



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

195860
(11) (B1)

(22) Prihlásené 04 03 76
(21) (PV 1414-76)

(40) Zverejnené 29 06 79

(45) Vydané 15 06 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 53/122 //
C 07 C 55/02

(75)
Autor vynálezu

POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., Nováky
UHLÁR LADISLAV ing., DIVIACKA NOVÁ VES
a KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby kyseliny propiónovej a/alebo jantárovej

1

Predmetom vynálezu je spôsob výroby kyseliny propiónovej a/alebo jantárovej hydrogenáciou kyseliny maleínovej alebo jej funkčných derivátov na hydrogenačných katalyzátoroch.

Kyselina propiónová sa vyrába priamo, prípadne sa izoluje z reakčných produktov viacerých syntéz, kde je vedľajším produktom.

Jeden zo známych spôsobov výroby kyseliny propiónovej je oxidácia uhľovodíkov. Tu sa získava popri kyseline octovej ako hlavnom produkte, spolu s ďalšími vedľajšími produktami, hlavne esterami a ketónmi [Kliniec J., Nowicki B., Nosek J.: Chemik 1975, 213]. Ako surovina sa používajú uhľovodíky C₃ až C₈, ktoré sa oxidujú pri tlaku 3,5 až 7,0 MPa, pri teplote 160 až 200 °C. Produkty obsahujú do 10 % kyseliny propiónovej a mravčej. Keď sa vychádza pri oxidácii z naftových frakcií, pri 200 °C a 5,0 MPa sa získa produkt, ktorý obsahuje 10 % kyseliny propiónovej [Schwerdtel W.: Hydrocarbon Processing 118 (1970)]. V ďalšom stupni tohto procesu sa používa 13 destilačných kolón. Hlavným produktom je kyselina propiónová pri syntéze z etylénu hydroformyláciou, kde sa však v prvom stupni získa propiónaldehyd, ktorý sa oxiduje v ďalšej časti na kyselinu propiónovú [jap.

2

pat. 1366 [1973]). Pri hydroformylácii etylénu sa používajú tlaky okolo 20,0 MPa (200 atm). Karbonylácia etylénu sa môže prevádzať aj za prítomnosti karbonylov niklu [NSR pat. 2 133 349] pri teplote 285 °C. Ako katalyzátory možno použiť aj komplexy ródia a india [NSR pat. 2 310 808], pričom sa pracuje pri teplote 195 °C a tlaku okolo 5,0 MPa.

Uvedené spôsoby prípravy kyseliny propiónovej majú určité nevýhody v tom, že oxidáciou uhľovodíkov sa obyčajne pripraví zmes organických kyslíkatých látok, ktorá sa ťažko delí pre blízke body varu zložiek. Iné spôsoby prípravy kyseliny propiónovej sú selektívne, pracuje sa však pri vysokých tlakoch, náročnou a zložitou technológiou a spravidla viacstupňovou technológiou.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby kyseliny propiónovej a/alebo maleínovej a/alebo jej funkčných derivátov, s výhodou z maleínanhydridu, ako východiskových surovín uskutočňuje tak, že sa východiskové suroviny hydrogenujú v prúde vodíku alebo plynu obsahujúceho vodík, pri teplote 100 až 330 °C, s výhodou 180 až 280 °C, na hydrogenačných katalyzátoroch, pri objemovej rýchlosti od 90 do 450 h⁻¹, pričom molárny pomer vodíka k privádzanej východiskovej surovine je od 5 : 1 do 50 : 1 a zo vzniknu-

tého reakčného produktu sa známym spôsobom, s výhodou frakčnou destiláciou, oddeľ kyselina propiónová a/alebo jantárová.

Východiskovou surovinou pri postupe podľa tohto vynálezu môže byť kyselina maleínová alebo jej deriváty, a to najmä maleínanhydrid a estery kyseliny maleínovej. Ako hydrogenačné katalyzátory sa osvedčili najmä katalyzátory vhodné pre hydrogenáciu karbonylových skupín v molekule. Takými sú napr.: Cu na kremeline, NiO na kremeline, katalyzátor typu Cu—Zn—Cr, Raney meď a pod. Vhodným rozpúšťadlom východiskových surovín je γ -butyrolaktón.

Kyselina propiónová je významný výrobok pre poľnohospodárstvo a medziprodukt rôznych syntéz v chemickom priemysle. Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je maximálne využitie východiskových surovín pri aplikácii hydrogenačných katalyzátorov.

Príklad 1

Konštantná hydrogenačná aparátúra (reaktor o priemere 25 mm) sa naplní 100 ml katalyzátora (48 % Cu na kremeline). Katalyzátor sa pred zavedením nástreku suroviny najskôr zahrieva 1 hodinu v prúde dusíka ($100 \text{ N}_2 \cdot 1_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) a redukuje dusíkovodíkovou zmesou pri 100 až 300 °C po dobu 6 hodín, pričom sa obsah vodíka v zmesi postupne zvyšuje, obsah dusíka znižuje. Nad náplň katalyzátora sa vloží inertná náplň. Do systému po vyhriatí v prúde vodíka pri 220 °C sa nasťrekuje maleínanhydrid rozpustený v γ -butyrolaktóne (1:1) tak, aby sa dosiahol zaťaženie maleínanhydridu $0,92 \text{ mól} \cdot 1_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a objemová rýchlosť $20,7 \text{ h}^{-1}$. Vodík sa prepúšťa v molárnom nadbytku k maleínanhydridu 30:1. Reakčný produkt pozostávajúci z pár reakčného produktu sa schladí, pričom skondenzuje kvapalný podiel. V produkte sa získa kyselina propiónová vo výťažku 20,7 % hmotnostných, γ -butyrolaktónu 22,9 % hmotnostných, kyselina jantárová 41,6 % hmotnostných. Z reakčného produktu sa destilačne vyzisťuje kyselina propiónová a γ -butyrolaktón. V destilačnom zvyšku sa získa kyselina jantárová.

Príklad 2

Použijú sa podmienky ako v príklade 1

s tým rozdielom, že sa pracuje pri teplote 240 °C a molárnom pomere vodík : maleínanhydridu 15:1. Získa sa výťažok kyseliny propiónovej 24,3 %, γ -butyrolaktónu 32,3 % a kyseliny jantárovej 26,1 %. Reakčný produkt ešte obsahoval malé množstvo n-butanolu, n-propanolu, kyseliny maslovej a vody.

Príklad 3

Pracuje sa obdobným postupom ako je popísané v príklade 1. Teplota 260 °C, molárny pomer vodík : maleínanhydridu 20:1. Kyselina propiónová sa získa vo výťažku 26,0 percent, γ -butyrolaktón 42,8 %, kyselina jantárová 14,1 %.

Príklad 4

Pracuje sa na obdobnom zariadení ako je popísané v príklade 1. Ako katalyzátor sa použije NiO/SiO₂ a hydrogenuje sa maleínanhydrid rozpustený v γ -butyrolaktóne (50 % rozbor). Pri teplote 280 °C a zaťažení katalyzátora $1 \text{ mól} \cdot 1_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ sa získa produkt s obsahom 11 % kyseliny propiónovej, 65 % γ -butyrolaktónu a 12 % kyseliny jantárovej.

Príklad 5

Do trubkového prietochného reaktora naplneného katalyzátorom Cu—Zn—Cr typu, ktorý sa aktivuje v prúde vodíka pri 100 až 280 °C po dobu 7 hodín, sa nasťrekuje monobutylester kyseliny maleínovej rýchlosťou $0,9 \text{ mól} \cdot 1_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pri teplote reaktora 300 °C. Reakčný produkt sa kondenzuje a analyzuje. Obsahuje 17,3 % kyseliny propiónovej, 38,6 % γ -butyrolaktónu a 14,6 % kyseliny jantárovej. Z reakčného produktu sa vyzisťuje kyselina jantárová o obsahu čistej látky 93,5 % hmotnostných.

Príklad 6

Postupuje sa podľa príkladu 1 s tým, že sa použije Raney meď ako katalyzátor. Do reaktora sa nasťrekuje maleínanhydrid rozpustený v γ -butyrolaktóne (60 % rozbor). Pri teplote na katalyzátore 255 °C sa získa reakčná zmes o obsahu 14,8 % kyseliny propiónovej, 43,8 % γ -butyrolaktónu a 22,5 % kyseliny jantárovej.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby kyseliny propiónovej a/alebo jantárovej z kyseliny maleínovej a/alebo jej funkčných derivátov, s výhodou z maleínanhydridu, ako východiskových surovín, vyznačujúci sa tým, že sa východiskové suroviny hydrogenujú v prúde vodíka alebo plynu obsahujúceho vodík, pri teplote 100 až 330 °C, s výhodou 180 až 280 °C, na hyd-

rogenačných katalyzátoroch, pri objemovej rýchlosti od 90 do 450 h^{-1} , pričom molárny pomer vodíka k privádzanej východiskovej surovine je od 5:1 do 50:1 a zo vzniknutého reakčného produktu sa známym spôsobom, s výhodou frakčnou destiláciou, oddeľ kyselina propiónová a/alebo jantárová.