

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

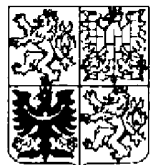
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1212-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **01. 02. 94**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.02.93**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **93/4302991**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 57/055
B 01 J 23/88

(71) Přihlášovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Tenten Andreas Dr., Neustadt, DE;
Weidlich Peter Dr., Mannheim, DE;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby kyseliny akrylové

(57) Anotace:

Způsob výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi spočívá v tom, že se akrolein oxiduje v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího jako základní složky oxidy molybdenu, vanadu, wolframu, mědi a niklu v molárních poměrech Mo:V = 12:1 až 2:1, Mo:W = 60:1 až 3:1, Mo:Cu = 24:1 až 2:1 a Cu:Ni = 2:1 až 1:3.

CZ 1212-99 A3

Způsob výroby kyseliny akrylové

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi.

Dosavadní stav techniky

Výroba kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi je dlouhodobě obecně známa. Je také známo, že výsledky této výroby jsou především závislé na použitém katalyzátoru.

EP-A 427 508, DE-A 29 09 671, DE-C 31 51 805 a DE-AS 26 26 887 zveřejňují údaje o hmotách tvořených oxidy několika kovů, které vedle jiných oxidů prvků také jako základní složky obsahují prvky molybden, vanad, wolfram a měď v oxidované formě. Mimo jiné se například uvádějí takové hmoty tvořené oxidy několika kovů, ve kterých je molární poměr prvků Mo:V, Mo:W a Mo:Cu v oblasti používané v tomto vynálezu. Tyto hmoty tvořené oxidy několika kovů jsou doporučeny mimo jiné jako katalyzátory pro katalytickou oxidaci akroleinu v plynné fázi na kyselinu akrylovou.

S přihlédnutím k tomuto účelu použití není však možné tyto hmoty tvořené oxidy několika kovů pokládat za zcela uspokojující, s ohledem na aktivitu a selektivitu tvorby kyseliny akrylové. Kromě toho mají tyto hmoty tvořené oxidy několika kovů při použití význačně odlišné chování při svém záběhu. To znamená, že při použití čerstvě vyrobených hmot tvořených oxidy několika kovů vzrůstá selektivita (při předem dané konverzi) pro vznik kyseliny akrylové teprve s přibývajícím dobou provozu na její konečnou hodnotu.

EP-A 235 760 uvádí jako katalyzátory pro katalytickou oxidaci akrolienu v plynné fázi na kyselinu akrylovou vhodné hmoty tvořené oxidy několika kovů, které vedle prvků molybdenu, vanadu, wolframu a mědi jako další základní složku obsahují nikl v oxidované formě. Nedostatkem těchto hmot tvořených oxidy několika kovů je však to, že v nich molární poměr prvku mědi k prvku niklu je pod 1:3, což je příčinou proč také tyto hmoty tvořené oxidy několika kovů nemohou zcela uspokojit, s ohledem na své použití ke katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi na kyselinu akrylovou.

US patentový spis číslo 4 289 654 popisuje hmoty, které obsahují toliko čtyři prvky a případně také nikl, avšak místo niklu mohou se stejným výsledkem obsahovat také osm jiných prvků. Žádný z příkladů provedení v tomto US patentovém spise obsah niklu nedokládá. Nejlepší provedení vynálezu je bez pochyby obsaženo v příkladech 5 a 6, avšak tyto příklady dokládají způsob výroby kyseliny akrylové z akroleinu za použití katalyzátoru obsahujícího toliko molybden, vanad, wolfram a měď. Je trvalá snaha zvýšit selektivitu i aktivitu reakce použitím katalyzátorů se zlepšenými vlastnostmi.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi, který spočívá v tom, že se akrolein oxiduje v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího jako základní složky oxidy molybdenu, vanadu, wolframu, mědi a niklu v molárních poměrech

Mo:V = 12:1 až 2:1,

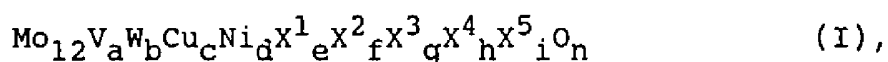
Mo:W = 60:1 až 3:1,

Mo:Cu = 24:1 až 2:1 a

Cu:Ni = 2:1 až 1:3.

Výhodný je způsob výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi, který spočívá v tom, že se akrolein oxiduje v přítomnosti katalyzátoru, kde molární poměr elementární mědi k elementárnímu niklu je od 2:1 do 1:2, zvláště výhodně 2:1.

Obzvláště výhodný způsob výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi spočívá v oxidaci akroleinu v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího jako základní složky oxidy molybdenu, vanadu, wolframu, mědi a niklu v poměrech odpovídajících sumárnímu vzorci I



ve kterém

x^1 znamená jeden nebo větší počet alkalických kovů,

x^2 znamená jeden nebo větší počet kovů alkalických zemin,

x^3 znamená chrom, mangan, cer a/nebo niob,

x^4 znamená antimon a/nebo bismut,

x^5 znamená křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,

a představuje číslo 1 až 6,

b představuje číslo 0,2 až 4,

c představuje číslo 0,5 až 6 a

d představuje číslo 0,2 až 6,

příčemž poměr c:d činí od 5:1 až do 1:3,

- e představuje číslo 0 až 2,
- f představuje číslo 0 až 3,
- g představuje číslo 0 až 5,
- h představuje číslo 0 až 40,
- i představuje číslo 0 až 40 a
- n představuje číslo, které je stanoveno mocenstvím a četností prvků odlišných od kyslíku v sumárním vzorci I.

Z těchto hmot jsou pro způsob výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi obzvláště výhodné takové hmoty, ve kterých stechiometrické koeficienty e, f, g a h jsou rovny nule.

Výroba hmot používaných jako katalyzátory pro způsob výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi se provádí o sobě známým způsobem, jak je popsáno například ~~v českém patentu č. ... (PV 213-94).~~

zveřejněné přihlášce vynálezu

V krátkosti uvedeno, výroba hmot se provádí o sobě známým způsobem zpravidla tak, že se z vhodných výchozích sloučenin, které obsahují jako složky prvky tvořící katalyzátor, vyrobí jak nejvíce je možné dokonalá suchá směs a ta se kalcinuje za teplot od 200 do 500 °C, s výhodou od 300 do 400 °C. U použitých výchozích sloučenin^{se} buď jedná již o oxidy nebo o takové sloučeniny, které je možné převést na oxidy zahřátím, popřípadě v přítomnosti kyslíku.

Dokonale smíchané směsi výchozích sloučenin se mohou vysušit nebo předkládat ve vlhké formě. S výhodou se však

důkladné promísení provádí ve vlhké formě. Obvykle se výchozí sloučeniny přitom navzájem smíchají ve formě vodného roztoku nebo suspenze. Nakonec se vodná hmota vysuší a po vysušení kalcinuje.

Sušicí proces se s výhodou provádí bezprostředně v souvislosti s přípravou vodné směsi a rozstříkovacím sušením. Přitom vznikající prášek se může bezprostředně potom formovat lisováním. Tento prášek se však často přitom ukazuje pro bezprostřední další zpracování jako látka sestávající z příliš jemných částic, a proto se za přídavku vody účelně nejprve hněte.

Vznikající hnětená hmota se nakonec formuje buď na požadované geometrické rozměry katalyzátoru, vysuší a poté podrobí kalcinaci (což vede k tak zvanému plnému katalyzátoru) nebo se neformovaná hmota kalcinuje a poté se rozemele na prášek tvořený jemnými částicemi, který se obvykle za přídavku vhodného množství vody, jakož i popřípadě dalších pojivových prostředků upravuje jako vlhká hmota a nanáší na inertní nosičová tělíska. Po konečném navrstvení se tělíska ještě jednou suší a tak se dostane skořepinový katalyzátor vhodný k nasazení. V podstatě se může kalcinovaný prášek také používat jako práškový katalyzátor.

V případě plných katalyzátorů činí ~~stechiometrický~~ koeficient i v obecném sumárním vzorci I s výhodou 15 až 40. V opačném případě má i s výhodou hodnotu 0, protože u oxidů prvku X^5 jde o takové prvky, které v podstatě slouží toliko ke zředění zbývajících hmoty.

Provádí-li se smíchání výchozích sloučenin ve formě vodného roztoku, tak se mohou také inertní porézní nosičová tělíska napojit tímto samotným roztokem, vysušit a nakonec kalcinovat na nosičové katalyzátory. Plné katalyzátory mají

s výhodou geometrické tvary odpovídající dutému válečku podle DE-A 31 13 179.

Katalyzátory pro oxidaci akroleinu v plynné fázi na kyselinu akrylovou jsou s výhodou ve formě skořepinových katalyzátorů. Přitom se mohou používat obvyklé nosičové materiály, jako jsou porézní nebo neporézní oxidy hlinité, oxid křemičitý, oxid thoričitý, oxid zirkoničitý, karbid křemíku nebo křemičitany, jako křemičitan hořečnatý nebo křemičitan hlinitý. Nosičové materiály mohou být pravidelně nebo nepravidelně formovány, přičemž pravidelně formovaná nosičová tělíska se zřetelně vytvořenou drsností povrchové plochy, například jako kuličky nebo duté válečky, jsou zvláště výhodné. Z nich jsou opět obzvláště výhodné kuličky. Zcela zvláště výhodné je použití v podstatě neporézních, nosičů ve tvaru kuliček s drsnou povrchovou plochou, sestávajících ze steatitu (mastku), jejichž průměr činí od 1 do 6 mm, s výhodou od 4 do 5 mm. Tloušťka vrstvy aktivní hmoty se účelně volí v oblasti od 50 do 500 μm , s výhodou v oblasti od 150 do 250 μm . Na tomto místě se musí poukázat na to, že výroba skořepinových katalyzátorů se může provádět povrstvením nosičových tělísek také před kalcinací, to znamená například s vlhkým práškem z rozprašování.

Kalcinace vysušené hmoty obsahující v důkladně ^(promíchané) směsi výchozí sloučeniny se s výhodou provádí zcela obecně ve válcové rotační peci, do které je zaváděn vzduch.

Povrstvení nosičových tělísek k výrobě skořepinových katalyzátorů se provádí zpravidla ve vhodné nádobě schopné otáčení, jako je známa například z DE-A 29 09 671 nebo z EP-A 293 859.

S výhodou se výchozí sloučeniny, způsob povrstvování, stejně jako kalcinační podmínky zvolí podle EP-A 293 859

o sobě známým způsobem tak, že výsledná aktivní hmota tvořená oxidy několika kovů má specifickou plochu povrchu od 0,50 do 150 m²/g, specifický objem porů od 0,10 do 0,90 cm³/g a takové rozdělení průměru porů, že na oblast průměru od 0,1 do <1 μm, od 1,0 do <10 μm a od 10 do 100 μm vždy připadá méně než 10 % celkového objemu porů. S výhodou se dosahuje takového rozmezí, které je v EP-A 293 859 jmenováno jako výhodné.

S hmotou tvořenou oxidy několika kovů jako katalyzátorem se dosahuje zvýšené aktivity a selektivity při způsobu katalytické oxidaci akroleinu v plynné fázi na kyselinu akrylovou. Jako akrolein se přitom s výhodou používá reakční produkt z odpovídající katalytické oxidace propenu v plynné fázi.

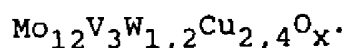
Obvykle se katalytická oxidace akroleinu v plynné fázi provádí v reaktoru ze svazku trubek nebo jako heterogenní oxidace na pevném loži. Jako oxidační činidlo se používá o sobě známým způsobem kyslík, který se účelně ředí inertním plynem. Vhodné inertní plyny jsou například dusík a/nebo vodní pára. Reakční teplota a reakční tlak jsou odborníkovi známe (srov. DE-A 41 32 263). Ukazuje, že katalyzátory tvořené oxidy několika kovů mají s ohledem na selektivitu pro výrobu kyseliny akrylové také sníženou dobu záběhu, to znamená, že pokud se provozuje reaktor se svazkem trubek naplněným hmotou tvořící katalyzátor za podmínek známých odborníkovi při použití plynného proudu obsahujícího akrolein za účelem oxidační výroby kyseliny akrylové, tak vzrůstá selektivita při výrobě kyseliny akrylové během zkrácené doby provozu na maximální hodnotu.

Příklady provedení vynálezu

a) Obecný výrobní předpis pro způsob výrobu hmot tvořených

oxidy několika kovů

Jako srovnávací příklad se vyrobí dále popsaným způsobem katalyticky aktivní hmota V1 o složení vyjádřeném sumárním vzorcem



190 g monohydrátu octanu měďnatého se rozpustí v 2700 g vody na roztok I. V 5500 g vody se za teploty 95 °C postupně rozpustí 860 g tetrahydrátu heptamolybdenanu amonného, 143 g metavanadičnanu amonného a 126 g heptahydrátu parawolf-ramanu amonného na roztok II. Nakonec se roztok I najednou zamíchá do roztoku II a vodná směs se suší rozstřikováním při výstupní teplotě 110 °C. Poté se prášek získaný rozstřikováním hněte s vodou v množství 0,15 kg vody na každý kilogram prášku. Uhnětená hmota se zahřívá ve válcové rotační peci se zaváděným vzduchem na teplotu 400 °C po dobu 3 hodin a nakonec se kalcinuje při teplotě 400 °C během 5 hodin. Kalcinovaný, katalyticky aktivní materiál se rozemele na částice o průměru od 0,1 do 50 μm.

Zcela odpovídajícím způsobem se vyrobí prášek tvořený oxidy několika kovů o tomto složení (nikl se vnáší jako tetrahydrát octanu nikelnatého):

$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,6}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_x$	(B1)
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{1,6}\text{O}_x$	(B2)
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Ni}_{2,4}\text{O}_x$	(V2)
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,0}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_x$	(B3)
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_x$	(B4)
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,6}\text{O}_x$	(V3)
$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{2,0}\text{O}_x$	(V4)

b) Způsob výroby katalyzátorů

Práškovou aktivní hmotou získanou pod a) se povrství v míchaném otáčivém bubnu neporézní kuličky ze steatitu s drsnou plochou povrchu, o průměru od 4 do 5 mm, v množství 50 g prášku na každých 200 g steatitových kuliček, při současném přidání 18 g vody. Vše se nakonec vysuší za teploty 110 °C horkým vzduchem.

c) Způsob oxidace akroleinu v plynné fázi

Reakční trubice (V2A, síla trubice 2 mm) o volném průměru 25 mm se naplní vždy 1 litrem směsi, sestávající ze skořepinového katalyzátoru získaného pod b) a inertního materiálu ředícího tento katalyzátor, a zahřívá na solné lázni. Poté se zavádí 2300 Nl/h plynné směsi o složení 5 % objemových akroleinu, 7 % objemových kyslíku, 10 % objemových vodní páry, přičemž zbytek tvoří dusík.

Teplota solné lázně se ve všech případech upraví tak, že při jednom průchodu se dosáhne konverze akroleinu přibližně 99 % molárních. S ohledem na tuto hodnotu jako funkci použitého skořepinového katalyzátoru po třítýdenní provozní době se dosahuje potřebných teplot solné lázně (měřítko pro aktivitu, menší teploty solné lázně ukazují na zvýšené aktivity), stejně jako výsledných selektivit (vztaheno na vzniklou kyselinu akrylovou) uvedených v tabulce. Tato tabulka obsahuje rovněž doby záběhu stanovené s ohledem na selektivitu vzniku kyseliny akrylové.

Tabulka

Katalyzátor	Konverze akroleinu (% mol.)	Teplota solné lázně (°C)	Selektivita (% mol.)	Doba záběhu (den)
V1.	99,1	275	95,0	10
B1	99,0	264	96,2	2
B2	98,9	265	95,8	3
V2	98,2	283	94,3	3
B3	99,1	267	95,7	3
B4	98,9	265	95,6	4
V3	99,0	267	95,3	8
V4	98,5	279	94,5	3

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se akrolein oxiduje v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího jako základní složky oxidy molybdenu, vanadu, wolframu, mědi a niklu v molárních poměrech

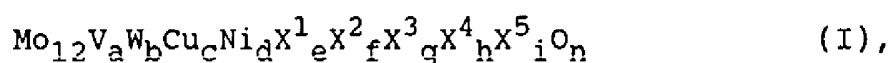
Mo:V = 12:1 až 2:1,

Mo:W = 60:1 až 3:1,

Mo:Cu = 24:1 až 2:1 a

Cu:Ni = 2:1 až 1:3.

2. Způsob výroby kyseliny akrylové podle nároku 1, ~~katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi~~, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se akrolein oxiduje v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího jako základní složky oxidy molybdenu, vanadu, wolframu, mědi a niklu v poměrech odpovídajících sumárnímu vzorci I



ve kterém

X^1 znamená jeden nebo větší počet alkalických kovů,

X^2 znamená jeden nebo větší počet kovů alkalických zemin,

X^3 znamená chrom, mangan, cer a/nebo niob,

X^4 znamená antimon a/nebo bismut,

X^5 znamená křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,

- a představuje číslo 1 až 6,
- b představuje číslo 0,2 až 4,
- c představuje číslo 0,5 až 6 a
- d představuje číslo 0,2 až 6,
přičemž poměr c:d činí od 5:1 až do 1:3,
- e představuje číslo 0 až 2,
- f představuje číslo 0 až 3,
- g představuje číslo 0 až 5,
- h představuje číslo 0 až 40,
- i představuje číslo 0 až 40 a
- n představuje číslo, které je stanoveno mocenstvím
a četností prvků odlišných od kyslíku v sumárním
vzorci I.