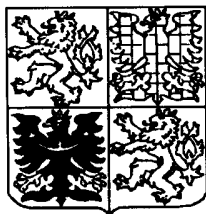


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 04.03.94
(32) 10.03.93
(31) 93/4307509
(33) DE
(40) 16.11.94

(21) 493-94

(13) A3

5(51)

C 07 C 47/22
C 07 C 57/05
C 07 C 255/57
C 07 C 45/35
C 07 C 51/25
C 07 C 253/26

(71) BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, DE;

(72) Neumann Hans-Peter dr., Mannheim, DE;
Herzog Klaus dr., Ludwigshafen, DE;

(54) Způsob výroby alfa,beta-monoethylenicky
nenasycených aldehydů, karboxylových kyselin
nebo nitrilů, které obsahují od 3 do 5 atomů
uhlíku

(57) Je popsán způsob výroby alfa,b-monoethylenicky nenasy-
cených aldehydů, karboxylových kyselin nebo nitrilů, které
obsahují od 3 do 5 atomů uhlíku, katalytickou oxidací nebo
amoxidací v plynné fázi redukované formy požadované
alfa,b-monoethylenicky nenasyčené sloučeniny v reaktoru
tvořeném svazkem trubek, s vloženými katalyticky aktivní-
mi oxidy většího počtu kovů, při kterém se objemově speci-
fická aktivita vloženého katalyzátoru podél trubky ve směru
proudu snižuje nenadále, potupně, stupňovitě a/nebo nepře-
tržitě.

70 483-84

č.j.

0 1 2 8 2 1

DOŠLO

0 4. III. 9 4

URAD

PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

PŘÍL.

- 1 -

Způsob výroby α, β -monoethylenicky nenasycených aldehydů, karboxylových kyselin nebo nitrilů, které obsahují od 3 do 5 atomů uhlíku

Oblast techniky

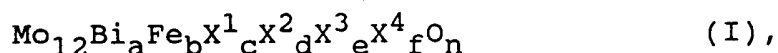
Tento vynález se týká způsobu výroby α, β -monoethylenicky nenasycených aldehydů, karboxylových kyselin nebo nitrilů, které obsahují od 3 do 5 atomů uhlíku, katalytickou oxidací nebo amoxidací v plynné fázi redukované formy požadované α, β -monoethylenicky nenasycené sloučeniny v reaktoru tvořeném svazkem trubek, s vloženými katalyticky aktivními oxidy většího počtu kovů, za zvýšené teploty a s konverzí výchozí sloučeniny při jednom průchodu větší než 90 % molárních.

Dosavadní stav techniky

Katalytická oxidační nebo amoxidační výroba α, β -monoethylenicky nenasycených aldehydů, karboxylových kyselin nebo nitrilů, které obsahují od 3 do 5 atomů uhlíku v plynné fázi z vhodných redukovaných forem těchto sloučenin (zvláště z odpovídajících monoolefinů) v reaktoru tvořeném svazkem trubek s vloženými katalyticky aktivními oxidy většího počtu kovů za zvýšených teplot je obecně známa (srov. například DE-A 20 04 251, EP-A 0 083 189, EP-A 0 000 835, EP-A 0 178 364, DE-A 22 03 709, DE-A 25 13 405, DE-A 26 25 031, EP-A 0 293 859, DE-A 22 51 364 a DE-A 26 26 887). Zvláštní význam mají tímto způsobem vyráběné odpovídající sloučeniny se 3 nebo 4 atomy uhlíku, to znamená akrolein (vyráběný například oxidací propylenu), methakrolein (vyráběný například oxidací z isobutenu nebo terc.-butanolu), kyselina akrylová (vyráběná například oxidací akroleinu), kyselina methakrylová (vyráběná například oxidací z methakroleinu), akrylnitril (vyráběný například amoxidací z propylenu

nebo akroleinu) a methakrylnitril (vyráběný například amoxidací z isobutenu nebo terc.-butanolu).

Větší počet katalyzátorů na bázi oxidů větších počtu kovů, které jsou vhodné pro tuto reakci, lze shrnout pod obecný vzorec I



ve kterém proměnné symboly mají tyto významy:

- X^1 znamená nikl a/nebo kobalt,
- X^2 představuje thallium, alkalický kov nebo kov alkalické zeminy,
- X^3 znamená fosfor, arsen, bor, antimon, cín, cer, olovo a/nebo wolfram,
- X^4 znamená křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
- a představuje číslo 0,5 až 5,
- b představuje číslo 0,01 až 3,
- c představuje číslo 3 až 10,
- d představuje číslo 0,02 až 2,
- e představuje číslo 0 až 5,
- f představuje číslo 0 až 10 a
- n představuje číslo, které je stanoveno mocenstvím a četností prvků odlišných od kyslíku.

Tyto katalyzátory se dají získat o sobě známým způsobem (viz například starší publikovaná přihláška vynálezu DE-A 40 23 239) a obvykle je látka tvarována na kuličky, kroužky nebo válečky nebo se také používá tvar skořepinových katalyzátorů, to znamená předem tvarovaných nosných tělísek

opatřených vrstvou aktivní hmoty. Látky se samozřejmě mohou používat také v práškové formě jako katalyzátory.

Jako oxidační činidlo se používá kyslík (při amoxidaci je žádoucí kromě toho přítomnost amoniaku), přičemž reakční složky se účelně ředí inertním plynem, jako dusíkem, zpětně zaváděnými odpadními plyny z reakce a/nebo vodní párou. Z tohoto hlediska je obzvláště výhodné používání vzduchu jako zdroje kyslíku. Obvykle se reakce provádějí jako oxidace nebo amoxidace na pevném lóži. Příslušné jednotlivé podrobnosti jsou obecným stavem techniky.

Charakteristické pro tuto oxidační nebo amoxidační výrobu v plynné fázi je, že na jedné straně je zapotřebí zvýšené reakční teploty (ta leží zpravidla v rozmezí od 200 do 600 °C) a na druhé straně reakce probíhá silně exotermicky. Obvykle jsou tudíž kontaktní trubky obsahující aktivní oxidy většího počtu kovů obklopeny cirkulující kapalinou (například taveninou soli) jako teplotním prostředím.

Dále je pro tuto katalytickou oxidační nebo amoxidační výrobu v plynné fázi charakteristické, že z vlastní cílové reakce vycházejí rozmanité možné konkurenční reakce (například paralelní a následné reakce), které snižují tvorbu cílového produktu. Aby se umožnilo dosáhnout selektivní tvorby cílového produktu, je tudíž žádoucí řídit reakci. V odborném světě nesporně obzvláště výhodné opatření pro selektivní tvorbu cílového produktu při vyskytující se konverzi eduktu, která je jak nejvíce je možné vysoká, spočívá v tom, že objemově specifická aktivita vloženého katalyzátoru (aktivita na objem reakčního prostoru) se zvyšuje podél kontaktní trubice ve směru proudu, tak že objemově specifická aktivita se zvyšuje od vstupní strany reakčního plynu k výstupní straně (srov. například DE-A 30 06 894, EP-A 0 441 312 nebo

DE-AS 20 56 614).

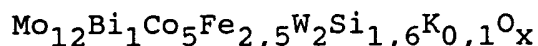
Podstata vynálezu

Jako předmět tohoto vynálezu nyní s překvapením bylo nalezeno, že v protikladu k uznávanému mínění odborníků, se dosáhne zlepšení tvorby cílového produktu při způsobu výroby α, β -monoethylenicky nenasycených aldehydů, karboxylových kyselin nebo nitrilů, které obsahují od 3 do 5 atomů uhlíku, katalytickou oxidací nebo amoxidací v plynné fázi redukované formy požadované α, β -monoethylenicky nenasycené sloučeniny (zvláště odpovídajících monoolefinů) v reaktoru tvořeném svazkem trubek, s vloženými katalyticky aktivními oxidy většího počtu kovů, za zvýšené teploty a s konverzí výchozí sloučeniny při jednom průchodu potom větší než 90 % molárních, pokud objemově specifická aktivita katalytické náplně podél kontaktní trubice ve směru proudu nenadále, postupně, stupňovitě a/nebo nepřetržitě klesá. To platí zvláště pro katalytickou oxidační výrobu odpovídajících sloučenin se 3 nebo 4 atomy uhlíku v plynné fázi, to znamená akroleinu (z propylenu), kyseliny akrylové (z akroleinu), methakroleinu (z isobutenu nebo terc.-butanolu), kyseliny methakrylové (z methakroleinu), stejně jako produktů amoxidace (meth)akrylnitrilu, vycházejících z odpovídajících výchozích sloučenin, pokud se jako hmoty na bázi oxidů většího počtu kovů použije látky obecného vzorce I a teplota cirkulující temperační kapaliny činí od 200 do 600 °C. Pokles objemově specifické aktivity se může provést například tím, že se snižuje koncentrace aktivní hmoty nebo se vystřídají katalyzátory projevující vyšší objemově specifickou aktivitu za katalyzátory s menší objemově specifickou aktivitou (například změnou složení oxidů většího počtu kovů).

Příklady provedení vynálezu

a) Způsob výroby katalyzátoru A na bázi oxidů většího počtu kovů

Jemně rozmělněná hmota na bázi oxidů většího počtu kovů o složení



se slisuje do dutých válečků o délce 3 mm, vnějším průměru 5 mm a tloušťce stěny 1,5 mm.

b) Způsob výroby katalyzátoru B na bázi oxidů většího počtu kovů

Jemně rozmělněná hmota na bázi oxidů většího počtu kovů z části a) se nanese v tloušťce vrstvy 400 μm na kuličky inertní nosné látky (nosiče ze steatitu) o průměru 5 mm.

c) Způsob katalytické oxidace propylenu na akrolein v plynné fázi

1. Do reakční trubice (V2A, síla stěny 2 mm, o vnitřním průměru 25 mm) se naplní objem 1200 ml katalyzátoru A na bázi oxidů většího počtu kovů a zavádí se 2400 Nl/h plynné směsi o složení 5 % objemových propylenu, 45 % objemových vzduchu a 50 % objemových dusíku. Při konstantní teplotě solné lázně 330 °C se dosáhne konverze propylenu 96 % molárních, při selektivitě 92 % molárních, vztahené na celkové množství v podstatě vytvořeného akroleinu a bezvýznamné množství vytvořené kyseliny akrylové, jako dalšího cenného produktu (výroba akroleinu má zvláštní význam jako první oxidační stupeň k následující oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou).

2. Do identického trubkového reaktoru jako je uveden

v části c)1, se naplní objem 1200 ml katalyzátoru B na bázi většího počtu kovů a postupuje se stejným způsobem, jako je popsáno pod c)1. Při konstantní teplotě 340 °C se dosáhne shodné konverze propylenu 96 % molárních, při stejným způsobem vztažené selektivitě 91,5 % molárních.

Vyšší teplota solné lázně pro stejnou konverzi propylenu svědčí o tom, že se snížila objemově specifická aktivita vloženého katalyzátoru B na bázi oxidů většího počtu kovů, než jaká se dosahuje s vloženým katalyzátorem A na bázi většího počtu kovů.

3. Do shodného trubkového reaktoru jako je uveden pod c)1 se ve směru proudu naplní nejprve objem 800 ml katalyzátoru B na bázi oxidů několika kovů a bezprostředně na tento katalyzátor se přiloží objem 400 ml katalyzátoru A na bázi oxidů několika kovů a postupuje se stejným způsobem jako je uveden pod c)1. Při konstantní teplotě solné lázně 329 °C se dosáhne identické konverze propylenu 96 % molárních, při stejným způsobem vztažené selektivitě 91,8 % molárních.

4. Podle vynálezu se do shodného trubkového reaktoru jako je uveden pod c)1, ve směru proudu naplní nejprve objem 800 ml katalyzátoru A na bázi oxidů několika kovů a bezprostředně na tento katalyzátor se přiloží objem 400 ml katalyzátoru B na bázi oxidů několika kovů a postupuje se stejným způsobem jako je uveden pod c)1. Při konstantní teplotě solné lázně 330 °C se dosáhne identické konverze propylenu 96 % molárních, při stejným způsobem vztažené selektivitě 93 % molárních.

č.j.	112821
DOŠLO	
0 4. III. 94	
URAD PRŮMYSLUVÉHO VLASTNICTVÍ	
Příl.	

74 493-84

P A T E N T O V É N Ā R O K Y

Způsob výroby α, β -monoethylenicky nenasycených aldehydů, karboxylových kyselin nebo nitrilů, které obsahují od 3 do 5 atomů uhlíku, katalytickou oxidací nebo amoxidací v plynné fázi redukované formy požadované α, β -monoethylenicky nenasycené sloučeniny v reaktoru tvořeném svazkem trubek, s vloženými katalyticky aktivními oxidy většího počtu kovů, za zvýšené teploty a s konverzí výchozí sloučeniny při jednom průchodu větší než 90 % molárních, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se objemově specifická aktivita vloženého katalyzátoru podél kontaktní trubky ve směru proudu snižuje nenadále, postupně a/nebo nepřetržitě.

2.6.84