



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

224608

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

B 01 J 23/84,
(B 01 J 23/84,
23/22, 23/24,
23/31, 23/76)

(22) Přihlášeno 12 12 79
(21) (PV 1346-81)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 13 12 78
(153158) Japonsko

(40) Zveřejněno 25 03 83

(45) Vydáno 15 01 86

(72) Autor vynálezu SUGI HIDEKI, MATSUMOTO MUTSUMI, TAKASAKI (Japonsko)
(73) Majitel patentu NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA, TOKIO (Japonsko)

(54) Způsob výroby katalyzátoru pro výrobu kyseliny methakrylové

1

Tento vynález se týká způsobu výroby katalyzátoru obsahujícího molybden, fosfor, vanad, měď a kyslík, majícího strukturu heteropolykyselin. Tento katalyzátor má použití při výrobě kyseliny metakrylové oxidací metakroleinu, má velmi dlouhou životnost, je vysoce účinný a selektivní.

Ačkoliv v současné době byly navrženy různé katalytické systémy pro katalytickou oxidaci metakroleinu, v průmyslové praxi se však prozatím neprosadily na rozdíl od oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou. Příčiny jsou v tom, že výtěžek konečného produktu není tak vysoký jako při výrobě kyseliny akrylové, životnost většiny katalyzátorů je příliš krátká, aby udržela stabilní účinnost po delší dobu a podobně.

Většina těchto katalyzátorů navrhovaných pro katalytickou oxidaci metakroleinu v plyné fázi obsahuje jako hlavní složky molybden-fosfor a strukturálně jsou pokládány za fosfomolybdeny, například hlavně amonné nebo alkalické soli jejich heteropolykyselin.

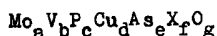
Nicméně největší nevýhodou těchto katalyzátorů je jejich krátká životnost, kdy koncem reakce dochází k počínajícímu rozkladu struktury solí heteropolykyselin a rentgenovou difrakční analýzou je zjišťován růst krystalů MoO_3 doprovázený snížením jejich katalytické účinnosti. Podle toho tyto katalyzátory nemají dostatečně dlouhou životnost pro průmyslové využití. Aby se v takovém katalytickém systému udržela katalytická účinnost delší dobu, je nevyhnutelné zvolit za těchto okolností velmi mírné reakční podmínky, které jsou v rozporu s ekonomickými požadavky.

V US patentech 3875220 a 4001316 je popsán katalyzátor pro oxidaci metakroleinu. Výtěžek kyseliny metakrylové získaný v příkladech není však příliš vysoký.

Použití katalyzátoru Mo-P-V-Al-Y-O (ve kterém je Y volitelný atom a znamená například Cu a podobně), který má strukturu heteropolykyseliny, pro oxidaci metakroleinu, bylo zveřejněno v DOS 2739779. Tento katalyzátor je stabilní. Výtěžek kyseliny metakrylové podle této publikace je vysoký, ale není dostatečný. Dále byla popsána US patentová přihláška (Serial No. 948761), týkající se katalyzátoru Mo-P-V-Cu-Z-O (kde Z je volitelný atom a znamená například cín a podobně), který má strukturu heteropolykyseliny, a způsob výroby kyseliny metakrylové oxidací metakroleinu za přítomnosti uvedeného katalyzátoru. Tento katalyzátor má vysokou účinnost a vysokou selektivitu, je velmi stabilní a má velmi dlouhou životnost.

Dalším výzkumem byl výše uvedený katalyzátor zlepšen a předložený vynález se týká způsobu výroby katalyzátoru, který umožňuje výrobu kyseliny metakrylové z metakroleinu ve vysokém výtěžku a ve stabilizovaném stavu po dlouhou dobu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby katalyzátoru obecného vzorce



kde

Mo, V, P, Cu, As a O představují molybden, vanad, fosfor, měď, arsen a kyslík,
X znamená alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující cín, olovo, cer, kobalt, železo, zirkon, thorium, wolfram, germanium, nikl, rhenium, vizmut, antimon, chrom, bor, hořčík, stříbro, hliník, zinek a titan a

a, b, c, d, e, f a g představují poměry atomů prvků,
kde

- a má hodnotu 10
- b má hodnotu do 3, s výjimkou 0, výhodně 0,5 až 2,
- c má hodnotu 0,5 až 6, výhodně 0,5 až 3,
- d má hodnotu do 3, s výjimkou 0, výhodně 0,01 až 1,0,
- e má hodnotu do 3, s výjimkou 0, výhodně 0,01 až 1,0,
- f má hodnotu 0 až 3, výhodně 0 až 1,0 a
- g má hodnotu závisující na valencích a poměrech atomů ostatních prvků,

majícího strukturu heteropolykyseliny, vyznačující se tím, že se kysličník molybdenový nebo heteromolybdenová kyselina uvede do reakce s ostatními látkami obsahujícími zbyvajících shora uvedených základních prvků katalyzátoru smísením jednotlivých složek ve vodě, a výsledný roztok se odpaří k suchu.

Zvláště výhodné složky ve významu X zahrnují cín, thorium, cer, wolfram, germanium, rhenium, vizmut, antimon, bor a hliník.

Katalyzátor připravený způsobem podle vynálezu obsahuje různé prvky a má strukturu heteropolykyseliny, což dokazují charakteristické píky rentgenové difrakční analýzy při $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ a podobně. Zatímco základní struktura katalyzátoru je kyselina fosfovanadomolybdenová, další připojené prvky jsou pokládány za nositele zlepšení katalytické účinnosti a rovněž selektivity a stability struktury, částečným nahrazením základních prvků ve fosfovanadomolybdenové kyselině za vzniku heteropolykyseliny.

Katalyzátor podle vynálezu je rozpustný ve vodě, protože má strukturu heteropolykyseliny, jak je uvedeno výše. Může navíc obsahovat látky ve vodě nerozpustné, jako jsou kysličníky základních prvků, ale tyto látky nemají podstatný vliv na účinnost katalyzátoru připraveného způsobem podle vynálezu.

Předpokládá se, že obvykle je katalyzátor přítomen také v redukované formě vzniklé jeho redukcí přiváděným plynem obsahujícím metakrolein za podmínek reakce v počátečním

stupni. Tuto redukovanou formu lze také získat použitím redukovatelných výchozích základních prvků katalyzátoru přidáním redukčního činidla při přípravě katalyzátoru nebo působením redukovatelného plynu na katalyzátor.

Katalyzátor podle vynálezu je zvláště výhodný pro průmyslové využití, protože má vysokou účinnost, vysokou selektivitu a rovněž velmi dlouhou životnost. Dále může být shora uvedená reakce při vysoké objemové rychlosti, protože zvýšení objemové rychlosti nemá žádné podstatné účinky na průběh reakce při použití katalyzátoru podle vynálezu.

Katalyzátor podle vynálezu je ve vodě rozpustný, což má navíc ty výhody, že se snadněji nanese na nosič a také se snadněji regeneruje rozpouštěním ve vodě po deaktivaci při dlouhém použití v reakci.

Katalyzátor podle vynálezu může být připraven běžnými způsoby pro přípravu obvyklých heteropolykyselin, je však třeba uvést, že je třeba vyhnout se tvorbě amonné soli heteropolykyseliny v konečné formě katalyzátoru.

V soulasu s vynálezem může být tento katalyzátor připraven reakcí výchozích látek základních prvků ve vodě, převedením reakčního produktu na odpovídající kyselinu, jedná-li se o amonnou sůl a je-li to nutné, extrakcí reakčního produktu a odpařením do sucha. Reakci lze provádět i v organickém rozpouštědle. Převedení amonné soli na odpovídající kyselinu může být provedeno obvyklými způsoby, například extrakcí éterem z kyselého vodného roztoku, pomocí iontoměničů a podobně. Extrakci reakčního produktu lze provést použitím vhodného organického rozpouštědla jako je éter.

Zvláště výhodné postupy přípravy zahrnují postupy používající dispergované nebo rozpouštěné výchozí látky, například kysličníky nebo fosforečnany složkových prvků katalyzátoru ve vodě, jejich reakci za zahřívání a případné přidání peroxidu vodíku, odstranění nerozpustných složek je-li to nutné a odpaření roztoku do sucha, nebo postupy spočívající v reakci fosfovanadmolybdenové kyseliny s kysličníky, fosforečnany, sírany a dalšími solemi základních prvků katalyzátoru.

Jako výchozí látky základních prvků katalyzátoru mohou být použity různé sloučeniny, pokud se zpracují způsobem vedoucím ke vzniku katalyzátoru struktury heteropolykyseliny, ne však ve formě amonné soli.

Výchozí látky vhodné pro molybdenovou složku zahrnují například kysličník molybdenový, kyselinu molybdenovou nebo její sůl, kyselinu heteromolybdenovou nebo její soli, kovový molybden a podobně, s výhodou kysličník molybdenový nebo heteromolybdenovou kyselinu.

Výchozí látky vhodné pro fosforovou složku zahrnují kyselinu ortofosforečnou, kyselinu fosforečnou, kyselinu fosfornou nebo jejich soli, kysličník fosforečný a podobně.

Výchozí látky vhodné pro vanadovou složku zahrnují kysličník vanadičný, štavelan vanadnatý, síran vanadnatý, kyselinu vanadičnou nebo její soli, kovový vanad a podobně.

Výchozí látky vhodné pro složku mědi zahrnují kysličník měďnatý, fosforečnan měďnatý, síran měďnatý, molybdenam měďnatý, kovovou měď a podobně.

Výchozí látky vhodné pro arsenovou složku zahrnují kysličník arseničný, kyselinu ortoarseničnou, kyselinu metaarseničnou, kyselinu pyroarseničnou nebo jejich soli a podobně.

Výchozí látky vhodné pro složku X zahrnují odpovídající kysličníky fosforečnany, dusičnany, sírany, uhličitany, molybdenany, kovovou formu prvků označených X a podobně.

Katalyzátor připravený způsobem podle vynálezu vykazuje vysokou katalytickou účinnost ve volném stavu, lze však očekávat, že výhodněji působí z hlediska zlepšování tepelné sta-

bility, životnosti katalyzátoru a zvýšení výtěžku kyseliny metakrylové při nanesení na vhodný nosič. Preferovanými nosiči jsou karbid křemíku, hliníkový prášek, křemelina, kysličník titaničitý, alfa-kysličník hlinitý a podobně. Aktivní nosiče, které reagují s heteropolykyselinou nejsou vhodné.

Žíhání, které se požaduje ve většině případů, není při přípravě katalyzátoru způsobem podle vynálezu požadováno. Proto může být katalyzátor připraven podle vynálezu snadněji a jeho cena může být snížena.

V následujících příkladech nejsou uvedeny údaje týkající se kyslíku, pokud jde o složení katalyzátoru. Tyto jsou určeny v souladu s poměry atomů a valencemi ostatních prvků.

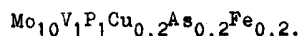
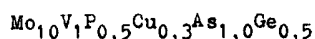
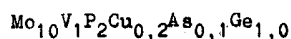
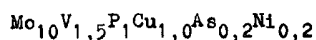
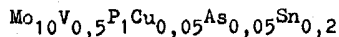
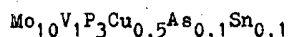
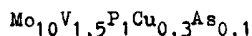
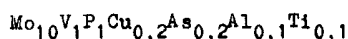
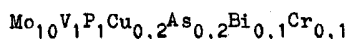
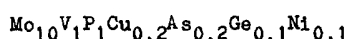
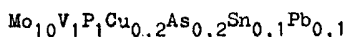
Příklad 1

100 g kysličníku molybdenového, 6,3 g kysličníku vanadičného, 1,1 g kysličníku měďnatého, 8,0 g kyseliny ortofosforečné a 1,8 g kyseliny pyroarseničné se disperguje nebo rozpustí ve 100 ml deionizované vody. Výsledná směs se vaří za teploty zpětného toku po dobu asi 6 hodin za vzniku čirého, oranžově červeného roztoku. Roztok se odpaří na horké lázni do sucha. Takto získaný vysušený produkt (katalyzátor) má následující složení: $\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}$. Struktura heteropolykyseliny byla potvrzena difrakčními píky při $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ atd. difrakční rentgenovou analýzou. Katalyzátor se upraví mletím na velikost částic 0,3 až 0,7 mm.

Katalyzátor připravený tímto způsobem se použije při přípravě kyseliny metakrylové následujícím způsobem. Katalyzátor upravený mletím na velikost částic 0,3 až 0,7 mm se vnese do trubkového reaktoru vyrobeného ze skla Pyrex, o vnitřním průměru 18 mm a reaktor se ponoří do fluidní lázně. Přiváděný plyn o složení metakrolein : kyslík : kyslík : dusík : vodní pára = 1:2,5:14:7 (v molárních poměrech) se nechá procházet trubkovým reaktorem při objemové rychlosti $1\,600\,\text{h}^{-1}$ (vztaženo na normální podmínky) a kontinuální oxidační reakce se provádí při teplotě $320\,^\circ\text{C}$ po dobu 120 dnů.

Rentgenová difrakční analýza katalyzátoru provedená po celkové době reakce (120 dnů) potvrdila, že během této doby nevznikl kysličník molybdenový a že struktura katalyzátoru se nezměnila.

Způsobem popsaným výše, ale za použití jiných reakčních složek nebo jejich poměrů je možno připravit například následující katalyzátory:



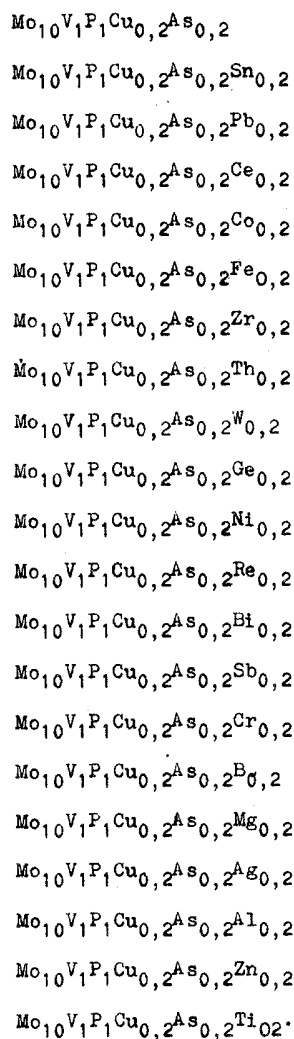
Rentgenovou difrakční analýzou byla potvrzena struktura heteropolykyselin.

S výše uvedenými katalyzátory byly provedeny kontinuální reakce. Po celkové reakční době katalyzátoru 30 až 120 dní potvrdila rentgenová difrakční analýza, že se struktura katalyzátorů nezměnila.

Příklad 2

100 g kysličníku molybdenového, 6,3 g kysličníku vanadičného, 1,1 g kysličníku měďnatého, 8,0 g kyseliny ortofosforečné, 1,8 g kyseliny pyroarseničné a 2,1 g kysličníku cínu se použijí jako výchozí látky k přípravě katalyzátoru o složení: $\text{Mo}_{10}\text{V}_1\text{P}_1\text{Cu}_{0,2}\text{As}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$, stejným způsobem jako v příkladu 1. U vysušeného produktu byla potvrzena struktura heteropolykyseliny difrakčními píky rentgenové difrakční analýzy při $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ atd.

2,1 g kysličníku cínu ve výše uvedeném postupu se postupně nahradí 3,2 g kysličníku olovnato-olovičitého, 2,4 g kysličníku ceru, 1,1 g kysličníku kobaltnato-kobaltitého, 1,1 g kysličníku železa, 1,7 g kysličníku zirkonu, 3,7 g kysličníku thoričitého, 3,2 g kysličníku wolframového, 1,5 g kysličníku germania, 1,0 g kysličníku nikelnatého, 3,4 g kysličníku rhenistého, 3,2 g kysličníku vizmutu, 2,0 g kysličníku antimónitého, 1,4 g kysličníku chromového, 0,9 g kyseliny borité, 0,6 g kysličníku hořečnatého, 1,6 g kysličníku stříbrného, 0,7 g kysličníku zinečnatého, 1,1 g kysličníku titanu a získají se vysušené produkty následujícího složení:



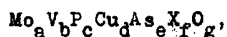
Struktura heteropolykyselin těchto katalyzátorů byla potvrzena difrakčními píky rentgenové difrakční analýzy při $2\theta = 8,0^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ$ atd.

S výše uvedenými katalyzátory byly provedeny kontinuální reakce za stejných podmínek jako v příkladu 1.

Po reakční době 30 dnů potvrdila rentgenová difrakční analýza, že se struktura katalyzátoru nezměnila.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby katalyzátoru pro výrobu kyseliny metakrylové obecného vzorce



kde

Mo, V, P, Cu, As a O představují molybden, vanad, fosfor, měď, arsen a kyslík,
X znamená alespoň jeden z prvků vybraných ze skupiny zahrnující cín, olovo, cer, kobalt, železo, zirkon, thorium, wolfram, germanium, nikl, ehennium, vizmut, antimon, chrom, bor, hořčík, stříbro, hliník, zinek a titan a

a, b, c, d, e, f, a g představují poměr atomů prvků, kde

- a má hodnotu 10,
- b má hodnotu do 3, s výjimkou 0, výhodně 0,5 až 2,
- c má hodnotu 0,5 až 6, výhodně 0,5 až 3
- d má hodnotu do 3, s výjimkou 0, výhodně 0,01 až 1,0,
- e má hodnotu do 3, s výjimkou 0, výhodně 0,01 až 1,0,
- f má hodnotu 0 až 3, výhodně 0, až 1,0 a
- g má hodnotu záviselící na valencích a poměrech atomů ostatních prvků,

majícího strukturu heteropolykyseliny, vyznačující se tím, že se kysličník molybdenový nebo heteromolybdenová kyselina uvede do reakce s ostatními látkami obsahujícími zbývající shora uvedené základní prvky katalyzátoru smísením jednotlivých složek ve vodě, a výsledný roztok se odpaří k suchu.