

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

54190

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 7/03

Zgłoszono: 12.II.1964 (P 103 689)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 c

Opublikowano: 5.XII.1967

UKD

47/22

Współtwórcy wynalazku: mgr Janusz Bereś, mgr Jan Perkowski, doc. mgr inż. Józef Obłój, mgr inż. Lidia Jakubowicz, mgr inż. Lidia Burczyk, mgr inż. Adela Jakubowska-Domżał

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

Katalizator stosowany do otrzymywania akroleiny i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator dla selektywnego utleniania propylenu do akroleiny, oraz sposób wytwarzania tego katalizatora.

W znanych procesach wytwarzania α , β — nienasyconych aldehydów, w szczególności akroleiny, stosowane są katalizatory zawierające tlenek miedziowy oraz katalizatory zawierające tlenki niektórych metali oraz pierwiastków niemetalicznych do których zaliczają się układy złożone z tlenków molibdenu, bizmutu, fosforu w postaci mieszaniny fizycznej lub związku chemicznego, ewentualnie w połączeniu z innymi metalami, same oraz na odpowiednich nośnikach opartych na bazie kwasu krzemowego, lub tlenku glinu, a także żelu kwasu krzemowego, rozmaitych tlenków glinu, węgliku krzemu lub pumeksu.

Wydajność akroleiny uzyskana omówionymi sposobami jest niewielka i wynosi 70 — 85 g/godzinę z litra katalizatora, a selektywność procesu (w odniesieniu do ilości przereagowanego propylenu) jest rzędu 60 — 70 % wagowych.

Celem wynalazku było dobranie odpowiedniego składu katalizatora, który pozwoliłby na zwiększenie selektywności procesu oraz wydajności akroleiny z litra katalizatora na godzinę.

Stwierdzono, że warunkom tym odpowiada katalizator stanowiący wieloskładnikowy układ tlenków.

Według wynalazku katalizator sporządza się przez zmieszanie zawiesiny naturalnych glinokrzemia-

2

nów zawierających mangan, żelazo, tytan, magnez, wapń, potas, sód w rozcieńczonym kwasie azotowym z zawiesiną fosfomolibdenianu bizmutu, za-
tężą, suszy w temperaturze około 105°C, a następ-
nie aktywuje przez prażenie w atmosferze powie-
trza w temperaturze 400—500°C.

Tak sporządzony katalizator stanowi układ tlen-
ków następujących pierwiastków: Na, Mg, Al, Si,
P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Mo oraz Bi, w którym za-
wartości poszczególnych tlenków mogą zmieniać się
w granicach: Na_2O = 0,0 — 1,5% wagowych,
 MgO = 0,4 — 3,5% wagowych, Al_2O_3 = 2 — 22%
wagowych, SiO_2 = 6 — 55% wagowych, P_2O_5 =
= 0,2 — 2,0% wagowych, K_2O = 0,0 — 1% wago-
wych, CaO = 0,3 — 2,5% wagowych, TiO_2 = 0,05 —
0,60% wagowych, MnO_2 = 0,05 — 0,60% wago-
wych, Fe_2O_3 = 0,5 — 4,8% wagowych, MoO_3 =
= 4 — 40% wagowych, Bi_2O_3 = 5 — 50% wago-
wych.

Szeroki zakres ilości niektórych spośród wymie-
nionych tlenków w znalezionym wieloskładniko-
wym układzie katalitycznym pozwala na regulo-
wanie aktywności katalizatora zależnie od stawia-
nych mu wymagań wynikających na przykład
z konstrukcji reaktora lub składu gazu syntezo-
wego.

Wysoka aktywność katalizatora wieloskładniko-
wego pozwala na prowadzenie reakcji utleniania
propylenu w temperaturach poniżej 400°C.

Ponadto katalizator można stosować w zło-
żu

fluidalnym lub stacjonarnym, szczególnie jednak nadaje się on do nieruchomego złoża dzięki możliwości formowania go w pastylki o bardzo wysokiej wytrzymałości mechanicznej, rzędu 400—600 kg/cm².

Katalizator wieloskładnikowy według wynalazku odznacza się bardzo wysoką aktywnością oraz selektywnością w procesie utleniania propylenu do akroleiny.

Wydajność akroleiny przy jednorazowym przejściu przez katalizator wynosi 350 — 800 g/godz. z litra katalizatora, a selektywność procesu 70 — 80% w odniesieniu do akroleiny oraz 80 — 90% w odniesieniu do sumy aldehydów.

Przykład I. Do zawiesiny 39,3% g zmielonego naturalnego glinokrzemianu zawierającego: 5,03% wagowych Fe₂O₃, 0,60% wagowych TiO₂, 0,59% wagowych MnO₂, 0,56% wagowych CaO, 3,60% wagowych MgO, 1,56% wagowych Na₂O, 0,87% wagowych K₂O w 100 ml 3% kwasu azotowego wprowadza się stopniowo przy energicznym mieszaniu zawiesinę 223 g fosfomolibdenianu bizmutowego w 500 ml 3% kwasu azotowego. Otrzymaną zawiesinę miesza się jeszcze energicznie w ciągu 1 godziny po czym suszy w temperaturze 105°C. Wysuszoną masę praży się w temperaturze 200 — 300 °C w celu rozłożenia związków azotowych. Po wyprażeniu rozdrabnia się, dodaje 0,5% wagowych grafitu i pastylkuje mechanicznie. Pastylki katalizatora o średnicy 4 mm praży się w temperaturze 400°C w ciągu 15 — 20 godzin. Wytrzymałość ra zgniatanie przygotowanego w ten sposób katalizatora wynosi średnio 442 kg/cm².

Przykład II. 25 ml katalizatora wprowadza się do reaktora rurowego, w którym przeprowadza się proces utleniania propylenu w temperaturze 390 — 400°C przepuszczając przez reaktor w ciągu 1 godziny 47 l mieszaniny syntezowej o składzie 53,2% objętościowych propylenu, 11,8% objętościowych tlenu, 35,0% objętościowych pary wodnej pod ciśnieniem atmosferycznym. Gazowe produkty reakcji przepuszcza się przez szeregowo ustawione kolumny absorpcyjne zraszane wodą, w których ulega absorpcji akroleina oraz inne uboczne produkty utleniania — głównie aldehydy octowy i mrówkowy. W ciągu 1 godziny otrzymuje

się 10 g akroleiny w postaci około 1% roztworu wodnego, co oznacza wydajność jednostkową 400 g akroleiny/litr katalizatora/godzinę. Sелеktywność procesu utleniania propylenu do akroleiny wynosi 78,5% w odniesieniu do sumy aldehydów 87,0%.

Przykład III. 10,0 ml katalizatora otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I wprowadza się do reaktora ciśnieniowego. Przez reaktor przepuszcza się pod ciśnieniem 1,5 ata w temperaturze 390 — 400°C w ciągu 1 godziny 83,0 l mieszaniny reakcyjnej o składzie: 53,2% objętościowych propylenu, 11,5% objętościowych tlenu oraz 35,3% objętościowych pary wodnej. Produkty reakcji: akroleinę, aldehyd octowy i mrówkowy absorbuje się w kolumnie ciśnieniowej zraszanej wodą. W ciągu 1 godziny otrzymuje się 7,3 g akroleiny w postaci 2,5% roztworu akroleiny w wodzie.

Oznacza to wydajność jednostkową akroleiny równą 730 g na 1 litr kontaktu na godzinę.

Selektywność procesu utleniania propylenu do akroleiny wynosi 76,3% zaś selektywność utleniania do sumy aldehydów 82,3%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator stosowany do otrzymywania akroleiny **znamienny tym**, że stanowi go układ składający się z Na₂O w ilości 0,0 ÷ 1,5% wagowych, MgO w ilości 0,4 ÷ 3,5% wagowych, Al₂O₃ — 2 ÷ 22% wagowych, SiO₂ — 6 ÷ 55% wagowych, P₂O₅ — 0,2 ÷ 2,0% wagowych, K₂O — 0,0 ÷ 1,0% wagowych, CaO — 0,3 ÷ 2,5% wagowych, TiO₂ — 0,05 ÷ 0,60% wagowych, MnO₂ — 0,05 ÷ 0,60% wagowych, Fe₂O₃ — 0,5 ÷ 4,8% wagowych, MoO₃ — 4 ÷ 40% wagowych, Bi₂O₃ — 5 ÷ 50% wagowych.
2. Sposób wytwarzania katalizatora według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zawiesinę naturalnych glinokrzemianów zawierających mangan, żelazo, tytan, magnez, wapń, potas, sód w rozcieńczonym kwasie azotowym miesza się z zawiesiną fosfomolibdenianu bizmutu, zatęża, suszy w temperaturze około 105°C i aktywuje przez prażenie w atmosferze powietrza w temperaturze 400—500°C.