



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43352

Kl. 12 g, 4/01

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

MKP B01j 11/06

Sposób wytwarzania mieszanych katalizatorów do utleniania alkoholi

Patent trwa od dnia 9 stycznia 1958 r.

Jak wiadomo, do utleniania związków organicznych w stanie gazowym stosować można z dobrym wynikiem katalizatory, które posiadają medale 5 i 6 podgrupy periodycznego układu pierwiastków. Właściwości katalityczne wykazują przede wszystkim tlenki metali, a szczególnie tlenek molibdenowy, wanadowy, wolframowy i chromowy.

Ten fakt był już od dawna wykorzystywany do otrzymywania z tlenków molibdenowego, wanadowego, wolframowego i chromowego pojedynczo lub w mieszaninie, skutecznych katalizatorów utleniania, których aktywność można zwiększyć lub zmieniać, przez dodanie innych metali jak np. Ca, Zn, Co, Al, Mn, Fe, Ni lub ich tlenków.

Okazało się, że utleniające katalizatory mieszane, w których poszczególne składniki występują w stanie daleko posuniętego i równomiernego rozdrobnienia, przewyższają znacznie pod względem aktywności i selektywności katalizatory, których poszczególne składniki są słabo i nierównomiernie rozdrobnione.

Otrzymywanie takich wysokoaktywnych kontaktów mieszanych napotyka na trudności, w przypadku kiedy składniki na skutek ich trudnej rozpuszczalności nie można dokładnie wymieszać i w wysokim stopniu rozdrobnić.

Stwierdzono, że można otrzymać bardzo skuteczne katalizatory mieszane z tlenku molibdenowego i (albo) wolframowego, zawierające oprócz tego tlenki innych metali równomiernie i w wysokim stopniu rozdrobnione, jeśli kompleksowe związki otrzymane z kwasu szczawiowego lub cytrynowego, tlenku molibdenowego i (lub) wolframowego, i z soli innego metalu lub innych metali, rozłoży się na tlenki mieszane. Ten rozkład może nastąpić np. w strumieniu powietrza, w wyższych temperaturach, ewentualnie bezpośrednio w piecu reakcyjnym.

Następnie stwierdzono, że związki kompleksowe można otrzymywać z dobrym rezultatem, przez rozpuszczenie metalu lub tlenku metalu w wodnym roztworze kompleksowych związków kwasu szczawiowego lub cytrynowego.

go z tlenkiem molibdenowym i (albo) wolframowym.

Wreszcie stwierdzono, że w pewnych przypadkach korzystne jest otrzymywanie związków kompleksowych z roztworów cytrynianu lub szczawianu metalu, przez dodawanie do tych roztworów, roztworu molibdenianu amonowego i (albo) wolframianu amonowego w środowisku słabo zasadowym, przede wszystkim amoniakalnym.

Katalizatory otrzymane tą metodą można nakładać na nośniki przewodzące ciepło. Katalizatory te nadają się szczególnie do utleniania alkoholi w fazie gazowej, w stosunkowo niskiej temperaturze 350 — 450°C. Pod względem aktywności i selektywności przewyższają one znacznie katalizatory, których składniki są słabo i nierównomiernie rozdrobnione. Tak np. przy utlenianiu metanolu na formaldehyd osiąga się wymianę w ponad 90%-ach, a wydajność aldehydu wynosi do 90%. Z podobnie dobrym wynikiem można przeprowadzić etanol, propanol i butanole w odpowiadające im aldehydy.

Przykład I. 6,3 g kwasu szczawiowego rozpuszcza się w wodzie. Do roztworu dodaje się 10 g MoO_3 . Następnie całość gotuje się przez kilka godzin. Roztwór poreakcyjny zawierający zespolone kwasy filtruje się, z kolei rozpuszcza się w nim 3 g zredukowanego żelaza i odparowuje. Otrzymaną po odparowaniu masę nakłada się na odpowiednie nośniki i suszy przez kilka godzin w niskiej temperaturze. Następnie masę rozkłada się na tlenki w temperaturze 300 — 500°C w strumieniu powietrza. Otrzymany katalizator jest szczególnie odpowiedni do utleniania metanolu na formaldehyd.

Przykład II. Do 15,5 g kwasu cytrynowego rozpuszczonego w wodzie dodaje się 10 g MoO_3 . Po kilkugodzinnym gotowaniu odfiltruje się substancje rozpuszczalne i do przesączu dodaje się 4,7 g dwutlenku manganu. Otrzymaną po odparowaniu masę suszy się, granuluje i rozkłada w strumieniu powietrza na tlenek.

Przykład III. 2,5 g zredukowanego żelaza rozpuszcza się w wodnym roztworze zawierającym

14 g kwasu cytrynowego, po czym dodaje się roztworu 9,2 g wolframianu amonowego w 400 cm³ wody, a następnie wody amoniakalnej aż do reakcji alkalicznej. Masę otrzymaną po odparowaniu roztworu nakłada się na odpowiedni nośnik, potem suszy i rozkłada na tlenek w strumieniu powietrza.

Przykład IV. 5 g zredukowanego żelaza rozpuszcza się w wodnym roztworze, zawierającym 28 g kwasu cytrynowego. Następnie do roztworu dodaje się 6 g molibdenianu amonowego w 100 cm³ wody, roztworu 9,2 g wolframianu amonowego w 400 cm³ wody oraz wody amoniakalnej do reakcji alkalicznej. Roztwór odparowuje się, a otrzymaną masę nakłada na odpowiedni nośnik, suszy i rozkłada w strumieniu powietrza na tlenek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanych katalizatorów, do utleniania alkoholi w fazie gazowej, zawierających tlenek molibdenowy i (lub) tlenek wolframowy, znamienny tym, że kompleksowe związki otrzymane z kwasu szczawiowego albo cytrynowego, tlenku molibdenowego i (lub) wolframowego i z soli innego metalu lub innych metali, rozkłada się na tlenki mieszane.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związki zespolone otrzymuje się przez rozpuszczenie metali albo tlenków metali w wodnych roztworach związków kompleksowych kwasu szczawiowego lub cytrynowego z tlenkiem molibdenowym i (lub) kwasem wolframowym.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związki zespolone otrzymuje się z roztworu cytrynianu lub szczawianu metalu przez dodanie roztworu molibdenianu albo wolframianu amonowego w środowisku słabo alkalicznym, korzystnie w środowisku amoniakalnym.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy