



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

202 470

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 26 03 79

(21) PV 1975-79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 47/20

(40) Zverejnené 30 04 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY
KAVALA MIROSLAV ing., PRIEVIDZA

POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA a
KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby metakroleínu

Vynález rieši výrobu metakroleínu oxidáciou, resp. oxidačnou elimináciou na homogénnych a/alebo heterogénnych katalyzátoroch, pričom sa využívajú aj iné petrochemické suroviny, než tradičný izobutén. Oxidačná eliminácia a/alebo oxidácia sa katalyzuje pôsobením aspoň jedného prvku alebo zlúčeniny z prvkov II. skupiny, V.b, VI.b a VII.b podskupiny periodického systému prvkov, s výhodou vo forme solí a/alebo oxidov, samotných a/alebo na nosičoch. Vytvorený metakroleín sa izoluje a/alebo vedie priamo na ďalšie spracovanie a neskonvertované východiskové suroviny a izobutén sa s výhodou recirkulujú.

Vynález s využitím aj iných petrochemických surovín, než tradičného izobuténu, rieši výrobu metakroleínu oxidáciou, resp. oxidačnou elimináciou na homogénnych a/alebo heterogénnych katalyzátoroch.

Vo všeobecnosti sú známe oxidácie izobuténu kyslíkom, resp. vzduchom na metakroleín pri teplotách 300 až 450 °C na katalyzátoroch, ktorých podstatnými zložkami je bizmut, molybdén, železo, kobalt, nikel, mangán, antimón, tálium, meď, striebro, tórium, oín a prímesi ďalších prvkov, hlavne vo forme kysličníkov, pričom aj na zriedovanie reakčného prostredia sa využíva vodná para /Izava M. a iní (Toyo Soda Manufacturing): Jap. pat. 43-3164 (1969); Japan Synthetic Rubber: Jap. pat. 43-24884 (1968); Gruber W.: USA pat. 3 423 329; franco. pat. 2 093 773 a 2 056 678/. Nevýhodou je však potreba vyššej teploty, čo spôsobuje nižšiu selektivitu výroby metakroleínu. Nižšia selektivita tvorby metakroleínu sa dosahuje aj oxidáciou izobutylaldehydu na katalyzátore, obsahujúcom striebro na kremeline /franco. pat. 2 235 906/.

Avšak na ortuťatých katalyzátoroch, či už v homogénnej fáze alebo so soľami ortuti na nosičoch, teda v heterogénnej fáze, prebieha pôsobením kyslíka alebo vzduchu oxidácia izobuténu na metakroleín a propénu na akroleín pri teplotách 100 až 200 °C /Čiha M., Čihová M., Macho V.: čs. pat. 110 143 (1964); Arai H. a iní: Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Develop. 11, 308 (1972); Formi L., Camera F.: Chim. e Ind. 57, 386 (1975)/, pričom spravidla v plynnej fáze ako zriedovadlo sa využíva vodná para. Avšak jednou z nevýhod je aj potreba čistého izobuténu.

Naproti tomu je všeobecne známe, že čistý izobutén sa často získava zo zmesi olefínov C_4 cez intermediárnu tvorbu tero-butylsírovej kyseliny alebo tero-butylalkoholu, alebo jednoducho dehydratáciou tero-butylalkoholu, ktorý môže odpadať ako vedľajší produkt pri epoxidácii propénu a iných alkénov tero-butylhydroperoxidom. Moderný spôsob izolácie čistého izobuténu zo zmesí uhl'ovodíkov C_4 , hlavne z odbutadienizovanej pyrolýznej C_4 -frakcie, spočíva v selektívnej hydratacii pôsobením vody pri zvýšenom tlaku na silnokyslých kationmeničoch ako katalyzátoroch, a po izolácii tero-butylalkoholu zasa jeho dehydratáciou na tom istom, resp. podobnom katalyzátore, pri nižšom alebo zníženom tlaku /Čaplic D. N.: čs. autorské osvedč. 173 934/. Dehydratácia si však vyžaduje značnú spotrebu tepla. Na strane druhej, oxidačné reakcie sú vo všeobecnosti výrazne exotermné. Preto nezriedka riešenie odvodu tepla vyvoláva aj značné technické problémy. Aj z toho dôvodu, a navyše z dôvodov zvýšenia bezpečnosti oxidácie blízko hraníc výbušnosti i potlačenia eventuálneho zakoksovávania katalyzátora, sa vo všeobecnosti do prostredia oxidácie pridáva vodná para. Je preto žiadúce technicky čo najjednoduchším spôsobom, s minimálnou spotrebou energií, z dostupných petrochemických surovín vyrábať metakroleín. A tak, nedostatky známych postupov odstraňuje, výhody využíva a nastolené požiadavky rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa metakroleín vyrába oxidačnou elimináciou a/alebo oxidáciou tero-butylalkoholov a/alebo izobutyl-tero-butyléteru, prípadne tiež spolu s oxidáciou izobuténu, pri teplote 100 až 300 °C účinkom plynu obsahujúceho kyslík, s výhodou kyslíka

a/alebo vzduchu, pri atmosferickom alebo zvýšenom tlaku tak, že oxidačná eliminácia a/alebo oxidácia sa katalyzuje pôsobením aspoň jedného prvku alebo zlúčeniny z prvkov II. skupiny, V.b, VI.b a VII.b podskupiny periodického systému prvkov, s výhodou vo forme solí a/alebo oxidov, samotných a/alebo na nosičoch, s výhodou na aktívnom uhlí a/alebo kyslých nosičoch, pričom vytvorený metakroleín sa izoluje a/alebo vedie priamo na ďalšie spracovanie a neskonvertované východiskové suroviny a izobutén sa s výhodou recirkulujú.

Výhodou spôsobu výroby metakroleínu podľa tohto vynálezu je možnosť využiť ako východiskovú surovinu tero-butylalkohol, resp. vodný roztok tero-butylalkoholu taký, aký sa bezprostredne získava selektívnou hydratáciou izobuténu zo zmesi olefínov C_4 -frakcie, resp. izobutyl-tero-butyléter, ktorý sa takisto získava na silnokyslých katexoch, resp. sulfonovaných polyméroch éterifikáciou izobuténu izobutanolom. Odpadá tak celý technologický stupeň výroby izobuténu dehydratáciou tero-butylalkoholu, resp. štiepením i s dehydratáciou izobutyl-tero-butyléteru. Ďalšou výhodou je lepšia teplotná regulácia oxidácie, umožnená skutočnosťou, že teplo oxidácie sa v značnej miere spotrebováva na dehydratáciu tero-butylalkoholu, resp. štiepenie éteru a dehydratáciu izobutanolu. Pritom generácia vodnej pary v značnej miere priamo na oxidačnom katalyzátore, teda "in situ", ďalej zvyšuje selektivitu i bezpečnosť oxidácie. Ide tak fakticky o oxidačnú elimináciu tero-butylalkoholu, resp. izobutyl-tero-butyléteru. V neposlednom rade výhodou je aj skutočnosť, že izobutén vytváraný "in situ" a neskonvertovaný pôsobí ako retardér polymerizácie metakroleínu.

Oxidačná eliminácia a/alebo oxidácia podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje v kvapalnej alebo v plynnej, resp. v parnej fáze, pri atmosferickom alebo zvýšenom tlaku. Ako katalyzátory sa aplikujú predovšetkým soli ortuti, najmä vo forme chloridu ortuťnatého, a to či už v roztoku alebo na nosiči, prípadne vo forme síranu alebo octanu ortuťnatého, pričom je treba dbať, aby nedochádzalo k vyredukovaniu kovovej ortuti, ktorá sa ľahko unáša z prostredia oxidácie, čím klesá aktivita katalyzátora a môže navyše zaviniť znečistenie produktu. Je zapotreby dbať o dostatočnú účinnosť prostredia. Ako ďalšie zložky katalytického systému, ktoré poväčšine v porovnaní so soľou ortuti sú hlavne promotormi, vystupujú soli ďalších prvkov II. skupiny periodického systému, hlavne chlorid bárnatý, ďalej soli a hlavne oxidy prvkov V.b, VI.b a VII.b podskupiny periodického systému, hlavne oxidy chrómu, molybdénu, vanádu a mangánu. Je vhodné, ak nosičom katalyzátora je aktívne uhlie, koks, prípadne predbežne naoxidované aktívne uhlie a koks, grafit, hlinitokremičitany, prírodné a syntetické zeolity, katex, sulfonované polyméry, ako sulfonovaný polyolefín, na ktorom sa tiež ľahko zakotvujú ortuťnaté katióny, ako aj katióny ďalších prvkov katalytického systému. Pritom silnokyslé nosiče svojim účinkom napomáhajú rýchlejšej tvorbe izobuténu "in situ" z východiskových surovín. Neskonvertovaný izobutén sčasti plní, ako sa už spomenulo, aj funkciu retardéra polymerizácie metakroleínu, pričom možno použiť do reakčného prostredia aj prísady ďalších ľahkotekavých inhibítorov radikálovej polymerizácie.

Neskonvertované východiskové suroviny, tero-butylalkohol samotný, resp. vo forme vod-

ného roztoku, izobutyl-terc-butyléter, ale aj neskonvertovaný izobutén, sa buď osobitne oddelia, alebo recirkulujú.

Kyslík, resp. plyn obsahujúci kyslík, spravidla vzduch, sa takisto recirkuluje. V prípade vzduchu ako oxidačného činidla, sa časť vystupujúceho vzduchu z oxidácie ochudobneného o kyslík obvykle odplyňuje a dopĺňa čerstvým čistým vzduchom alebo kyslíkom.

Príklad 1

100 g granulovaného aktívneho uhlia s rozmermi granúl 3x5 mm a merným povrchom $644 \text{ m}^2/\text{g}$ sa najskôr oxiduje zriedenou kyselinou dusičnou o konc. 10 % hmot. v množstve 500 cm^3 počas 2 h. Po vychladnutí sa premyje destilovanou vodou do pH filtrátu rovnému 4. Po vysušení sa 20 g takto upraveného aktívneho uhlia nasycuje 250 cm^3 roztoku kyseliny ohlorovodíkovej o konc. 1 % hmot., v ktorom je rozpustené 0,5 g chloridu ortuťnatého a 0,5 g chloridu bárnateho počas 3 h pri teplote 70°C . Po vychladnutí sa aktívne uhlie odfiltruje, premyje 100 cm^3 destilovanej vody a vysuší počas 4 h pri teplote 80°C , potom 4 h pri teplote 110°C a tlaku 4 kPa. Takto pripravený katalyzátor, obsahujúci 2,41 % hmot. chloridu ortuťnatého a 0,30 % hmot. chloridu bárnateho sa použije ako katalyzátor oxidačnej eliminácie, resp. oxidácie. Z takto pripraveného katalyzátora sa 15 cm^3 umiestni do stredu prietočného reaktora zhotoveného z nehrdzavejúcej ocele o celkovej dĺžke 500 mm a vnútornom priemere 15 mm. Pod lôžkom katalyzátora, ako aj nad katalyzátor sa dá vrstva sklenených guľôčiek. Na hlavu reaktora sa privádza vodný roztok terc-butylalkoholu o konc. 50 % hmot. a vzduch tak, že mólový pomer terc-butylalkohol : kyslík : vodná para (vytvorená z vodného roztoku terc-butylalkoholu) je 1 : 1,05 : 4,12. Teplota sa mení v hraniciach 130 až 190°C . Tlak v aparátúre sa prakticky rovná tlaku vzduchu v laboratóriu, t.j. 101,191 kPa. Reakčný produkt sa zachytáva vo vymrazovačke, váži a analyzuje. V odplyne za vymrazovačkou sa stanovuje kysličník uhličitý a neskondenzovaný izobutén. Bližšie podmienky, ako aj dosiahnuté výsledky sú zrejmé z tabuľky 1.

Tabuľka 1

Reakčná teplota /°C/	Zaťaženie katalyzá- tera tero-butylal- koholom /mol.cm ⁻³ .h ⁻¹ / kat.	Konverzia tero-bu- tylalkoholu /%/	Selektivita na me- takroleín /%/	Selektivita na kys- ličník uhličitý /%/	Selektivita na izo- butén /%/	Zaťaženie katalyzá- tera izobuténom /mol.cm ⁻³ .h ⁻¹ / kat.	Konverzia izobutému /%/	Selektivita zreag. izobutému na meta- kroleín /%/	Selektivita zreag. izobutému na kyslič- ník uhličitý /%/
131	1,885.10 ³	66,8	2,47	0,53	97,00	1,260.10 ³	3,0	82,33	17,67
140	1,822.10 ³	68,2	4,48	1,23	94,29	1,242.10 ³	5,7	78,49	21,51
170	1,923.10 ³	82,0	2,97	1,15	96,56	1,579.10 ³	3,5	75,29	24,71
192	1,822.10 ³	97,0	1,33	1,22	97,45	1,768.10 ³	2,6	52,16	47,84

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že na hlavu reaktora sa privádza izobutyl-tercbutyléter v množstve 1,58 g/h a vzduch tak, že mólový pomer izobutyl-terc-butyléter : kyslík = 1 : 3,48 pri teplote 157 °C a tlaku 101,191 kPa. Dosahuje sa konverzia izobutyl-terc-butyléteru 95,7 % so selektivitou na metakroleín 1,99 %; na kysličník uhličitý 2,49 % a na izobutén 95,52 %. Konverzia vzniknutého izobutému je 4,5 % a selektivita na metakroleín 44,4 a kysličník uhličitý 55,6 %.

Príklad 3

Do stredu reaktora sa umiestni 15 cm³ tabletovaného katalyzátora, s rozmermi granúl 3x5 mm, pripraveného týmto postupom: 20 g kysličníka vanadičného, 14 g kysličníka molybdénového a 3 g kysličníka ohromitého sa zmieša s 200 cm³ vodného roztoku chlórídu ortuťnatého, chlórídu manganatého a chlórídu meďnatého o konc. 1,9, 0,4 a 1,5 % hmot. Suspenzia sa za stálego miešania odparí na vodnom kúpeli do sucha a vzniknutá zmes sa potom ešte suší počas 3 h pri teplote 130 °C. Získa sa katalyzátor tohto zloženia (% hmot.): 44,4 kysličníka vanadičného; 31,1 kysličníka molybdénového; 8,9 chlórídu ortuťnatého; 6,8 chlórídu meďnatého; 2,0 chlórídu manganatého a 6,8 kysličníka ohromitého.

Na hlavu reaktora pri teplote katalyzátora 186,3 °C a tlaku 101,19 kPa sa privádza 4,2 g.h⁻¹ vodného roztoku tero-butylalkoholu o konc. 50 % hmot. a vzduch tak, že mólový pomer tero-butylalkohol : kyslík : vodná para (vytvorená z vodného roztoku tero-butylalkoholu) = 1 : 1,05 : 4,12. Dosahuje sa konverzia tero-butylalkoholu 97,9 %

so selektivitou na metakroleín 1,33 %, na kysličník uhličitý 0,39 a izobutén 98,28 %. Konverzia vzniknutého izobuténu činí 2,7 % so selektivitou na metakroleín 77,33 % a kysličník uhličitý 22,67 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1.Spôsob výroby metakroleínu oxidačnou elimináciou a/alebo oxidáciou terc-butylalkoholov a/alebo izobutyl-terc-butyléteru, prípadne tiež spolu s oxidáciou izobuténu, pri teplote 100 až 300 °C účinkom plynu obsahujúceho kyslík, s výhodou kyslíka a/alebo vzduchu pri atmosferickom alebo zvýšenom tlaku, vyznačujúci sa tým, že oxidačná eliminácia a/alebo oxidácia sa katalyzuje pôsobením aspon jedného prvku alebo zlúčeniny z prvkov II. skupiny, V.b, VI.b a VII.b podskupiny periodického systému prvkov, s výhodou vo forme solí a/alebo oxidov, samotných a/alebo na nosičoch, s výhodou na aktívnom uhlí a/alebo kyslých nosičoch, pričom vytvorený metakroleín sa izoluje a/alebo vedie priamo na ďalšie spracovanie a neskonvertované východiskové suroviny a izobutén sa s výhodou recirkulujú.

2.Spôsob výroby metakroleínu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že oxidačná eliminácia a/alebo oxidácia sa uskutočňuje za katalytického pôsobenia aspon jedného z prvkov II. skupiny, V.b, VI.b a VII.b podskupiny periodického systému prvkov vo forme halogenidov alebo oxidov, s výhodou halogenidov ortuti, bária, oxidov chrómu, molybdénu, vanádu a mangánu, samotných alebo na nosičoch.