

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 641

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o, 7/03

Zgłoszono: 22.IX.1969 (P 135 966)

Pierwszeństwo: 23.IX.1968 Francja

MKP C07c 47/20

Opublikowano: 15.III.1974

Współtwórcy wynalazku: Georges Gobron, Claude Falize, Henri Dufour
Właściciel patentu: Melle-Bezons, S.A., Melle (Deux-Sèvres) (Francja)

Sposób katalitycznego wytwarzania metakroleiny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metakroleiny z aldehydu izomastowego przez odwodornienie utleniające w fazie gazowej, w obecności katalizatora.

Proces odwodornienia utleniającego aldehydu izomastowego do metakroleiny znany jest z opisu patentowego NRF nr 1181687. W sposobie tym pary aldehydu izomastowego poddawane są reakcji z tlenkami molibdenu lub uranu, które stanowią czynnik utleniający. Reakcja zachodzi w ten sposób, że pary aldehydu izomastowego bez udziału tlenu, ewentualnie zawartego w powietrzu, poddawane są działaniu tlenu występującego w tych tlenkach w stanie związanym. Zredukowane tlenki wymagają każdorazowo ich regeneracji w strumieniu tlenu, co oczywiście wymaga wyłączenia reaktora z procesu, a więc przerwania pracy ciągłej reaktora i zmniejszenia jego efektywnej wydajności.

Stwierdzono, że proces odwodornienia utleniającego aldehydu izomastowego do metakroleiny można prowadzić katalitycznie za pomocą gazu zawierającego tlen cząsteczkowy.

Zgodnie z wynalazkiem, mieszaninę par aldehydu izomastowego i gazu zawierającego tlen cząsteczkowy, poddaje się kontaktowi z katalizatorem srebrowym osadzonym na podłożu krzemionkowym, w temperaturze 150–300°C.

Proces prowadzi się korzystnie w sposób ciągły, przepuszczając w reaktorze rurowym w temperaturze 150–300°C, korzystnie 170–250°C, mieszaninę aldehydu izomastowego i gazu zawierającego tlen. Jako gaz zawierający tlen stosuje się powietrze lub powietrze rozcieńczone gazem obojętnym, takim jak azot lub dwutlenek węgla, przy czym gaz zawierający tlen lub jego mieszanina z gazem rozcieńczającym powinna zawierać 5–20% objętościowych tlenu cząsteczko-

2

wego, a stosunek molowy tlenu cząsteczkowego do aldehydu izomastowego powinien wynosić 0,1–1 : 1. Czas kontaktu mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem wynosi 2–5 sekund. Proces można prowadzić przy ciśnieniu atmosferycznym lub przy innym ciśnieniu, zwłaszcza w nadciśnieniu, np. pod ciśnieniem roboczym 1–5 kG/cm².

Stosowany korzystnie katalizator otrzymany przez osadzenie srebra na nośniku krzemionkowym przygotowuje się w znany sposób. W szczególności można stosować nasycenie zgranulowanej krzemionki czystej lub praktycznie czystej solą srebra, lub pastylki wykonane z proszku otrzymanego z soli srebra i żelu krzemionkowego, lub też granulatu z pasty krzemionkowej nasyczonej solą srebra.

W wyżej wymienionych korzystnych warunkach procesu współczynnik przemiany aldehydu izomastowego wynosi 10–50%, ogólnie około 30%, a współczynnik przemiany na metakroleinę jest zmienny i może osiągnąć 55%, w zależności od warunków prowadzenia procesu.

W sposobie według wynalazku mogą przebiegać różne reakcje uboczne. Na przykład zbyt wysoka temperatura reakcji, zazwyczaj wskutek niedostatecznego odprowadzania ciepła reakcji lub zbyt rozwiniętej powierzchni właściwej katalizatora, może spowodować nawet całkowite utlenienie aldehydu izomastowego na tlenki węgla, natomiast zbyt niska temperatura reakcji powoduje tworzenie się izopropanolu w ilości 2–10% w stosunku molowym przemiany na metakroleinę.

Również znaczny wzrost temperatury reakcji powoduje tworzenie się dwuacetylu oraz acetonu, przy czym w zależności od parametrów procesu stosunek molowy przemiany na

dwuacetyl w odniesieniu do tworzącej się metakroleiny wynosi 2–10%, a na aceton 5–15%. W wysokiej temperaturze również zachodzi utlenienie aldehydu izomastowego do kwasów, przy czym ilość produktów kwasowych w przeliczeniu na kwas izomastowy może osiągnąć 50% wagowo w stosunku do wytworzonej metakroleiny i zazwyczaj wynosi około 25%.

Rozdzielenie utworzonych produktów przeprowadza się znanymi sposobami, np. przez frakcjonowaną destylację lub w inny znany sposób. Następujące przykłady, nie ograniczając zakresu wynalazku, przedstawiają różne sposoby jego wykonania.

Przykład I. Katalizator srebrowy przygotowano przez wytrącenie srebra na granulach czystej krzemionki o następującej charakterystyce:

- powierzchnia właściwa	14 m ² /g
- objętość właściwa	0,6 cm ³ /g
- średnia średnica porów	1400 Å

W tym celu rozpuszczono 42 g azotanu srebra w 50 ml wody, a następnie dodano 14,1 g jednowodnego węglanu amonu. Wytrącony żółty węgiel srebra rozpuszczono przez dodanie dostatecznej ilości wody amoniakalnej, następnie otrzymany roztwór rozcieńczono do objętości 120 ml i nasycono nim 240 g (400 ml) granulatu krzemionkowego, po czym nasycony granulatu wysuszono w ciągu 24 godzin, w temperaturze 100–110°C, i poddano kalcynacji w ciągu 1 godziny, w temperaturze 500°C.

200 ml katalizatora otrzymanego w powyższy sposób umieszczono w rurze kwarcowej o średnicy wewnętrznej 25 mm, ustawionej pionowo, z ogrzewaniem elektrycznym. Na siatce ze stali nierdzewnej znajdującej się wewnątrz, w dolnej części reaktora umieszczono 10 cm warstwę czystej krzemionki, jako podłoże dla wprowadzonego katalizatora, co stanowiło warstwę wysokości około 40 cm. W dolnej warstwie strefy katalitycznej umieszczono termometr. Reaktor ogrzewano nad strefą katalityczną, na wysokości 15 cm, grzejnikiem oporowym. Ta część reaktora służyła jednocześnie do podgrzewania powietrza i do przemiany aldehydu izomastowego w stan pary. Oba te reagenty wprowadzano bez wstępnego ogrzewania do górnej części reaktora. Ogrzewanie reaktora regulowano w zależności od temperatury mierzonej w dolnej części strefy reakcji.

Wychodzące gazy z dolnej części reaktora prowadzono do chłodnicy wodnej, a następnie do oziębielnika utrzymywanego w temperaturze -70°C i wyodrębniano z nich produkty ulegające skropleniu.

Analizy otrzymanych produktów dokonano chromatograficznie w fazie gazowej. Mieszaninę reakcyjną wprowadzano do strefy reakcji w sposób ciągły, z prędkością przestrzenną 160 g aldehydu izomastowego, 80 l powietrza i 70 l azotanu, na godzinę, utrzymując w dolnej części strefy katalitycznej temperaturę 190–200°C.

Otrzymano następujące wydajności na godzinę:

aldehydu izomastowego	120,5 g
metakroleiny	19,6 g
dwuacetyl	0,38 g
izopropanolu	0,16 g
acetonu	1,2 g
kwasów, w przeliczeniu na kwas izomastowy	4,6 g

Uzupełniającą ilość produktów przemiany aldehydu izomastowego stanowiły głównie tlenki węgla.

Ogólna przemiana aldehydu izomastowego wyniosła 24,6%, przemiana jego w metakroleinę 12,6%, przy czym wydajność praktyczna metakroleiny na godzinę/litr katalizatora wyniosła 51%, co stanowi efektywnie 98 g.

Przykład II. W celu otrzymania katalizatora srebrowego rozpuszczono 47 g azotanu srebra w 100 ml wody i do otrzymanego roztworu dodano 15,8 g jednowodnego węglanu amonu a następnie rozpuszczono ponownie wytrącony osad dodając dostateczną ilość wody amoniakalnej. Otrzymany roztwór uzupełniono wodą do 1 litra i zawieszono w nim 170 g pyłu krzemionkowego „Acrosil” o powierzchni właściwej 380 m²/g, tak aby otrzymać jednorodną masę. Otrzymaną masę wysuszono w ciągu 24 godzin w temperaturze 100–110°C, zmielono, przesiano tak aby otrzymać ziarna o średnicy 3–4 mm, które następnie poddano kalcynacji w ciągu 1 godziny, w temperaturze 500°C.

200 ml katalizatora otrzymanego w powyższy sposób umieszczono w rurowym reaktorze pionowym z molibdenowej stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 25 mm. Temperaturę 190–200°C w strefie reakcji utrzymywano za pomocą kąpieli metalicznej, stanowiącej mieszaninę ołowiu i cyny w ilościach wagowo równych, w płaszczu reaktora. Powietrze oraz pary aldehydu masłowego z odparownika ze stali nierdzewnej wprowadzano do górnej części reaktora. Katalizator był umieszczony na siatce ze stali nierdzewnej znajdującej się w dolnej części reaktora. Uchodzące gazy skraplano w sposób jak podano w przykładzie I. Analizę otrzymanych produktów przeprowadzono chromatograficznie, w fazie gazowej.

Do reaktora zawierającego katalizator wprowadzano w sposób ciągły, z prędkością przestrzenną na godzinę, aldehyd izomastowy w postaci pary w ilości 152 g, powietrze oraz azot w ilości po 50 l. Temperatura kąpieli metalicznej wynosiła 225°C.

Otrzymano na godzinę:

aldehydu izomastowego	136 g
metakroleiny	8,5 g
dwuacetyl	1,1 g
izopropanolu	0,57 g
acetonu	0,8 g
kwasów, w przeliczeniu na kwas izomastowy	3 g

Uzupełniającą ilość produktów przemiany aldehydu izomastowego stanowiły głównie tlenki węgla.

Ogólna przemiana aldehydu izomastowego wyniosła 11,8%, przemiana jego w metakroleinę 6,4%, przy czym praktyczna wydajność metakroleiny na godzinę/litr katalizatora wyniosła 54,7%, co stanowi efektywnie 42,5 g.

Przykład III. Zastosowano reaktor jak w przykładzie I, stosując 200 ml katalizatora wytworzonego w sposób jak w przykładzie II, 145 g aldehydu izomastowego, 100 l powietrza i 50 l azotu wprowadzano w sposób ciągły, z prędkością przestrzenną na godzinę, utrzymując w dolnej części strefy katalitycznej temperaturę 240°C.

Otrzymano na godzinę:

aldehydu izomastowego	111 g
metakroleiny	10 g
dwuacetyl	0,75 g
izopropanolu	0,3 g
acetonu	1,3 g
kwasów, w przeliczeniu na kwas izomastowy	5,5 g

Uzupełniającą ilość produktów przemiany aldehydu izomasłowego stanowiły głównie tlenki węgla.

Ogólna przemiana aldehydu izomasłowego wyniosła 23,5%, przemiana w metakroleinę 7%, przy czym praktyczna wydajność metakroleiny na godzinę/litr katalizatora wyniosła 30%, co stanowi efektywnie 50 g.

Przykład IV. W celu otrzymania katalizatora rozpuszczono 47 g azotanu srebra w 1 l wody i dodano 170 g takiej samej krzemionki jak w przykładzie II w taki sposób aby otrzymać jednorodną masę, po czym z masy tej sporządzono katalizator w sposób jak w przykładzie II.

Zastosowano reaktor jak w przykładzie II, stosując 300 ml katalizatora otrzymanego w wyżej podany sposób.

Wprowadzano w sposób ciągły, z prędkością przestrzenną na godzinę 126 g aldehydu izomasłowego, 80 l powietrza i 80 l azotu, utrzymując podczas reakcji temperaturę kąpieli metalicznej 225°C.

Otrzymano na godzinę:

aldehydu izomasłowego	94,7 g
metakroleiny	11,4 g
dwuacetylu	1,75 g
izopropanolu	ślady
acetonu	0,6 g
kwasów, w przeliczeniu na kwas izomasłowy	4,2 g

Uzupełniającą ilość produktów przemiany aldehydu izomasłowego stanowiły głównie tlenki węgla.

Ogólna przemiana aldehydu izomasłowego wyniosła 25%, przemiana w metakroleinę 9,3%, przy czym praktyczna wydajność metakroleiny na godzinę/litr katalizatora wyniosła 37,5, co stanowi 38 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego wytwarzania metakroleiny przez odwodornienie utleniające aldehydu izomasłowego, **znamienny tym**, że mieszaninę par aldehydu izomasłowego i gazu zawierającego tlen cząsteczkowy poddaje się kontaktowi z katalizatorem srebrowym osadzonym na podłożu krzemionkowym, w temperaturze 150–300°C, korzystnie 170–250°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz zawierający tlen stosuje się powietrze lub powietrze rozcieńczone gazem obojętnym, takim jak azot, o zawartości tlenu cząsteczkowego 5–20% objętościowych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że tlen cząsteczkowy i aldehyd izomasłowy stosuje się w stosunku molowym odpowiednio 0,1–1 : 1.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w kontakcie z katalizatorem w czasie 2–5 sekund.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, lub w nadciśnieniu 1–5 kG/cm².

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator srebrowy osadzony na podłożu krzemionkowym, przygotowany przez nasycenie solą srebra czystej lub praktycznie czystej krzemionki, granulowanej, lub przez uformowanie pastylek ze sproszkowanego żelu krzemionkowego i soli srebra, lub przez zgranulowanie pasty krzemionkowej nasyczonej solą srebra.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w pionowym reaktorze rurowym z tworzywa odpornego na korozję, stanowiącym rurę kwarcową z ogrzewaniem oporowym, lub rurę ze stali nierdzewnej z ogrzewaniem kąpielą metalu stopionego, przy czym reagenty doprowadza się do górnej części reaktora.