



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **Nr. 159652**

(51) Int. Cl.⁴ **C 07 C 51/377, 57/04,
C 07 C 67/317, 69/54**

(21) Patentsøknad nr. **841548**
(22) Inngivelsesdag **17.04.84**
(24) Løpedag **17.04.84**
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra **18.10.85**
(44) Utlegningsdag **17.10.88**

(71)(73) Søker/Patenthaver **ASHLAND OIL INC.,
1401 Winchester Avenue,
Ashland, KY 41101, USA.**

(72) Oppfinner **PETER J. FRANK, Westerville, OH,
JERRY R. HITE, Columbus, OH,
USA.**

(74) Fullmektig **Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.**

(30) Prioritet begjært **Ingen.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE TIL KATALYTISK DAMPFASE-
OKSYDEHYDROGENERING AV ISOSMØRSYRE ELLER
DENS ESTERE.**

(57) Sammendrag **Ved utvinning og rensning av metakrylsyre fremstilt
ved katalytisk dampfase-oksydehydrogenering av isosmørsyre
unngås problemet med nedstrøms tilstopping ved at man inkor-
porerer en liten mengde overflateaktivt middel i den gassfor-
mige utløpsstrøm ved eller nær dens kondensasjonspunkt.**

(56) Anførte publikasjoner **USA (US) patent nr. 4216076.**

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte til katalytisk dampfase-oksydehydrogenering av isosmørsyre eller estere derav under dannelselse av metakrylsyre eller estere derav.

Det er kjent at metakrylsyre eller estere derav kan fremstilles ved katalytisk dampfase-oksydehydrogenering av isosmørsyre eller estere derav. US-patent nr. 3 948 959 beskriver for eksempel en fremgangsmåte til gassfase-oksydehydrogenering hvor α,β -olefinisk umettede syrer oppnås ved at man anvender en jernfosfat-katalysatortype. Reaksjonen utføres ved en temperatur i området 100-500°C, og reaksjonsproduktene forlater reaktoren i gassform. Det er ikke angitt noen detaljer med hensyn til hvordan den olefinisk umettede syre skulle utvinnes og renses hvis det ble anvendt en kommersiell fremgangsmåte, men det er vanlig å kondensere den gassformige utløpsstrøm ved avkjøling med eller uten en ledsagende væske såsom vann. Den således kondenserte væske behandles videre under atskillelse og rensning av produktet.

Det er velkjent at metakrylsyre og dens estere er aktive vinylmonomerer som vil polymeriseres lett når de katalyseres av forskjellige startmidler og av selve varmen. Det er således vanlig på området å anvende polymerisasjonsinhibitorer for å forhindre for tidlig polymerisasjon av disse stoffer ved utvinning av dem og rensning og lagring. Polymerisasjonsinhibitorer er ikke alltid effektive, spesielt når de er til stede i metakrylsyre eller estere som er i eller nær gassfasen, slik som de er ved oksydehydrogenerings-fremgangsmåten. Som et resultat finner det ofte sted en viss grad av for tidlig polymerisasjon av disse stoffer når de kondenseres fra oksydehydrogenerings-utløpsstrømmen, og denne polymerdannelse forårsaker til slutt tilstopping av ledningene og kolonnene i utvinnings- og rensningdelen av det kommersielle anlegg. De resulterende stansninger i anlegget eller enheter i anlegget på grunn av fjerning av polymer-propper er kostbare og tidkrevende. En foreslått løsning på dette problem er å oppvarme den indre overflate i rørene som forbinder oksydasjonsreaktoren med det neste prosesstrinn til en temperatur som er høyere enn kokepunktet for stoffene i utløpsstrømmen (Japan Kokai 75/126.605), men denne fremgangsmåte fordrer ekstra energi og løser ikke

159652

2

virkelig polymerdannelsen, som likevel sannsynligvis vil skje videre nedstrøms i utvinnings- og rensningsprosessen.

Vi har oppdaget at tilsetning av visse overflateaktive midler til den gassformige utløpsstrømmen fra en katalytisk dampfase-oksydehydrogenering av isosmørsyre eller estere derav, ved eller nær kondensasjonspunktet for nevnte utløpsstrøm effektivt vil forhindre tilstopping i utvinnings- og rensningsdelen av prosessen for fremstilling av metakrylsyre eller estere derav.

Derimot har vi funnet at normal forlenget drift av oksydehydrogeneringsreaktoren vil resultere i tilstopping av rørledningen nedstrøms for reaktoren selv etter inkorporering av en polymerisasjons-inhibitor i nedstrømsrørene.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte til katalytisk dampfase-oksydehydrogenering av isosmørsyre eller dens estere under dannelse av metakrylsyre eller dens estere, hvor det gassformige produkt kondenseres og renses, karakterisert ved at man til det gassformige produkt på eller ved konsensasjonspunktet for produktet tilsetter 1-6000 ppm av et ikke-ionisk overflateaktivt middel av alkylfenol-etoksylat-typen.

Oksydehydrogeneringen av isosmørsyre til metakrylsyre utføres i dampfase ved høye temperaturer. I nærvær av oksygen (luft) og vann kondenseres reaksjonsproduktene, og utløpsstrømmene samles opp for nedstrøms fraskillelse og rensning. Det er ved eller nær kondensasjonspunktet at man vanligvis vil merke dannelsen av et fast stoff som danner klumper (sannsynligvis polymetakrylsyre), og slik sammenklumpning vil fortsette og til slutt forårsake tilstopping av nedstrømsrørene. Dette vil redusere den totale produksjon av metakrylsyre og forårsake periodisk driftsstans på grunn av nødvendig rensning av de forurensede rør, ventiler, kolonner osv.

Tilstopping forhindres ved at det overflateaktive middel, i en mengde fra 1 til 6000 ppm basert på vekten av de andre bestanddeler i det gassformige produkt, innføres i nedstrømsdelen av reaktor-rekken ved et punkt like før eller ved området for utløpsstrøm-kondensasjon. Den eneste forholdsregel som må tas i denne henseende er at det overflateaktive middel ikke bør innføres i utvinningskjeden på et punkt hvor temperaturen er

ved eller over spaltningspunktet for det overflateaktive middel. Skjønt den nøyaktige mekanisme hvorved det overflateaktive middel funksjonerer under forhindring av tilstopping i utvinnings- og rensningskjeden ikke er kjent, antas det at det overflateaktive middel i hvert fall delvis er effektivt fordi det forhindrer at polymetakrylsyre som vil kunne dannes i forbindelse med kondensasjonen av reaktor-utløpsstrømmen, vil klebe fast til de indre rørvegger. Det er også mulig at det overflateaktive middel forhindrer at metakrylsyre kleber til rørveggene og danner polymerisasjons-seter.

De ikke-ioniske overflateaktive midler av alkyl-fenol-etoksyilat-typen kan beskrives som en ionisk nøytral forbindelse som utgjøres av en organisk hydrofob vanligvis inneholdende addukter av etylenoksyd.

De overflateaktive midler som anvendes ved fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelse, kan anvendes som sådanne, i oppløsning eller i suspensjon i vann.

Fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelse er ytterligere illustrert i det følgende eksempel.

EKSEMPEL

A. En oksydativ dehydrogenereringsreaksjon ble utført i en rørformet reaktor av rustfritt stål med lengde 137 cm og en indre diameter på 22 mm. Reaktoren inneholdt 4,8 mm pellets av en jern(III)-fosfat-katalysator. Tilførselsstrømmen til reaktoren var en blanding av isosmørsyre:oksygen:nitrogen:vann i et molart forhold på henholdsvis 1:0,7:3,4:20. Reaksjonstemperaturen var $380 \pm 5^{\circ}\text{C}$, reaktortrykket var 0,1 ato og vektromhastighet pr. time var 4. Reaksjonen ga i begynnelsen 0,36 gram metakrylsyre pr. time pr. gram katalysator. Etter ca. 36 timers kontinuerlig omsetning ble kondensatoren med 12,7 mm utvendig diameter og 9,5 mm innvendig diameter tilstoppet med så meget fast materiale at det forårsaket et trykkfall gjennom reaktoren på 0,48-0,68 atm. Dette forsøk er gjort for sammenligningsformål og er utenfor rammen av oppfinnelsen.

B. Fremgangsmåten ifølge punkt A ble gjentatt, bortsett fra at et ikke-ionisk overflateaktivt middel, oktylfenoksy-
etanol inneholdende 10 mol etylenoksyd ("Triton X-100", Rohm

159652

4

and Haas Company) ble tilsatt i en mengde på 200 deler pr. million, basert på vekten av de øvrige bestanddeler i det gassformige produkt, til kondensator-rørsystemet i et område hvor damptemperaturen var litt under 250°C for å forhindre termisk spaltning av det overflateaktive middel. Etter 650 timers kontinuerlig drift ble det ikke observert noen trykkøkning i systemet.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til katalytisk dampfase-oksydehydrogenering av isosmørsyre eller dens estere under dannelselse av metakrylsyre eller dens estere, hvor det gassformige produkt kondenseres og renses,

k a r a k t e r i s e r t v e d at man til det gassformige produkt på eller ved kondensasjonspunktet for produktet tilsetter 1-6000 ppm av et ikke-ionisk overflateaktivt middel av alkylfenol-etoksylat-typen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at ca. 200 ppm av overflateaktivt middel anvendes i det gassformige produkt.