

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227246**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **412440**

(51) Int.Cl.

C07C 51/21 (2006.01)

C07C 57/045 (2006.01)

C07C 45/34 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **22.05.2015**

(54)

Sposób wytwarzania kwasu akrylowego przez utlenianie akroleiny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.12.2016 BUP 25/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2017 WUP 11/17

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**LIDIA LEWICKA, Warszawa, PL
DOROTA KALISZ, Warszawa, PL
ANTONI MIGDAŁ, Warszawa, PL
MAREK PLESNAR, Warszawa, PL
ANDRZEJ KĘDZIORA, Żyrzyn, PL
ZBIGNIEW DĄBROWSKI, Wydminy, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Królikowska

PL 227246 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu akrylowego przez utlenianie akroleiny będącej produktem w procesie dehydratacji gliceryny otrzymanej z przerobu tłuszczów.

Glicerynę, która w dużych ilościach powstaje jako produkt odpadowy m.in. w procesie przerobu tłuszczów na biopaliwa do silników wysokoprężnych, poddaje się dehydratacji do akroleiny w katalitycznym procesie prowadzonym w fazie gazowej. Tak wytworzona akroleina zawiera szereg kłopotliwych zanieczyszczeń będących produktami reakcji ubocznych, którym ulega gliceryna w temperaturze 300–320°C jak: odwodnienie, cyklizacja, polimeryzacja, polikondensacja, kraming i inne. Zanieczyszczenia te stanowią zarówno produkty wielkocząsteczkowe jak i niskocząsteczkowe oraz substancje lotne. Zanieczyszczenia te zaburzają proces utleniania akroleiny do kwasu akrylowego, zwłaszcza działając dezaktywująco na stosowany w tym procesie katalizator, a także ulegają intensywnemu utlenianiu i spalaniu z silnym efektem egzotermicznym, powodującym niekontrolowany, nagły wzrost temperatury w strefie katalitycznej reaktora, nawet do 600°C.

Silnie egzotermiczna katalityczna reakcja utleniania akroleiny w mieszaninie gazowej pochodzącej z dehydratacji gliceryny stwarza problemy technologiczne związane z odbiorem nadmiaru ciepła, ryzykiem niekontrolowanego wzrostu temperatury oraz zachodzeniem reakcji ubocznych, w wyniku których powstają niepożądane produkty (m.in. węgiel) osadzające się na powierzchni katalizatora obniżając jego aktywność i żywotność. W konsekwencji dochodzi do znacznego obniżenia selektywności i wydajności procesu utleniania akroleiny do kwasu akrylowego. Ponadto miejscowy, niekontrolowany wzrost temperatury powyżej 400°C w strefie katalizatora w procesie utleniania tlenem z powietrza, znacznie obniża wydajność procesu w kierunku syntezy kwasu akrylowego, ponieważ powoduje spalanie, oprócz zanieczyszczeń, także akroleiny.

Katalizatorami stosowanymi w procesie utleniania akroleiny do kwasu akrylowego są najczęściej mieszaniny tlenków metali ciężkich, zwłaszcza molibdenu i wanadu a także wolframu, miedzi, chromu i innych metali. Materiał katalityczny osadzony jest na obojętnym nośniku jak: SiO₂, α-Al₂O₃, Si, SiC, TiO₂, ZrO₂ albo na mieszaninie tych nośników.

Aby zapobiec szybkiej dezaktywacji katalizatora w procesie utleniania akroleiny do kwasu akrylowego, prowadzonego w fazie gazowej wobec stacjonarnego złoża katalitycznego w reaktorze przepływowym, i aby osiągnąć zwiększoną wydajność i selektywność tego procesu, celowe jest przeciwdziałanie zachodzeniu reakcji ubocznych w strefie katalitycznej.

Wynalazek rozwiązuje problem szybkiej utraty aktywności katalizatora w procesie utleniania akroleiny pochodzącej z procesu dehydratacji gliceryny. Problem ten rozwiązano przez usunięcie z mieszaniny poddawanej utlenieniu, zawierającej akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia o różnej temperaturze wrzenia, wysokowrzących składników tej mieszaniny wraz z częścią pary wodnej. Użytko dzięki temu zwiększenie stężenia par akroleiny w mieszaninie poddawanej utlenieniu.

Wynalazek rozwiązuje również problem dostarczania do reaktora utleniania odpowiedniej ilości tlenu. Bowiem w procesie utleniania akroleiny do kwasu akrylowego za duża ilość tlenu grozi spalaniem akroleiny razem z zanieczyszczeniami, zaś za mała ilość tlenu powoduje łatwiejsze zachodzenie reakcji polimeryzacji akroleiny i oblepianie powierzchni katalizatora produktem tej reakcji. Ponadto przy deficycie tlenu katalizator nie ulega reoksydacji w wystarczającym stopniu. Z powyższych powodów traci on stopniowo swoją aktywność i wydajność reakcji oraz selektywność maleje w czasie. Wynalazek rozwiązuje problem spalania akroleiny razem z zanieczyszczeniami w strefie katalizatora utleniania, przez określenie takiej ilości wprowadzanego tlenu z powietrza, przy której spalanie akroleiny nie zachodzi lub jest znacznie ograniczone a także nie występują problemy wskazane wyżej, związane z deficytem tlenu.

Sposób wytwarzania kwasu akrylowego przez utlenianie akroleiny pochodzącej z procesu dehydratacji gliceryny, w fazie gazowej, tlenem z powietrza, z zastosowaniem katalizatora stacjonarnego w postaci tlenków metali ciężkich, zwłaszcza molibdenu, wanadu, wolframu, miedzi, osadzonego na obojętnym nośniku, według wynalazku charakteryzuje się tym, że mieszaninę pochodzącą z procesu dehydratacji gliceryny, zawierającą akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia, o temperaturze od 98 do 110°C, korzystnie od 99 do 105°C, rozdziela się w strumieniu powietrza lub azotu, o temperaturze od 20 do 60°C, korzystnie poniżej 40°C, na strumień będący kondensatem wodnym zawierającym zanieczyszczenia wysokowrzące oraz na strumień zawierający zatężoną akroleinę i zanieczyszczenia lotne z parą wodną, który wprowadza się do reaktora utleniania i kontaktuje się w strefie

katalizatora utleniania z tlenem z powietrza wprowadzanym w takiej ilości, aby stosunek molowy tlenu do akroleiny wynosił od 0,8 do 1,3.

Korzystnie w sposobie według wynalazku mieszaninę, zawierającą akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia, rozdziela się w strumieniu powietrza lub azotu wprowadzając tę mieszaninę do kolumny wypełnionej metalowym złożem w postaci kształtek typu pierścieni, zwijek, o dobrym przewodnictwie cieplnym.

Korzystnie mieszaninę zawierającą akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia, wprowadza się w pobliżu połowy wysokości kolumny, najkorzystniej w połowie jej wysokości, zaś powietrze lub azot wprowadza się od dołu kolumny.

W sposobie według wynalazku korzystnie temperaturę wnętrza kolumny, w której rozdziela się składniki mieszaniny zawierającej akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia, utrzymuje się w granicach od 50 do 85°C, korzystniej od 60 do 80°C.

Korzystnie utlenianie akroleiny do kwasu akrylowego sposobem według wynalazku prowadzi się w temperaturze strefy katalizatora utleniania nie przekraczającej 380°C.

Sposób według wynalazku zilustrowano w przykładach, w których surowiec do wytwarzania kwasu akrylowego stanowiły kondensaty par frakcji akroleinowych (tabela 1), otrzymanych w wyniku katalitycznego procesu dehydratacji gliceryny. Składy surowców oraz otrzymywanych z nich produktów utlenienia określano metodą GC-MS (analiza jakościowa i ilościowa; aparat firmy Agilent Technologies (GC 7890A MS 5975C inert XL EI/CI; kolumna kapilarna INNOWAX, długość 30 m, średnica 0,25 mm).

T a b e l a 1
Skład mieszaniny stanowiącej frakcję akroleinową z procesu dehydratacji gliceryny

Składnik	% wagowy
Akroleina	14,0–17,8
Aldehyd propionowy	0,6–1,9
Aldehyd octowy	2,0–4,6
Hydroksyaceton	0,3–1,0
Woda	72–79
Inne*	2,5–7,4

* do innych składników ubocznych frakcji akroleinowej należą m.in. formaldehyd, hydroksyaceton, akrylan metylu 1,4-dioksan-2,5-dimetanol, 1,3-dioksan-5-ol, 2-propen-1-ol (alkohol alilowy), metanol, furfural, fenol

P r z y k ł a d 1

Podgrzaną do temperatury 96–98°C mieszaninę będącą produktem dehydratacji gliceryny, zawierającą akroleinę, wodę i inne składniki, wymienione w tabeli 1, podawano do stalowej, podgrzewanej elektrycznie do temperatury 300°C (ceramicznymi grzałkami opaskowymi) kolumny o średnicy wewnętrznej 55,4 mm i wysokości 300 mm, wypełnionej metalowymi tzw. zwijkami Fenske'go o dobrym przewodnictwie cieplnym. Surowiec zawierający 17,8% wag. akroleiny, 4,6% wag. aldehydu octowego, 1,9% wag. aldehydu propionowego, 3,4% wag składników ubocznych 72% wag. pary wodnej, podawano do kolumny w połowie jej wysokości na ogrzane do temperatury 250°C wypełnienie. Od dołu kolumny, przeciwprądowo do ciepłego surowca, podawano powietrze o temperaturze pokojowej. Przy stałym doprowadzaniu ciepła do kolumny doprowadzano do stanu równowagi oba strumienie (surowca i powietrza) przy temperaturze wypełnienia w osi dolnej części kolumny 74–76°C. W górnej części kolumny pary poddawano przegrzewaniu do temperatury 280°C. W takich warunkach ciągłej pracy kolumny otrzymywano dwa produkty: strumień opuszczający dolną część kolumny (odciek) w postaci kondensatu wodnego, zawierającego składniki wysokowrzące produktu dehydratacji, oraz przegrzany strumień opuszczający górną część kolumny, w postaci mieszaniny parowo-gazowej zawierającej: zatężoną akroleinę i inne niskowrzące składniki wyjściowej mieszaniny, nie skondensowaną parę wodną oraz powietrze. Wzbogaconą w akroleinę i lotne składniki mieszaninę o temperaturze 280°C zawierającą: 21,2% wag. akroleiny, 5,5% wag. aldehydu octowego, 2,3% wag. aldehydu propionowego, 1,6% wag. składników ubocznych, 69,4% wag. pary wodnej, kierowano na złożo katalityczne. Mieszaninę przepuszczano przez stacjonarne złożo katalityczne o wysokości 560 mm, umieszczone w przepływowym, pionowym reaktorze rurowym o średnicy wewnętrznej 55,1 mm z olejowym płaszczem grzewczo-chłodzącym. W ciągłym procesie utleniania stosowano

katalizator tlen-kowy MoWVCu/ α -Al₂O₃ w postaci pręcików o wymiarach: $\phi = 2-3$ mm i długości 3–4 mm, o składzie: nośnik α -Al₂O₃: 71,6% wag. oraz MoO₃: 16,5% wag., WO₃: 5,2% wag., V₂O₅: 4,6% wag., CuO: 2,1% wag. rozcieńczony inertem α -Al₂O₃-CaO-TiO₂ w proporcji masowej 1:3. Proces prowadzono przy nadciśnieniu przed złożem 9 mbar.

Przy stałym przepływie frakcji akroleinowej, zastosowano 2 różne wartości strumienia powietrza i stosunku molowego tlenu do akroleiny.

Przy zastosowaniu stosunku molowego O₂/akroleina = 0,85 uzyskano stopień przemiany akroleiny 97%, selektywność względem kwasu akrylowego 98% i wydajność molową kwasu akrylowego 96%.

Dla tej samej mieszaniny utlenianej przy stosunku molowym O₂/akroleina = 1,2 uzyskano stopień przemiany akroleiny 99%, selektywność względem kwasu akrylowego 75% i wydajność molową kwasu akrylowego 80%.

Pary wychodzące z reaktora kondensowano i otrzymywano produkt utlenienia w postaci roztworu wodnego o składzie: 0,2% wag. akroleiny, 0,5% wag. aldehydu octowego, 0,01% wag. aldehydu propionowego, 26,0% wag. kwasu akrylowego, 3,0% wag. kwasu octowego, 0,2% wag. kwasu propionowego, 0,2% wag. składników ubocznych, 69,9% wag. wody. Produkt utleniania zabezpieczano przed polimeryzacją dodatkiem hydrochinonu w ilości 0,05–0,1% wag. a następnie poddawano obróbce w celu wydzielenia kwasu akrylowego. Z produktu utleniania akroleiny w postaci wodnego roztworu kwasu akrylowego, wyekstrahowano kwas akrylowy z wody alkoholem 2-etyloheksylowym. Ekstrakt poddano wstępnej destylacji próżniowej pod ciśnieniem 10 kPa w celu usunięcia frakcji przedgonowych w postaci azeotropów woda-etyloheksanol-kwas akrylowy, a następnie frakcjonowaniu w kolumnie rektyfikacyjnej o zdolności rozdzielczej 20 PT pod ciśnieniem 3 kPa. Otrzymany produkt kwas akrylowy 93%-owy poddano krystalizacji i otrzymano kwas akrylowy o czystości 99%.

Przykład 2

Surowiec zawierający 14,8% wag. akroleiny, 4,4% wag. aldehydu octowego, 1,0% wag. aldehydu propionowego, 3,0% wag. składników ubocznych, 76,6% wag. pary wodnej, wzbogacono w akroleinę i inne składniki lotne w sposób opisany w przykładzie 1, z tą różnicą, że w procesie utleniania mieszaniny o przebiegu przedstawionym w przykładzie 1 stosowano katalizator tlenkowy MoWVCu/ α -Al₂O₃ otrzymany metodą formowania w postaci kształtek 5x5 mm (z rozproszoną fazą aktywną), o składzie: α -Al₂O₃: 72,6% wag. oraz MoO₃: 15,6% wag., WO₃: 4,25% wag., V₂O₅: 4,4% wag., CuO: 2,08% wag. rozcieńczony inertem α -Al₂O₃-CaO-TiO₂ w proporcji masowej 1:1. Złoże katalityczne ogrzewano do temperatury 300°C i przepuszczano przez nie mieszaninę wzbogaconą w akroleinę która zawierała: 17,2% wag. akroleiny, 5,0% wag. aldehydu octowego, 1,2% wag. aldehydu propionowego, 1,6% wag. składników ubocznych 75% wag. pary wodnej. Proces prowadzono przy nadciśnieniu przed złożem 7 mbar.

Przy stałym przepływie frakcji akroleinowej, zastosowano 2 różne wartości strumienia powietrza i stosunku molowego tlenu do akroleiny.

Przy stosunku molowym O₂/akroleina = 0,85, stopień przemiany akroleiny wyniósł 90%, selektywność względem kwasu akrylowego 91%, a wydajność molowa kwasu akrylowego wyniosła 91%. Dla tej samej mieszaniny utlenianej przy stosunku molowym O₂/akroleina = 1,2 uzyskano stopień przemiany akroleiny 98%, selektywność względem kwasu akrylowego 97% i wydajność molową kwasu akrylowego 96%.

Pary wychodzące z reaktora kondensowano i otrzymywano produkt utlenienia w postaci roztworu wodnego o składzie: 0,04% wag. akroleiny, 0,4% wag. aldehydu octowego, 0,03% wag. aldehydu propionowego, 21,7% wag. kwasu akrylowego, 3,5% wag. kwasu octowego, 0,7% wag. kwasu propionowego, 0,6% wag. składników ubocznych, 73,0% wag. wody. Produkt utleniania zabezpieczano przed polimeryzacją dodatkiem hydrochinonu w ilości 0,05–0,1% wag., a następnie poddawano oczyszczaniu do czystości 99% jak w przykładzie 1.

Przykład porównawczy

Proces ciągłego utleniania prowadzono według opisu w przykładzie 1 w stalowym, reaktorze przepływowym. Mieszaninę surowca zawierającą: 15,7% wag. akroleiny, 1,8% wag. aldehydu octowego, 0,9% wag. aldehydu propionowego, 1,0% wag. hydroksyacetonu, 79% wag. pary wodnej, 2,6% wag. innych składników, wprowadzano bezpośrednio na złoże katalityczne jak w przykładzie 1, stosując parametry procesowe utleniania jak w przykładzie 1. Podczas wielogodzinnej, ciągłej pracy, następowała stopniowa dezaktywacja katalizatora na skutek odkładania się na nim „depozytu” węglowego. Odkładające się na złożu zanieczyszczenia ulegały intensywnemu utlenianiu i spalaniu ze wzmożonym efektem egzotermicznym, powodując często niekontrolowany, nagły wzrost temperatury z 300 do 600°C

w strefie katalitycznej reaktora. Miejscowy, niekontrolowany wzrost temperatury w złożu katalizatora, podczas prowadzenia procesu utleniania akroleiny tlenem z powietrza w fazie parowo-gazowej, powodowało spalanie zarówno zanieczyszczeń, jak również akroleiny, co obniżało wydajność i selektywność procesu utleniania do poziomu 70%. Aby przywrócić kondycję katalizatora po jego dezaktywacji w toku wielogodzinnego cyklu utleniania mieszaniny parowej tlenem z powietrza, wstrzymywano przepływ par frakcji akroleinowej i cyklicznie wypalano depozyt węglowy na złożu katalitycznym reaktora w temperaturze 450°C tlenem z powietrza. Osadzanie się depozytu węglowego na złożu katalizatora utleniania i konieczność jego częstego wypalania czyniło ten proces mało stabilnym i energochłonnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu akrylowego przez utlenianie akroleiny pochodzącej z procesu dehydratacji gliceryny, w fazie gazowej, tlenem z powietrza, z zastosowaniem katalizatora stacjonarnego w postaci tlenków metali ciężkich, zwłaszcza molibdenu, wanadu, wolframu, miedzi, osadzonych na obojętnym nośniku, **znamienny tym**, że mieszaninę, pochodzącą z procesu dehydratacji gliceryny, zawierającą akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia, o temperaturze od 98 do 110°C, korzystnie od 99 do 105°C, rozdziela się w strumieniu powietrza lub azotu o temperaturze od 20 do 60°C, korzystnie poniżej 40°C, na strumień będący kondensatem wodnym zawierającym zanieczyszczenia wysokowrzące oraz na strumień zawierający zatężoną akroleinę i zanieczyszczenia lotne z parą wodną, który wprowadza się do reaktora utleniania i kontaktuje się w strefie katalizatora utleniania z tlenem z powietrza wprowadzanym w takiej ilości, aby stosunek molowy tlenu do akroleiny wynosił od 0,8 do 1,3.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę, zawierającą akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia, rozdziela się w strumieniu powietrza lub azotu wprowadzając tę mieszaninę do kolumny wypełnionej metalowym złożem w postaci kształtek typu zwijek lub pierścieni o dobrym przewodnictwie cieplnym.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę, zawierającą akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia, wprowadza się w pobliżu połowy wysokości kolumny, najkorzystniej w połowie jej wysokości, zaś powietrze lub azot wprowadza się od dołu kolumny.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że temperaturę wnętrza kolumny, w której rozdziela się składniki mieszaniny zawierającej akroleinę, parę wodną i zanieczyszczenia, utrzymuje się w granicach od 50 do 85°C, korzystniej do 60 do 80°C.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie akroleiny do kwasu akrylowego według wynalazku prowadzi się w temperaturze strefy katalizatora utleniania nie przekraczającej 380°C.

