Następnie powietrze wylotowe poddaje się dalszemu oczyszczaniu, np. przy użyciu filtra lub płuczki 12.

Przykład I. Próbę prowadzono sposobem ciągłym w ciągu 5 dni. Zastosowano reaktor fluidalny o wysokości 2400 mm, średnicy 150 mm ze stali Cr-Ni otoczony kąpielą solną (stop azotyn-azotan), która początkowo służy jako ogrzewanie, a następnie podczas ruchu jako chłodzenie. Reaktor napełniono piaskiem kwarcowym o wielkości ziarna 0,5–1,5 mm. Pozostałość podestylacyjną zawierającą wolframan sodowy, o stężeniu około 20% wagowych, powstałą podczas reakcji alkoholu alilowego do glicydu z wodnym roztworem nadtlenu wodoru, zmieszano z wodą w stosunku 4–8 części pozostałości podestylacyjnej na 1 część wody i ogrzano do temperatury 70–80°C. Mieszaninę podawano od dołu do reaktora z szybkością oko-

ło 2 kg na godzinę, przy czym jednocześnie wdmuchiwało powietrze z szybkością około 8 Nm³ na godzinę. Przez dno dopływowe doprowadzono dodatkowo powietrze podgrzane do temperatury około 350°C, z szybkością 16 Nm³ na godzinę.

Reaktor ogrzano do temperatury 540°C przy użyciu kąpieli solnej. Po rozpoczęciu spalania temperatury w reaktorze wynosiły 580 do 650°C. Spalanie było całkowite, dzięki czemu w gazie wylotowym znajdowała się jedynie nieznaczna ilość tlenku węgla, około 0,1% objętościowych.

Co 1 godzinę wymieniano około 2—3 litry piasku. Odebrany piasek, zawierający wolframian, wylugowano odpowiednią ilością wody, otrzymując roztwór wolframianu o stężeniu około 4—8%. Wymyty piasek oddzielono, suszono i doprowadzono powtórnie do reaktora.

Czastki piasku i wolframianu porwane przez gaz wylotowy oddzielono w cyklonie i wymywano wodą, a gaz wylotowy przepuszczono przez płuczkę w celu dalszego oczyszczenia. Powstającą przy tym wodę z płukania zawierającą nieznaczne ilości wolframu, zastosowano do rozcieńczenia produktu wyjściowego. Wodny roztwór wolframianu stosowano bezpośrednio do epoksydowania alkoholu allilowego nadtlaniem wodoru.

W kolbie okrągłodennej umieszczono 158 g (2,73 mola) alkoholu allilowego, 200 g wody i 33 g wodnego odzyskanego roztworu wolframianu sodowego o zawartości 4,9% kwasu wolframowego i podgrzewano do temperatury 45°C. W ciągu 10 minut wkroplono z jednoczesnym mieszanym 97 g (1 mol), 35,6-proc. nadtlenu wodoru. Po upływie 3 godzin nadtlenek wodoru przereagował ilościowo. Wydajność reakcji powstawania glicydu wyniosła 85% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na nadtlenek wodoru.

Przykład II. (Przykład porównawczy ze świeżym roztworem wolframianu). W kolbie trójszyjnej o pojemności 1 l z mieszadłem, wkraplaczem, termometrem i chłodnicą zwrotną umieszczono 150 g alkoholu allilowego i 200 g wody. 1,5 g NaHWO₃ rozpuszczono w 33 ml wody i dodano do mieszaniny reakcyjnej, roztwór podgrzewano do temperatury 45°C, i wkroplono w ciągu 10 minut 97 g 35,6-proc. nadtlenu wodoru z jednoczesnym mieszanym. Po upływie 3 godzin nadtlenek wodoru przereagował ilościowo. Wydajność reakcji powstawania glicydu wyniosła 86% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na nadtlenek wodoru.

Przykład III. Zamiast alkoholu allilowego jak podano w przykładach I i II zastosowano alkohol krotylowy i alkohol metallilowy.

W tabeli 1 podano odpowiednie dane. Warunki reakcji były takie same, jak w przykładzie I i II.

Przykład IV. Analogicznie do przykładów I i II stosowano NaHMoO₄ zamiast NaHWO₃. W kolbie trójszyjnej z mieszadłem, termometrem wewnętrznym, chłodnicą i wkraplaczem umieszczono 58 g (1 mol) alkoholu allilowego i 3 g NaHMoO₄ rozpuszczone w 74 ml H₂O i podgrzewano do temperatury 60°C. W ciągu 1 godziny wkroplono 102 g (1,1 mola) 36,7-proc. H₂O₂. Po upływie 4 godzin nadtlenek wodoru przereagował ilościowo.

Tabela 1

	Wydajność epoksydu %		
	świeży katalizator	odzyskany katalizator	wytworzony związek epoksydowy
alkohol krotylowy	83,2	82,5	2,3-epoksybutanol-1
alkohol metallilowy	55,5	54,7	1,2-epoksy-2-metylopropanol-3

Wydajność gliceryny wyniosła 70%. Przy zastosowaniu odzyskanego katalizatora molibdenowego, analogicznie do przykładu I, wydajność gliceryny wyniosła 67%.

Przykład V. Zamiast wolframu jak podano w przykładzie I i II zastosowano wanad (Na₂HVO₄). Stosunki ilościowe były takie same. Temperatura reakcji wynosiła 60°C, czas reakcji 24 godziny. Wydajność gliceryny w przeliczeniu na użyty H₂O₂ wyniosła 20% dla świeżego katalizatora i 22% dla odzyskanego.

Stężenie nadtlenu wodoru do reakcji epoksydowania lub hydroksylowania nie ma zasadniczego znaczenia, korzystne jest stosowanie stężeń handlowych, w % wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania katalizatorów z reakcji epoksydowania i hydroksylowania związków olefinowych nadtlaniem wodoru, przy oddzielaniu katalizatora w postaci pozostałości podestylacyjnej, **znamienny tym**, że pozostałość podestylacyjną podaje się do złoża fluidalnego z materiału obojętnego o wielkości ziarna 0,1—5 mm, przez które przepuszcza się tlen lub gazy zawierające tlen, gazy wylotowe kieruje się do oczyszczania z porwanych drobnych cząstek złoża, następnie złożę z osadzonym na nim katalizatorem łączy się z cząstkami złoża wydzielanymi z gazów wylotowych, po czym z całości wymywa się katalizator wodą.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał złoża fluidalnego stosuje się piasek kwarcowy, węgiel krzemowy, wypalany tlenek glinu i wypalaną glinę.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się materiał złoża fluidalnego o wielkości ziarna 0,5—1,5 mm.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz zawierający tlen stosuje się powietrze.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przez złożę przepuszcza się tlen lub gazy zawierające tlen w temperaturze 500—1000°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się łąźnię solną zawierającą stop azotyn-azotan.

7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że oczyszcza się gazy wylotowe w cyklonie,

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazy wylotowe z cyklonu zawierające drobny pył z osadzonym katalizatorem, nie osadzony w cyklonie, płucze się wodą lub filtruje.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

5

przy użyciu wolframanu sodowego jako katalizatora stosuje się taką ilość wody do wyługowania katalizatora z warstwy fluidalnej, aby uzyskać roztwór katalizatora o stężeniu 4—8% wagowych.

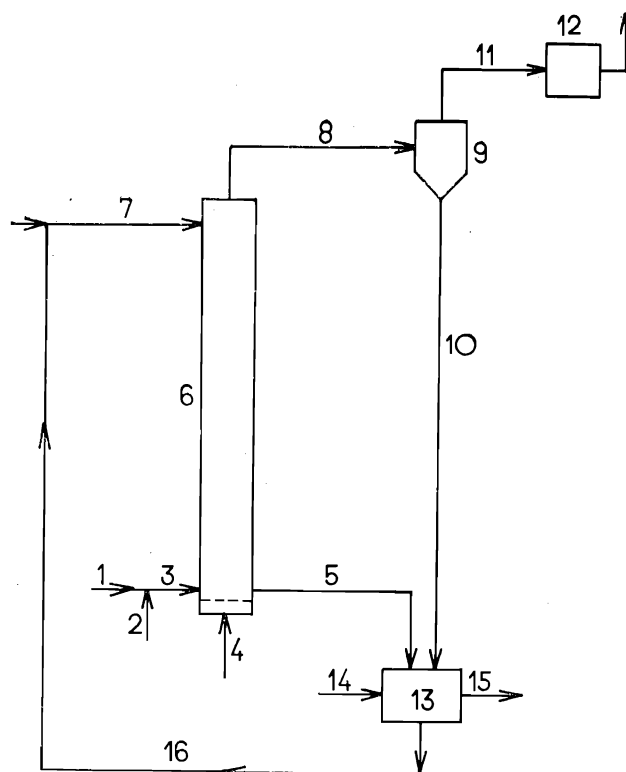


Fig. 1