



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200230

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 14 10 77
(21) (PV. 7696-78)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 19 10 76 (733738)
Spojené státy americké

(51) Int. Cl.³
C 07 C 57/04
B 01 J 23/16

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 15 06 83

(72) Autor vynálezu WHITE JAMES FERGUSON, AKRON, SHAW WILFRID GARSIDE, LYNDHURST
a APPLEQUIST MICHAEL DUANE, MAYFIELD HEIGHTS (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND (Sp. st. a.)

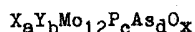
(54) Způsob přípravy akrylové nebo metakrylové kyseliny

Vynález se týká způsobu přípravy kyseliny akrylové nebo metakrylové oxidací akroleinu nebo metakroleinu molekulárním kyslíkem.

Pro oxidaci akroleinu nebo metakroleinu na akrylovou nebo metakrylovou kyselinu jsou známy četné účinné katalyzátory. Avšak výtěžky, získané za použití katalyzátorů pro přípravu metakrylové kyseliny, jsou nízké. Patentový spis NSR č. 2 048 620 chrání katalyzátory obsahující kysličníky molybdenu, fosforu a arzenu používané při oxidaci metakroleinu a akroleinu na metakrylovou a akrylovou kyselinu. Americký patentový spis č. 3 761 516 chrání katalyzátory obsahující kysličníky molybdenu, arzenu a fosforu na nosiči, zvláště na kysličníku hlinitém, mající vnější makropóry a povrch ne větší než 2 m²/g.

Vynález je výsledkem výzkumu účinnějších a žádanějších katalyzátorů pro výrobu akrylové a metakrylové kyseliny. Neočekávaně vyšších výtěžků a selektivity se zřetelem na akrylovou a metakrylovou kyselinu se dosahuje při oxidaci v parní fázi akroleinu nebo metakroleinu molekulárním kyslíkem v přítomnosti nových a užitečných katalyzátorů podle vynálezu.

Vynález se tedy týká způsobu přípravy akrylové nebo metakrylové kyseliny oxidací akroleinu nebo metakroleinu molekulárním kyslíkem ve fázi par při reakční teplotě 200 až 500 °C v přítomnosti kysličníkového katalyzátoru a popřípadě na inertním nosiči a popřípadě v přítomnosti páry, který je vyznačen tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I



(I),

kde znamená

X alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující stříbro, rhodium, ruthenium a zlato,
Y alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující kadmium, thalium, palladium, hliník, germanium, měď, platinu, nikl, kov alkalické zeminy, chlór a amonium,

a 0,001 až 10,

b 0 až 10,

c 0,01 až 5,

d 0,01 až 5,

x počet atomů kyslíku potřebný k nasycení valencí ostatních přítomných prvků, popřípadě ve formě souvislého povlaku na inertním nosiči, který má velikost částic alespoň 20 mikrometrů, přičemž aktivní katalyzátor obecného vzorce I je na nosiči obsažen v množství 10 až 100 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost nosiče.

Výhodné katalyzátory podle vynálezu poskytují překvapivě zlepšené výtěžky kyseliny akrylové nebo metakrylové z akroleinu nebo metakroleinu při účinném, snadném a ekonomickém způsobu při poměrně nízké teplotě. Exotermní charakter reakce je nízký, takže lze reakci snadno řídit.

Nejdůležitějším hlediskem při způsobu podle vynálezu je použitý katalyzátor. Jako katalyzátoru se může použít jakéhokoli katalyzátoru charakterizovaného obecným vzorcem I. Katalyzátory se mohou připravovat četnými způsoby známými ze stavu techniky, jako společným srážením rozpustných solí a kalcinací výsledného produktu. Katalyzátory podle vynálezu mají ve svém složení výhodné poměry.

Obzvláště výhodnými jsou katalyzátory obecného vzorce I, kde znamená a 0,001 až 3, nebo kde znamená b 0,001 až 3 nebo nulu. Dále jsou výhodnými katalyzátory, při jejichž přípravě se složka, označovaná symbolem X, vnáší do katalyzátoru odděleně. Toho se dosahuje pohodlně vnášením X nezávisle na ostatních prvcích. Výhodnými jsou také katalyzátory obecného vzorce I, kde znamená Y alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující kadmium, thalium, měď, amonium a chlór.

Při přípravě katalyzátoru se různé prvky, tvořící katalyzátor, kombinují a konečný produkt se pro získání katalyzátoru kalcinuje. Pracovníci z oboru znají četné způsoby pro kombinování prvků tvořících katalyzátor a pro kalcinaci výsledného produktu. Při způsobu podle vynálezu není rozhodující, jakého způsobu se pro přípravu katalyzátoru použije.

Některé způsoby jsou však přece jen pro způsob přípravy katalyzátoru výhodné. Jeden z výhodných způsobů zahrnuje přípravu katalyzátoru ve formě vodné suspenze nebo vodného roztoku sloučenin obsahujících molybden, arzén a/nebo fosfor a přidání zbylé složky, odpaření této vodné směsi a kalcinaci výsledného katalyzátoru. Vhodné sloučeniny molybdenu, kterých je možno při přípravě katalyzátoru uvedeného obecného vzorce I podle vynálezu použít, zahrnují kysličník molybdenový, fosfomolybdenovou kyselinu, molybdenovou kyselinu, heptamolybdenan amonný a podobné sloučeniny. Vhodné sloučeniny fosforu, kterých je možno použít při přípravě katalyzátoru podle vynálezu, zahrnují orto-fosforečnou kyselinu, meta-fosforečnou kyselinu, trifosforečnou kyselinu a halogenidy nebo oxyhalogenidy fosforu. Zbylé složky katalyzátoru se mohou přidávat ve formě kysličníků, octanů, mravenčanů, síranů, dusičnanů, uhličitánů, oxyhalogenidů nebo halogenidů nebo ve formě podobných sloučenin.

Vynikajících výsledků se dosahuje refluxováním kyseliny fosforečné, sloučeniny obsahující arzén, kysličníku molybdenového nebo heptamolybdenanu amonného ve vodě po dobu půl hodiny až tří hodin, účinně se však může také použít obchodní fosfomolybdenové kyseliny; přidáním zbylých složek do vodné suspenze a varem na hustou pastu, vysušením při teplotě 110 až 120 °C na vzduchu a kalcinací vzniklého katalyzátoru.

Kalcinace katalyzátoru se běžně provádí zahříváním suchého katalyzátoru na teplotu 300 až 700 °C.

Podle vynálezu je výhodným způsob, při kterém se katalyzátor kalcinuje při teplotě 325 až 425 °C.

Reakčními složkami při způsobu podle vynálezu jsou akrolein nebo metakrolein a kyslík. Molekulární kyslík se zpravidla dodává do reakční směsi ve formě vzduchu, může se však také použít kyslíku. Normálně se na mol metakroleinu přidává 0,5 až 4 moly kyslíku.

Reakční teplota se může měnit v závislosti na použitém katalyzátoru obecného vzorce I. Normálně se způsob provádí při teplotě 200 až 500 °C, přičemž výhodnou je teplota 250 až 370 °C.

Katalyzátoru se může používat samotného nebo na nosiči. Vhodné nosiče zahrnují kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, alundum (produkt na bázi kysličníku hlinitého), karbid křemíku, fosforečnan boru, kysličník zirkoničitý a kysličník titaničitý. Katalyzátor obecného vzorce I se zpravidla používá v reaktoru s pevnou vrstvou ve formě tablet, pelet nebo v podobné formě nebo se jich používá v reaktoru s fluidní vrstvou ve formě částic menších než asi 300 mikrometrů. Jestliže se použije katalyzátor obecného vzorce I s fluidizovanou vrstvou, je katalyzátor s výhodou ve formě mikrokulových částic.

Dobou styku může být zlomek sekundy nebo až 20 sekund nebo ještě delší doba. Reakce se může provádět za tlaku atmosférického, za tlaku vyššího než je tlak atmosférický nebo za tlaku nižšího než je tlak atmosférický, s výhodou se provádí za absolutního tlaku 0,05 až 0,4 MPa.

Vynikajících výsledků se dosahuje za použití povlečených katalyzátorů sestávajících v podstatě z inertního nosičového materiálu, majícího průměr alespoň 20 mikrometrů, z vnějšího povrchu a z kontinuálního povlaku, uvedeného aktivního katalyzátoru obecného vzorce I na inertním nosiči silně přilínajícího na vnější povrch nosiče.

Zvláštní povlečený katalyzátor sestává z vnitřního nosičového materiálu, majícího vnější povrch a povlak aktivního katalytického materiálu na vnějším povrchu. Tyto katalyzátory se mohou připravovat různými způsoby.

Nosičový materiál pro katalyzátor tvoří vnitřní jádro katalyzátoru. Je jím v podstatě inertní nosič, který může mít v podstatě jakoukoliv velikost částic, dává se však přednost tvaru s průměrem větším než 20 mikrometrů. Obzvláště výhodnými jsou podle vynálezu pro provozní reaktory nosiče, které jsou kulovité a mají průměr asi 0,2 až 2 cm. Jako vhodné příklady takových inertních nosičů se uvádějí alundum (produkt na bázi kysličníku hlinitého), kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, kysličník hlinitokřemičitý, karbid křemíku, kysličník titaničitý a kysličník zirkoničitý. Z těchto nosičů jsou obzvláště výhodnými alundum, kysličník křemičitý, kysličník hlinitý a kysličník hlinitokřemičitý.

Katalyzátory mohou obsahovat v podstatě jakýkoliv podíl nosiče a katalyticky aktivního materiálu obecného vzorce I. Mezi tohoto poměru je dána toliko vzájemnou přizpůsobivostí katalyzátoru a nosiče. Výhodné katalyzátory obsahují 10 až asi 100 % hmotnostních katalyticky aktivní látky, vztaženo na hmotnost nosiče.

Pro přípravu těchto povlečených katalyzátorů je možno použít různých způsobů. Základním způsobem přípravy těchto katalyzátorů je parciální smočení nosičového materiálu kapalinou a pak uvádění nosičového materiálu do styku s práškovitým katalyticky aktivním materiálem; směs se mírně míchá až do vytvoření katalyzátoru. Mírného míchání se nejúčinněji dosahuje vnesením parciálně smočeného nosiče do otáčející se bubny nebo do otáčející se nádoby a přidáním prášku aktivního katalytického materiálu.

Při použití katalyzátorů obecného vzorce I podle vynálezu pro přípravu kyseliny akrylové nebo metakrylové se dosahuje vynikajících výsledků při pohodlném způsobu a při malém

množství vedlejších produktů. V následující příkladové části se porovnávají katalyzátory obsahující promotory podle vynálezu se základními katalyzátory, používanými při přípravě kyseliny metakrylové.

Používaný reaktor s pevnou vrstvou o obsahu 20 ml se konstruuje z trubky z nerezavějící ocele o průměru 1,3 cm. Katalyzátor se připraví způsobem, který bude popsán, vnese se do reaktoru a zahřeje se na reakční teplotu za průtoku vzduchu a katalyzátorem se vede směs metakroleinu, vzduchu, dusíku a páry v poměru 1:5,7:4,6:8,7 při zdánlivé době styku 2 až 4 sekundy. Reaktor je v provozu za reakčních podmínek po dobu 1 až 6 hodin a produkt se shromažďuje a analyzuje.

S r o v n á v a c í p ř í k l a d A

25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + 75 % alundum

Připraví se roztok obsahující 211,88 g amoniumheptamolybdatu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (1,2 molu molybdenu), 500 ml destilované vody o teplotě 60 °C a 7,94 g amoniumarzenátu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (0,05 molu arzenu) ve formě roztoku ve 25 ml destilované vody. Bílá sraženina se zahřívá po dobu asi dvou hodin na teplotu 100 °C. Do této směsi se přidá 11,53 g 85% roztoku kyseliny fosforečné (0,10 molu fosforu). Za půl hodiny se přidá 5,0 g hydrazinhydrátu. Suspenze se odpaří na hustou pastu, suší se přes noc v sušárně při teplotě 110 až 120 stupňů Celsia, mele se a prosévá se na částice menší než 80 mesh. Práškem se povléknou kuličky alunda (Norton SA 5 223) o průměru 0,317 cm tak, že se 50 g alunda parciálně smočí 1,8 g vody a přidá se v pěti rovných dílech 16,7 g aktivního katalyzátoru, připraveného shora popsaným způsobem. V průběhu každého přidávání a po každém přidání se alundum převáluje ve skleněné nádobě. Povrch alunda se rovnoměrně povlékne práškem a konečný produkt se usuší. Získá se tvrdý rovnoměrný materiál, který sestává z vnitřního jádra alundového nosiče a z kontinuálního silně přilnavého prášku na vnější straně nosiče. Materiál se pak kalcinuje po dobu jedné hodiny při teplotě 370 °C v proudě vzduchu 40 ml/min, za vytvoření aktivního katalyzátoru.

P ř í k l a d 1

25 % $\text{Ag}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + 75 % alundum

Připraví se roztok obsahující 105,9 g amoniumheptamolybdatu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0,6 molu molybdenu), 700 ml destilované vody o teplotě 60 °C a 4,0 g amoniumarzenátu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (0,025 molu arzenu) ve formě roztoku v 25 ml vody; bílá, vytvořená sraženina se zahřívá po dobu půl hodiny na teplotu 100 °C. Do této směsi se přidá 2,08 g acetátu stříbra (0,0125 molu stříbra), pak 5,8 g 85% roztoku kyseliny fosforečné (0,05 molu fosforu). Za půl hodiny se přidá 2,5 g hydrazinhydrátu. Suspenze se odpaří na hustou pastu, suší se přes noc v sušárně při teplotě 110 až 120 °C, mele se a prosévá se na částice menší než 80 mesh. Práškem se povléknou kuličky alunda o průměru 0,317 mm tak, aby obsahovaly 25 % aktivní složky. Kalcinace se provádí stejně, jako je popsáno ve srovnávacím příkladu A.

P ř í k l a d 2

25 % $\text{Au}_{0,05}\text{Cd}_{0,2}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + 75 % alundum

Katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, s tou výjimkou, že se použije 150 ml vody, 34,25 g amoniummolybdatu, 1,28 g amoniumarzenátu, 0,862 g kadmiumacetátu, 0,318 g chloridu zlatitého, 1,86 g 85% kyseliny fosforečné a 0,8 g hydrazinhydrátu.

Příklad 3

25 % $\text{Ru}_{0,2}\text{Mo}_{1,2}\text{P}_{1,0}\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + 75 % alundum

Katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, s tou výjimkou, že se použije 500 ml vody, 70,6 g amoniummolybdatu, 2,64 g amoniumarzenátu, 1,74 g rutheniumchloridu $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (0,006 molů ruthenia), 3,84 g kyseliny fosforečné a 1,6 g hydrazinhydrátu.

Příklad 4 až 6

Příprava katalyzátorů obecného vzorce 25 % $\text{X}_a\text{Y}_b\text{Mo}_{1,2}\text{P}_{1,0}\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + 75 % alundum

Připravují se různé katalyzátory podle vynálezu způsobem popsáným v příkladu 1 za použití 105,9 g amoniummolybdatu, 700 ml destilované vody o teplotě 60 °C a 4,0 g amoniumarzenátu ve formě roztoku a 25 ml vody. Složky katalyzátoru, označované jako X a/nebo Y, se přidávají bezprostředně před přidáním 5,8 g 85% kyseliny fosforečné a 2,5 g hydrazinhydrátu. Pro přípravu katalyzátorů se používá následujících složek v uvedeném množství:

Příklad	Prvek	Sloučenina	Množství (g)
4	$\text{Ag}_{0,1}$	acetát stříbrný	0,8
5	$\text{Rh}_{0,25}$	rhodiumacetát	2,15
6	$\text{Au}_{0,25}$	chlorid zlatitý	4,92

Srovnávací příklady Baž Da příklady 7 až 13

Výsledky zkoušek použití katalyzátorů obecného vzorce I při oxidaci metakroleinu na metakrylovou kyselinu jsou uvedeny v tabulce 1. Počet atomů uhlíku v surovině a v produktu se posuzuje podle těchto rovnic:

$$\% \text{ výtěžek při jednom průchodu} = \frac{\text{moly získané kyseliny metakrylové}}{\text{moly zavedeného metakroleinu}} \times 100$$

$$\text{celková konverze} = \frac{\text{moly zreagovaného metakroleinu}}{\text{moly zavedeného metakroleinu}} \times 100$$

$$\text{selektivita} = \frac{\text{výtěžek při jednom průchodu}}{\text{celková konverze}} \times 100$$

Katalyzátorů obecného vzorce I se shora popsáným způsobem může také použít pro přípravu kyseliny akrylové z akroleinu.

T a b u l k a 1

Účinnost katalyzátorů obecného vzorce I obsahujících promotory podle vynálezu ve srovnání se základním katalyzátorem při přípravě metakrylové kyseliny

Příklad	Katalyzátor	Reakční teplota °C	V ý s l e d k y			Selektivita
			Metakrylová kyselina	Octová kyselina	% Celková konverze	
B	25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	326	19,6	0,5	26,0	75,0
C	25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	350	43,0	1,9	56,0	76,0
D	25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	376	57,0	4,8	83,0	68,0
7	25 % $\text{Ag}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	343	60,0	3,4	74,0	81,0
8	25 % $\text{Ag}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	350	58,7	4,9	77,0	76,0
9	25 % $\text{Rh}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	350	60,0	4,8	82,0	73,0
10	25 % $\text{Au}_{0,05}\text{Cd}_{0,2}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	352	62,2	4,4	85,0	73,2
11	25 % $\text{Ru}_{0,2}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	350	51,0	5,1	75,5	68,0
12	25 % $\text{Au}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	356	60,7	2,9	74,2	81,8
13	25 % $\text{Au}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + + 75 % alundum	364	63,5	3,5	79,4	80,0

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy akrylové nebo metakrylové kyseliny oxidací akroleinu nebo metakroleinu molekulárním kyslíkem ve fázi par při reakční teplotě 200 až 500 °C v přítomnosti katalyzátoru, popřípadě na inertním nosiči a popřípadě v přítomnosti páry, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I



kde znamená

X alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující stříbro, rhodium, ruthenium a zlato,
Y alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující kadmium, thalium, palladium, hliník,
germanium, měď, platinu, nikl, kov alkalické zeminy, chlór a amonium,

a 0,001 až 10,

b 0 až 10,

c 0,01 až 5,

d 0,01 až 5,

x počet atomů kyslíku potřebný k nasycení valencí ostatních přítomných prvků,
popřípadě ve formě souvislého povlaku na inertním nosiči, který má velikost částic alespoň 20 mikrometrů, přičemž aktivní katalyzátor obecného vzorce I je na nosiči obsažen v množství 10 až 100 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost nosiče.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde znamená a 0,001 až 3, b 0,001 až 3 nebo nulu a X, Y, c, d a x mají význam uvedený v bodu 1.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru obecného vzorce I, kde znamená X stříbro, rhodium, ruthenium nebo zlato a Y kadmium a a, b, c, d a x mají význam uvedený v bodu 1.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá nosiče o velikosti částic 0,2 až 2,0 cm.