

BDJ 11/06.



Polish Patent Office

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47527

Kl. 12 o, 7/01

Kl. internat. C 07 c

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania katalizatorów do utleniania alkoholi

Patent trwa od dnia 25 lipca 1961 r.

Pierwszeństwo: 18 maja 1961 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Przy otrzymywaniu aldehydów przez utlenianie alkoholi w fazie gazowej, znane są liczne katalizatory, z których szczególnie korzystne okazały się tlenki molibdenu i wolframu razem z tlenkami innych metali jak: żelaza, cynku, cyny, toru i wanadu.

Aktywność tego rodzaju katalizatorów tlenkowych zależy w dużym stopniu od stopnia rozdrobnienia składników. Im wyższy jest stopień rozdrobnienia, tym aktywność jest wyższa.

Z tego powodu opracowano sposoby pozwalające na otrzymywanie tlenków metali, o bardzo dużym stopniu rozdrabniania. Tak na przykład znane jest termiczne rozkładanie w strumieniu powietrza lub tlenu kompleksowych związków tlenku molibdenu lub wolframu z kwasem szczawiowym lub cytrynowym, które to metale występują w postaci chemicznie związanej, na tlenki mieszane.

Stosowane przy tym kompleksowe związki tlenku molibdenu lub wolframu z kwasem szczawiowym lub cytrynowym, w które można wbudowywać te same lub inne metale, są jednak trudno rozpuszczalne i można je nanosić na nośnik tylko w postaci zawiesin. Po termicznym rozkładzie związku kompleksowego otrzymuje się katalizator, który zawiera wprowadzone tlenki metali w postaci bardzo silnie rozdrobnionej, jednak nie posiada pożądanej odporności na ścieranie, która jest konieczna do utrzymania dobrej aktywności. Również katalizatory otrzymywane przez prasowanie tlenków mieszanych, nie wykazują dostatecznej mechanicznej wytrzymałości i z tego względu stają się nieczynne stosunkowo szybko.

Stwierdzono, że można otrzymać katalizatory z mieszanych tlenków nie wykazujące wymienionych wad, jeżeli do wytwarzania katalizatorów na drodze termicznego rozkładu komple-

ksowych związków molibdenu z kwasem szczawowym, w których wbudowany jest ten sam lub inne metale, zastosuje się takie związki kompleksowe molibdenu z kwasem szczawowym, które otrzymuje się przez reakcję wodnej zawiesiny lub roztworu szczawiano-molibdenianów ziem alkalicznych z wodnym roztworem siarczany metalu a otrzymany przy tym wodny roztwór produktu reakcji naniesie się przez nasycanie na nośnik obojętny w stosunku do przeprowadzanej reakcji.

Jako szczawian ziem alkalicznych stosuje się korzystnie sól barową. Jako siarczany metali, z którymi poddaje się reakcji związek molibdenianu z szczawianami ziem alkalicznych wchodzi w rachubę siarczany żelaza, manganu, cynku, cyny lub toru. Stężenie siarczany metalu może zmieniać się od 0,01 mola do ilości stechiometrycznych. Korzystnie jest jednak stosować ilości stechiometryczne. Przy zastosowaniu mniejszych ilości w celu osiągnięcia całkowitego przereagowania, można dodatkowo zastosować siarczany zawierające kationy nieczynne katalitycznie lub rozkładające się.

Ponieważ powstałe w czasie reakcji związki molibdenianu — V ze szczawianami metali są rozpuszczalne, możliwe jest nasycanie nośnika tak, że osiąga się nie ulegające starciu połączenie między nośnikiem i aktywną substancją, otrzymaną na drodze termicznego rozkładu. Zostaje przez to usunięta wada niedostatecznej przyczepności substancji aktywnej do nośnika, która jest przyczyną szybkiego zmniejszania się aktywności katalizatorów z tlenków mieszanych.

Jako nośniki nadają się zwłaszcza pumeks, węgiel krzemu i tlenek glinu.

Właściwości katalizatorów otrzymanych według wynalazku można jeszcze zmieniać i polepszać przez dodanie do roztworów szczawiano-molibdenianów metali ziem alkalicznych, związków miedzi, kadmu, manganu, cynku, kobaltu, niklu, cyny i wanadu. Jako związki wymienionych metali stosuje się ich rozpuszczalne sole, o ile ich aniony nie tworzą nierozpuszczalnych związków ze składnikami kompleksu szczawiano-molibdenianów metali ziem alkalicznych, jak na przykład chlorki, siarczany lub octany.

Ilość dodawanych związków metali zależy od ich czynności katalitycznej i może zmieniać się w szerokim zakresie. Może ona wynosić 0,01 — 2 moli w odniesieniu do tlenu molibdenu, korzystnie jednak stosuje się 0,1—1 mola.

Przez dodanie wymienionych związków całkowicie zachowuje się rozpuszczalność powstających kompleksów.

Przykład I. W 200 cm³ wody zawiesza się 25 g Ba [MoO₂ (C₂O₄) (H₂O)₂] · H₂O, ogrzewa do temperatury 80—90° C i dodaje powoli mieszając 10,5 g siarczany żelaza — II rozpuszczonego w około 50 cm³ wody. Po skończonym dodawaniu gotuje się jeszcze przez pewien czas w celu doprowadzenia reakcji do końca, następnie odsacza od wytrąconego siarczany baru i przemycwa aż woda z przemycia jest bezbarwna. Przesącz łączy się z wodą z przemycania i roztwór zagęszcza do 200 cm³. Do otrzymanego roztworu wprowadza się teraz 100 cm³ pumeksu o wielkości ziarna 3—5 mm i odparowuje do sucha. Tak nasycony nośnik suszy się przez 5 godzin przy 100° C i następnie aktywuje w piecu reakcyjnym przez 1 godziną obróbkę w strumieniu powietrza przy 200° C.

Nad katalizatorem ogrzany do 370° C przepuszczano przy normalnym ciśnieniu 19,4 g metanolu na godzinę w mieszaniu ze 186 l powietrza. Otrzymano przy tym w okresie 200 godzin wydajność 13,2 g formaldehydu na godzinę, co odpowiada około 88% w odniesieniu do zastosowanego metanolu.

Przykład II. 17,9 g Ca [MoO₂ (C₂O₄)₂] rozpuszczonego w 150 cm³ wody ogrzewa się do temperatury 80—90° C. Podczas mieszania dodaje się roztworu 10,5 g siarczany żelaza — II w 50 cm³ wody i następnie gotuje się. Po skończonej reakcji powstały siarczany wapnia odsacza się i przemycwa. Przesącz połączony z wodą z przemycania zagęszcza się do około 200 cm³ i dodaje do niego 100 cm³ pumeksu o ziarnistości 3—5 mm, poczym miesza się i powoli odparowuje do sucha. Dalszą obróbkę katalizatora prowadzono według przykładu I.

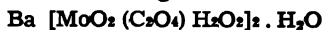
Za pomocą tak otrzymanego katalizatora, w warunkach podanych w przykładzie I otrzymuje się wydajność 13,0 g formaldehydu na godzinę, co odpowiada 88% w odniesieniu do zastosowanego metanolu.

Przykład III. Zawiesinę 25 g Ba [MoO₂ (C₂O₄) (H₂O)₂] · H₂O 200 cm³ wody ogrzewa się do temperatury 80—90° C. Przy mieszaniu wkrapla się roztwór 8,4 g siarczany manganu — II w 50 cm³ wody. Całość gotuje się do ukończenia reakcji, następnie sączy, a siarczany baru przemycwa aż stanie się bezbarwny. Przesącz połączony z wodą z przemycania zagęszcza się do 200 cm³ przed wprowadzeniem 100 cm³ pumeksu o ziarnistości

3–5 mm. Roztwór odparowuje się do sucha a katalizator obrabia dalej według przykładu I.

Za pomocą tak otrzymanego katalizatora, w warunkach jak w przykładzie I otrzymuje się wydajność 14,9 g formaldehydu na godzinę, co odpowiada 82% w odniesieniu do zastosowanego metanolu.

Przykład IV. 25 g



zawieszono w 200 cm³ wody ogrzewa się do temperatury 80–90° C i przy mieszaniu dodaje powoli 10,5 g siarczanu żelaza — II rozpuszczonego w 50 cm³ wody. Po skończonym dodawaniu całość gotowano jeszcze przez godzinę w celu doprowadzenia reakcji do końca, następnie odsączono od wydzielonego siarczanu baru a osad przemywano, aż woda z przemycania była bezbarwna. Do roztworu koloru winno — czerwonego dodano 5,3 g siarczanu niklu w 25 cm³ wody. Następnie do roztworu połączonego z wodą z przemycania wprowadza się 100 cm³ kulek z tlenku glinu o średnicy 4 mm i odparowuje do sucha. Dalszą obróbkę katalizatora prowadzi się jak w przykładzie I.

Za pomocą tak otrzymanego katalizatora w warunkach takich jak w przykładzie I, otrzymano wydajność 16,4 g formaldehydu na godzinę, co odpowiada około 90% w odniesieniu do zastosowanego metanolu.

Przykład V. Do roztworu koloru winno-czerwonego, otrzymanego według przykładu IV, wprowadza się 4,7 g octanu kobaltu w 50 cm³ wody. Do roztworu połączonego z wodą z przemycania wprowadza się 100 cm³ kulek z tlenku glinu o średnicy 4 mm, odparowuje do sucha i obrabia dalej według przykładu I.

Za pomocą tak otrzymanego katalizatora, w warunkach jak w przykładzie I, otrzymano 15,8 g formaldehydu na godzinę, co odpowiada 87% w odniesieniu do zastosowanego metanolu.

Przykład VI. Do roztworu koloru winno-czerwonego otrzymanego według przykładu IV dodaje się roztworu 0,5 g wanadynianu amonowego w 50 cm³ wody. Jako nośnik stosuje się 100 cm³ pumeksu o ziarnistości 3–5 mm. Dalszą obróbkę prowadzi się według przykładu I.

Przy przepływie na 1 godzinę 19,4 g metanolu w mieszaninie ze 183 l powietrza nad katalizatorem otrzymanym w opisany sposób i ogrzanym do 370° C, ilość otrzymanego formaldehydu wynosiła 15,8 g/godzinę, co odpowiada 87% w odniesieniu do zastosowanego metanolu.

Przykład VIII. Do roztworu o kolorze winno-czerwonym otrzymanego według przykładu IV wprowadza się 4,8 g chlorku manganu — II rozpuszczonego w 25 cm³ wody i po połączeniu z roztworem nasyci 100 cm³ pumeksu o ziarnistości 3–5 mm. Następnie dalszą obróbkę prowadzi się według przykładu I.

Za pomocą tak otrzymanego katalizatora, z zachowaniem takich warunków jak w przykładzie I, otrzymuje się wydajność 16,5 g formaldehydu na godzinę, co odpowiada 91% w odniesieniu do zastosowanego metanolu.

Przykład IX. Do roztworu koloru winno-czerwonego otrzymanego według przykładu IV dodaje się mieszaniny 7,5 g siarczanu manganu — II i 10,0 g siarczanu żelaza — II w 125 cm³ wody. Jako nośnik stosuje się 100 cm³ pumeksu o ziarnistości 3–5 mm. Dalszą obróbkę prowadzi się według przykładu I.

Przez tak otrzymany katalizator przepuszczano mieszaninę metanol — powietrze w warunkach z przykładu I. Wydajność wynosiła 16,9 g formaldehydu na godzinę, co odpowiada 93% w odniesieniu do zastosowanego metanolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów do utleniania alkoholi w fazie gazowej przez rozkład kompleksowych związków molibdenu z kwasem szczawiowym, w które wbudowany jest inny metal, na mieszane katalizatory tlenkowe, znamienny tym, że stosuje się kompleksowe związki kwasu szczawowego, otrzymane przez reakcję wodnej zawiesiny lub roztworu szczawianomolibdianów ziem alkalicznych z wodnym roztworem siarczanu żelaza, manganu, cynku, cyny lub toru a otrzymany wodny roztwór produktu reakcji ewentualnie po dodaniu do niego soli, miedzi, kadmu, manganu, cynku, kobaltu, niklu, cyny lub wanadu, których aniony nie tworzą związków nierozpuszczalnych ze składnikami kompleksu nanosi się przez nasycenie na nośnik obojętny w stosunku do prowadzonej reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że siarczany żelaza, manganu, cynku, cyny lub toru stosuje się w ilości od 0,01 mola do ilości stechiometrycznej.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że sole miedzi, kadmu, manganu, cynku, kobaltu, niklu, cyny lub wanadu, których aniony nie tworzą związków nierozpuszczalnych ze składnikami kompleksu, stosuje się w ilości 0,01—2 moli, korzystnie 0,1—1 mola

w odniesieniu do tlenku molibdenu w kompleksie.

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy