



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104803**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de katalytische omzetting van isoboterzuur of een functioneel equivalent tot het overeenkomstige alfa, beta-ethenisch onverzadigde derivaat.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07B 3/00, C07C 57/04, C07C 51/377, C07C 69/54, C07C 67/317, B01J 27/18.
- ⑦1 Aanvrager: Ashland Oil, Inc. te Ashland, Kentucky, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8104803.
- ②2 Ingediend 23 oktober 1981.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 mei 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de katalytische omzetting van isoboterzuur of een functioneel equivalent tot het overeenkomstige α , β - ethenisch onverzadigde derivaat.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de omzetting van isoboterzuur tot methacrylzuur, met inbegrip van een soortgelijke omzetting van functionele equivalenten van isoboterzuur.

- 5 Er is een aanzienlijke stand der techniek, die gericht is op de oxydehydrogenering van de lagere verzadigde monocarbonzuren voor de bereiding van de overeenkomstige α , β - ethenisch onverzadigde zuren. Het oorspronkelijke werk, dat op dit gebied werd vermeld, was dat van de thermische uitvoering van de aangegeven oxydehydrogenering door de
10 dampfasereactie van het zuursubstraat met jood en zuurstof. Deze benadering heeft niet veel aandacht getrokken als een potentieel uitvoerbare weg voor commerciële uitvoering van de betreffende reactie. Dit is begrijpelijk, aangezien jood duur is, uiterst corrosieve eigenschappen laat zien en aanzienlijke problemen opwerpt bij het tot
15 stand brengen van volledige terugwinning van de vergelijkenderwijze grote hoeveelheden daarvan, die bij de werkwijze vereist zijn.

- Zoals het daarop volgende beeld van de stand der techniek ruimschoots laat uitkomen, is de heterogene katalytische werkwijze voor het uitvoeren van de oxydehydrogeneringsreactie veel aantrekkelijker
20 beschouwd vanuit het standpunt van potentieel technische toepasbaarheid. In hoofdzaak zijn de meer recente relevante activiteiten van de stand der techniek gericht op het gebruik van twee typen katalysatorpreparaten voor dit doel. Eén type omvat in het algemeen de heteropolyzuren, waarvan een gebruikelijke vertegenwoordiger 12-
25 molybdofosfaat is, dat eventueel vanadium en/of wolfraam elementen bevat in een dergelijke structuuropstelling. Het andere type katalysator omvat deze systemen met in het algemeen een gecalcineerde ijzerfosfaatmatrix.

- IJzerfosfaat, onderworpen aan calcineren, bestaat uit een veel-
30 voud kristallijne fasen of variëteiten. Terwijl verondersteld wordt, dat het oxydatie/reductiekoppel, betrokken bij de onderhavige reactie, is toe te schrijven aan het ijzerfosfaat, is niet geïdentificeerd, welke soort of welke soorten katalytisch actief zijn. Er is echter bewijs, dat de aanwezigheid van een bijkomende metaalcomponent in
35 het preparaat dienst doet om de vorming van de katalytisch actieve soorten te vergemakkelijken. In het Amerikaanse octrooischrift

8104803

3.948.959 wordt met name geleerd, dat een alkalimetaal of aardalkali-metaal als de bijkomende metaalcomponent voor dit doel effectief is. De onderhavige uitvinding stelt dientengevolge een nadere uitwerking voor van dit bijzondere aspect van de huidige stand der techniek.

5 Volgens de onderhavige uitvinding wordt een katalytische werkwijze verschaft voor de uitvoering van de oxydatieve dehydrogenering van isoboterzuur of een ester, zoals methyllisobutyraat of een functioneel equivalent daarvan onder vorming van het overeenkomstige α , β - ethenisch onderzadigde derivaat. De werkwijze van de onderhavige uitvinding omvat het in contact brengen van een heterogene katalysator bij een temperatuur van 300-500°C met een gelijktijdige toevoer van het substraat en verdund zuurstofgas, met het kenmerk, dat de katalysator gecalcineerd ijzerfosfaat is, dat het bijkomende metaal zilver, lantaan, kobalt of telluur bevat als modificeermiddel
10 of mengcomponent. In het ruimste aspect van de uitvinding wordt de beoogde katalysator gedefinieerd door de empirische formule $\text{FeP}_{1-2}\text{M}_{0,01-1}\text{O}_x$ waarin x het aantal zuurstofatomen voorstelt gebonden aan de andere metalen in hun respectievelijke oxydatietoestanden in de katalysator.

20 Beschrijving van de voorkeursuitvoeringsvormen.

Er zijn een aantal technieken toepasbaar voor de bereiding van de katalysator, die geschikt is voor de praktijk van de onderhavige uitvinding. Hiervan houden de meer gemakkelijke werkwijzen de bereiding in van de integrale samenstelling voorafgaande aan de calciner-
25 ring. Dit kan gemakkelijk bewerkstelligd worden door toepassing van de zogenaamde suspensiemethode of de precipitatiemethode. Bij de laatstgenoemde methode wordt een waterige oplossing van zouten van de beoogde metalen en fosforzuur eerst bereid en daarna geneutraliseerd met een geschikte base teneinde de gemenge metaalfosfaten neer
30 te slaan. Het neerslag wordt desgewenst zorgvuldig gewassen voor de verwijdering van alle sporen in water oplosbare bestanddelen en wordt daarna voorafgaande aan de calcinerings gedroogd. In het andere geval kan men ammoniumfosfaat aan de oplossing van metaalzouten toevoegen teneinde direct de metaalfosfaten neer te slaan. Zoals aangegeven kan
35 elk in water oplosbaar zout van ijzer of zilver gebruikt worden. Vanwege echter de oplosbaarheidseigenschappen van de nitraatzouten verdienen onder andere redenen dergelijke zouten de voorkeur.

De zogenaamde suspensiemethode is nog gemakkelijker uit te voeren en is om deze reden de werkwijze, die hier de voorkeur verdient.
40 Volgens deze werkwijze wordt de waterige oplossing van de ijzer- en

8104803

zilverzouten tesamen met het fosforzuur verkregen zoals hiervoor vermeld. Echter wordt geen precipitatie bewerkstelligd wanneer de oplossing onderworpen wordt aan verwarming onder roeren om water te verwijderen. De verwarming wordt voortgezet tot de massa niet langer
5 kan worden geroerd. Het residu wordt vervolgens fijngemaakt en opnieuw bij een middelmatig verhoogde temperatuur in de ordegrootte van ongeveer 120°C verhit tot volledig gedroogd is. Daarna wordt het gedroogde preparaat gesorteerd en gecalcineerd. Geschikte calcinerings-temperaturen variëren in ruime zin van $400 - 550^{\circ}\text{C}$. Geschikte calcineringsperiodes variëren van 2 - 16 uren.

Op de wijze van elk van deze technieken kan een op een drager aangebrachte katalysator bereid worden. Bijvoorbeeld kunnen volgens de suspensiemethode colloïdaal siliciumoxide of één of andere vorm daarvan, alsmede andere dragers zoals aluminiumoxide, kwarts, titaandioxide, enz., voorafgaande aan de verwijdering van het watergehalte
15 worden toegevoegd. Op soortgelijke wijze kan volgens de andere beschreven methode de precipitatie van de metaalfosfaten worden uitgevoerd bij de aanwezigheid van gesuspenderde deeltjes van de beoogde drager.

20 De katalysatorpreparaten van de onderhavige uitvinding kunnen in een gefluidiseerde, geroerde tankreactor of een reactor van het vastbed type worden toegepast. Vanwege het gemak, dat samenhangt met het gebruik van een reactor met vastbed bij een uitvoering op kleine schaal zal een dergelijke reactor als voorbeeld hier worden gebruikt.
25 Bij de voorkeursuitvoeringsvorm bevat de toevoer aan de reactor een vooraf verhit gasvormig mengsel van het substraat, moleculaire zuurstof, stoom en inert verdunningsgas. Een voorverhittingstemperatuur in het traject van ongeveer $300-350^{\circ}\text{C}$ wordt gewoonlijk in acht genomen. Een ruim traject van toepasbare reactietemperaturen ligt van $300 -$
30 500°C , maar meer in het algemeen verschaft een temperatuur van $375 - 425^{\circ}\text{C}$ een optimale verwerking.

De molverhouding moleculaire zuurstof tot substraat is van 0,5 - 1,5 en meer bij voorkeur van 0,6 tot 0,75 in het geval, dat het substraat isoboterzuur als zodanig is. Terwijl stoom niet noodzakelijk
35 is voor het uitvoeren van de reactie is de aanwezigheid daarvan in de toevoer bijzonder gewenst aangezien het fungeert als een warmteval en in een dergelijke hoedanigheid dienst doet om verbranding van het substraat tot een minimum terug te brengen. Een geschikte molverhouding water tot substraat in de toevoer is van ongeveer 8-20.
40 Een optimale verhouding is meer in de ordegrootte van 12 tot 15.

Een andere belangrijke parameter ligt in de concentratie van het substraat in de toevoer. Uitgedrukt als molprocenten varieert de concentratie van de beoogde substraten in ruime zin van 0,1-20. Zoals gebruikelijk bij reacties van dit type is de opbrengst van het gewenste produkt een omgekeerde functie van de concentratie. Vanuit het oogpunt van bereiken van een redelijke verwerking gecombineerd met een aanvaardbare opbrengst, is de concentratie van het substraat in de toevoer ongeveer 3-6 molprocent. De concentratie wordt geregeld door de hoeveelheid inert gas aanwezig in de toevoerstroom. Het verdunningsgas, dat de voorkeur verdient, is stikstof, hoewel andere gassen zoals koolstofdioxide, helium, argon en dergelijke geschikt zijn. Vanzelfsprekend stelt, wanneer de gewenste concentratie van het substraat dit toelaat, lucht een geschikt verdunnend oxydatiemiddel voor.

Een andere belangrijke parameter is de contacttijd. De contacttijd of reactietijd wordt gedefinieerd als het katalysatorvolume gedeeld door het volume gastoevoer per seconde bij de reactietemperatuur. Het katalysatorvolume is de volumegrootte, die door de katalysator in de reactor wordt ingenomen. De uitdrukking katalysator in deze zin omvat niet alleen het gemodificeerde ijzerfosfaat zelf, maar ook de drager indien aanwezig. Dienovereenkomstig variëren geschikte reactietijden van 0,05-3,0 seconden en meer in het algemeen in de orde grootte van 0,1-1,0 seconde. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd bij atmosferische druk, hoewel een hogere druk tot ongeveer 1000 kPa toepasbaar is.

Voorbeeld I.

Het doel van dit voorbeeld is de hiervoor beschreven suspensiemethode voor de bereiding van een op een drager aangebrachte katalysator, geschikt voor de uitvoering van de onderhavige uitvinding, toe te lichten. IJzernitraatnonahydraat in een hoeveelheid van 103,21 g werd tesamen met 7,47 g zilvernitraat opgelost in 200 ml gedestilleerd water. Geconcentreerd fosforzuur in een hoeveelheid van 35,8 g werd tesamen met 30,0 cm³ silicagel, dat 20% SiO₂ bevat, toegevoegd aan de oplossing van de metaalzouten. De oplossing werd vervolgens bij 85°C geroerd tot het grootste deel van het water verdampt is. De verkregen pasta werd verder bij 120°C gedroogd tot de pasta in een toestand was om kleingemaakt te worden, waarna het drogen werd voortgezet gedurende 12 uren bij 150°C. Het gedroogde mengsel werd 16 uren bij 450°C en nog eens 2 uren bij 520°C gecalcineerd. De empirische formule van de gecalcineerde gemengde fosfaten van ijzer en zilver is

8104803

als volgt: $\text{FeP}_{1,44}\text{Ag}_{0,176}\text{O}_x$.

Voorbeeld II.

Op soortgelijke wijze als in voorbeeld I werd een op een drager aangebrachte katalysator bereid, waarbij 30% van het katalysator-systeem bestond uit siliciumoxide en titaandioxide als de drager. Het siliciumdioxide en het titaandioxide waren aanwezig in een verhouding van 1 tot 2. De empirische formule van de gemengde fosfaten van ijzer en zilver is als volgt: $\text{FeP}_{1,45}\text{Ag}_{0,2}\text{O}_x$.

Voorbeeld III.

Een ander katalysatorsysteem werd bereid zoals in Voorbeeld I, waarbij geen drager werd toegepast. De empirische formule van de verkregen gemengde fosfaten van ijzer en zilver is: $\text{FeP}_{1,44}\text{Ag}_{0,16}\text{O}_x$.

Voorbeeld IV.

Het doel van dit voorbeeld is de hiervoor beschreven suspensiemethode voor de bereiding van een op een drager met lantaan gedoopte ijzerfosfaatkatalysator, geschikt voor de uitvoering van de onderhavige uitvinding, toe te lichten.

IJzernitratnonahydraat in een hoeveelheid van 404,0 g werd tezamen met 86,2 g lantaannitrat $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 140 g 85% fosforzuur in 400 ml gedestilleerd water opgelost. De oplossing van metaalzouten en zuur werd gemengd met 100 ml LUDOX 40 HS en de roerbehandeling werd bij 85°C voortgezet tot de grootste hoeveelheid van het water was verdampt. De verkregen pasta werd verder bij 120°C gedroogd tot de toestand verkregen was, waarbij gesorteerd werd, waarna het drogen 6 uren werd voortgezet. De gedroogde deeltjes werden vervolgens 6 uren bij 450°C gecalcineerd. De empirische formule van het gecalcineerde preparaat is: $\text{FeP}_{1,44}\text{La}_{0,2}\text{O}_x/20\% \text{SiO}_2$.

Voorbeeld V.

Op een soortgelijke wijze zoals beschreven in Voorbeeld I werd een met kobalt gedoopt ijzerfosfaatkatalysatorpreparaat bereid. De empirische formule van de verkregen preparaten is:

$\text{FeP}_{1,44}\text{Co}_{0,1}\text{O}_x/3,5\% \text{SiO}_2$.

Voorbeeld VI.

IJzernitratnonahydraat in een hoeveelheid van 404,4 g werd tezamen met 8,02 g telluriumdioxide en 127,16 g 85% fosforzuur in 400 ml gedestilleerd water opgelost. Honderd ml silicagel, die 40% SiO_2 bevatten, werden aan de verkregen oplossing toegevoegd. Vervolgens werd de oplossing bij 85°C geroerd tot het grootste deel van het water was verdampt. De verkregen pasta werd verder bij 120°C

gedroogd, tot een toestand verkregen werd waarbij fijngemaakt kon worden, waarna de droging nog 12 uren werd voortgezet. Het gedroogde mengsel werd 6 uren bij 450°C gecalcineerd. De empirische formule van het gecalcineerde preparaat is: $\text{FeP}_{1,3}\text{Te}_{0,05}\text{x}$.

5 Voorbeeld VII.

Dit voorbeeld licht het gebruik van de katalysatorpreparaten van de voorafgaande voorbeelden toe bij de uitvoering van de oxydatieve dehydrogenering van isoboterzuur, en licht eveneens een dergelijke omzetting van methylisobutyraat toe. De reactor en de algemene wijze
10 van uitvoering van de reactie waren voor elk van de vermelde proeven dezelfde. De in acht genomen methode bestond uit het voeren van een vooraf verhit mengsel van het toepasbare substraat, zuurstof, stikstof en stoom door een roestvrijstalen buis met een uitwendige diameter van 1,27 cm (inwendige diameter 0,95 cm) en een lengte van
15 ongeveer 45 cm, die de onderzochte katalysator bevatte als een gepakt bed van 15 cm³, gehandhaafd op de reactietemperatuur die bij de in het bijzonder uitgevoerde proef werd gebruikt.

De voorverhitter bestond uit een stuk roestvrijstalen buis, soortgelijk aan de reactor, evenwel gevuld met glasparels. Eventueel
20 gedurende de reactie gevormd koolstofdioxide werd geabsorbeerd in een ascarite buis, beschermd door een calciumsulfaat-absorbeerinrichting voor eventueel niet gecondenseerd water. Het gecondenseerde organische produkt werd van het water gescheiden, verzameld en geanalyseerd volgens de inwendige standaardmethode van gaschromatografie.
25 Andere toepasselijke verwerkingsomstandigheden, die voor de afzonderlijke proeven in acht werden genomen, alsmede de identiteit van de daarin gebruikte katalysator zijn in tabel A vermeld. De verkregen resultaten uitgedrukt in selectiviteit en omzetting zijn eveneens in deze tabel gegeven. De omzetting stelt de molverhouding ver-
30 bruikt substraat ten opzichte van de hoeveelheid toegevoerd aan de reactor voor. Selectiviteit tot methacrylzuur in de proeven 1-4 stelt de molverhouding methacrylzuur voor gevonden in de afvoerstroom ten opzichte van de molverhouding IBA verbruikt bij de reactie. In proefnummer 5 bestond het omgezette produkt uit methacrylzuur (MAA)
35 en methylmethacrylaat (MMA) zoals dienovereenkomstig geïdentificeerd.

TABEL A

TOEVOER AAN REACTOR

Proef No.	Substraat	Katalysator	Temp. (°C)	Reactie Tijd (Sec.)	O ₂ /Substraat (Mol Verhouding)	Substraat Conc. (Mol %)	Substraat Toevoer (g/h·RT)	Water Toevoer (g/h·RT)	Totale Gas Toevoer (l/h)	Omzetting (%)	Selectiviteit (%)
1	Isoboterzuur	Vb. II	420	0,54	0,5	5	8,4	20	41,473	80	60
2	id.	Vb. II	410	0,56	0,68	5	8,4	20	41,593	90	70
3	id.	Vb. III	425	0,53	0,5	5	8,4	20	41,473	74	74
4	id.	Vb. I	385	0,56	0,73	3,2	4,8	8,8	41,253	96	66
5	Methyl Isobutyraat	Vb. III	425	0,99	1,0	4,3	4,5	-	21,400	48	56(MMA)-7(MAA)
6	Isoboterzuur	Vb. IV*	406	0,23	0,66	4,4	8,5	27,0	53,4	91,5	63,9
7	id.	Vb. IV	380	0,22	0,65	4,1	9,36	31,9	55,4	87,3	69,6
8	id.	Vb. V**	410	0,56	0,50	5,0	8,8	20,0	41,5	74,0	62,0
9	id.	Vb. V	410	0,56	0,68	5,0	8,8	20,0	41,6	99,0	53,0
10	Isoboterzuur	Vb. VI	390	0,29	0,68	5,5	11,0	20	41,9	87,5	68,2
11	id.	Vb. VI	395	0,29	0,70	5,5	11,0	20	41,8	86,4	69,7
12	id.	Vb. VI	400	0,26	0,70	5,0	11,0	20	42,5	77,1	70,5

* 15 cm³ gepakt bed (50% op drager aangebrachte katalysator) - 50% kwarts** 15 cm³ gepakt bed van aangegeven katalysator

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de katalytische omzetting van isoboterzuur, of een functioneel equivalent, tot het overeenkomstige α , β -ethenisch onverzadigde derivaat via de oxydehydrogeneringsreactie, waarbij een ijzerfosfaatkatalysator in aanraking wordt gebracht met een gasvormige toevoerstroam, die het zuursubstraat of een functioneel equivalent daarvan en zuurstof bij een temperatuur tussen ongeveer 300°C en 500°C bevat, met het kenmerk, dat men de oxydehydrogeneringsreactie uitvoert bij aanwezigheid van een gemodificeerde ijzerfosfaatkatalysator met de empirische formule $\text{FeP}_{1-2}^{\text{M}}\text{O}_{0,01-1}^{\text{x}}$, waarin M kobalt, lantaan, tellurium of zilver voorstelt en x het aantal zuurstofatomen voorstelt gebonden aan de andere elementen in hun respectievelijke oxydatietoestanden in de katalysator.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als substraat isoboterzuur toepast.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als substraat methyilisobutyraat toepast.

4. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast waarin M zilver voorstelt.

5. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast met de formule $\text{FeP}_{1,4}^{\text{Ag}}\text{O}_{0,14-0,18}^{\text{x}}$.

6. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast met de formule $\text{FeP}_{1,4}^{\text{Ag}}\text{O}_{0,16}^{\text{x}}$.

7. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast waarin M kobalt voorstelt.

8. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast met de formule $\text{FeP}_{1,4}^{\text{Co}}\text{O}_{0,1}^{\text{x}}$.

9. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast waarin M lantaan voorstelt.

10. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast met de formule $\text{FeP}_{1,4}^{\text{La}}\text{O}_{0,2}^{\text{x}}$.

11. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast waarin M telluur voorstelt.

12. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het ken-

8104803

m e r k , dat men een katalysator toepast met de formule
 $\text{FeP}_{1,3}\text{Te}_{0,05}^{\text{O}}\text{x}$.
