



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

/223371
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 12 80
(21) [PV 8555-80]

(51) Int. Cl.³
B 01 J 31/05
C 07 C 27/22

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 03 86

{75}

Autor vynálezu

PROKOP ZDENĚK ing., ŘÍČANY, SETÍNEK KAREL ing. CSc., PRAHA

{54} Katalyzátor pro oxidaci, případně oxidativní dehydrogenaci organických sloučenin a způsob jeho výroby

1

2

Vynález se týká katalyzátoru pro oxidaci, případně oxidativní dehydrogenaci organických sloučenin v plynné nebo kapalně fázi kyslíkem, příp. vzduchem, který sestává z prostorových styren-divinylbenzenových makromolekul s obsahem divinylbenzenu 10 až 40 % o průměrné molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^6$, přičemž všechna, nebo část benzenových jader zbylých v původním styren-divinylbenzenovém řetězci je substituována sulfoskupinami v průměrném množství 1,90 mmol/g a kromě těchto skupin jsou v makromolekulární struktuře katalyzátorů obsaženy chinonové skupiny v průměrné koncentraci 2,60 mmol/g a karboxylové skupiny v průměrném množství 1,72 mmol/g.

Popsaný katalyzátor se vyrábí tak, že se chlormethylovaný, makroporézní styren-divinylbenzenový kopolymer o průměrné molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^6$ sulfonuje koncentrovanou kyselinou sírovou, oleem, koncentrovanou kyselinou chlórsulfonovou nebo kyslíčnickem sírovým za použití rozpouštědla např. 1,2-dichlorethanu nebo bez jeho přítomnosti v rozmezí teplot 60 až 280 °C a doby provádění reakce v rozmezí 0,5 až 12 hodin.

Vynález se týká katalyzátoru pro oxidaci, případně oxidativní dehydrogenaci organických sloučenin a způsobu jeho výroby.

Oxidace, respektive oxidativní dehydrogenace organických sloučenin kyslíkem, příp. vzduchem, probíhá samovolně velmi pomalu a neselektivně, a proto se provádí v technické praxi vesměs za pomoci katalyzátorů. Katalyzátory mají za úkol aktivovat molekuly kyslíku tím, že s nimi vytvářejí přechodně existující sloučeniny, které jsou schopné v dalším kroku reagovat s oxidovanou látkou, čímž se z ní vytvoří oxidovaný produkt, a to buď obohacením kyslíkem, nebo ochuzením vodíkem.

Jako katalyzátorů se k tomuto účelu používá především některých kovů (čs. pat. č. 147 289), oxidů kovů (Ind. Eng. Chem. 35, 279 /1943/) nebo komplexních sloučenin kovů (A. S. Hay, H. S. Blanchard: Can. J. Chem. 43, 1306 /1965/, Hydrocarbon Process. 50, 212 /1971/). Existují také katalyzátory, které neobsahují žádný atom kovu a jsou schopny aktivace molekulárního kyslíku do reaktivní formy. Pyrolýzou polyakrylonitrilu za definovaných podmínek byl připraven katalyzátor použitelný pro řadu oxidačních, respektive dehydrogenačních reakcí (J. Appl. Polym. Sci. 7, 1863 /1975/, J. Polym. Sci. 2, 1667 /1964/), kondenzací diazotovaného benmidinu s chinonem byl vytvořen polymer (Polymer Sci. /SSSR/ 8, 545 /1966/) nebo vazbou chinonu na tepelně stálý polymer (Israel Pat. Appl. No 27 593) byly připraveny katalyzátory pro oxidativní dehydrogenace. K tomuto druhu patří katalyzátor uvedený v tomto vynálezu.

Při jeho přípravě se vychází z makroporézního styren-divinylbenzenového kopolymeru s obsahem divinylbenzenu v rozmezí 6 až 25 % hmot., o velikosti částic 0,1 až 1 mm a měrném povrchu 16 až 160 m²/g. Nejlepších konečných výsledků se dosahuje s kopolymery, majícími největší měrný povrch při co nejmenším obsahu divinylbenzenu. Vybraný kopolymer se v první fázi podrobí chlormethylaci pomocí chlormethylmethyletheru za katalýzy chloridem hliníovým (J. Chem. Soc. 4097 /1953/; US pat. č. 2 689 832). Výchozí kopolymer se před vlastní reakcí nabobtná v chlormethylmethyletheru nebo ve vhodném rozpouštědle a vlastní reakce se provádí při zvýšené teplotě v uzavřené nádobě se zpětným chladičem. Získaný produkt se zbaví všech nežádoucích příměsí z reakčního prostředí, zvláště zbytký sloučenin hliníku. Vyčištěný a izolovaný chlormethylovaný styren-divinylbenzenový makroporézní kopolymer se pak může použít k vlastní přípravě katalyzátorů podle tohoto vynálezu, nebo pro docílení vyšší konečné katalytické aktivity je možno provést další operaci, a to kondenzací uvedeného kopolymeru s hydrochinonem katalyzovanou chloridem hliníovým, chloridem zinečnatým nebo chloridem cínitým v rozpouštědle a za zvýšené teploty (J. Polym.

Sci., Část A 3, 1835 /1965/). Po skončení této reakce se produkt zbaví příměsí z reakčního prostředí analogicky jako v případě chlormethylace výchozího kopolymeru.

Podstatou tohoto vynálezu je katalyzátor pro oxidaci, případně oxidativní dehydrogenaci organických sloučenin v plynné nebo kapalně fázi kyslíkem, příp. vzduchem, který sestává z prostorových styren-divinylbenzenových makromolekul s obsahem divinylbenzenu 10 až 40 % o průměrné molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^6$, přičemž všechna nebo část benzenových jader zbylých v původním styren-divinylbenzenovém řetězci je substituovaná sulfoskupinami v průměrném množství 1,90 mmol/g a kromě těchto skupin jsou v makromolekulární struktuře katalyzátoru obsaženy chinonové skupiny v průměrné koncentraci 2,60 mmol/g a karboxylové skupiny v průměrném množství 1,72 mmol/g. Tento katalyzátor se vyrábí tak, že se chlormethylovaný, makroporézní styren-divinylbenzenový kopolymer o průměrné molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^6$ sulfonuje koncentrovanou kyselinou sírovou, oleem, koncentrovanou kyselinou chlorsulfonovou nebo kysličníkem sírovým za použití rozpouštědla, například 1,2-dichlorethanu nebo bez jeho přítomnosti v rozmezí teplot 60 až 280 °C a doby provádění reakce v rozmezí 0,5 až 12 hodin. Použitý chlormethylovaný, makroporézní styren-divinylbenzenový kopolymer je před sulfonací a rozkladem ještě kondenzován s hydrochinonem, chinonem při použití rozpouštědla, například dioxanu, za katalýzy katalyzátory Friedelova-Craftsova typu, jako chloridu hliníového, chloridu zinečnatého nebo chloridu cínitého při teplotě 100 stupňů Celsia.

Získaný produkt je výhodné extrahovat před použitím jako katalyzátor vhodným rozpouštědlem v kontinuálním extraktoru, neboť touto operací se zmenší obsah látek, které se mohou vylučovat v průběhu katalytické reakce do produktů, zvláště v případě reakcí v kapalně fázi. K extrakci se s výhodou používá dioxan, methanol, aromatické uhlovodíky nebo jejich kombinace.

Získaný polymerní katalyzátor tvoří částičky, které se velikostí neliší od částic původního výchozího makroporézního styren-divinylbenzenového kopolymeru. Získané částičky jsou černé barvy, jejich měrný povrch se pohybuje od 12 do 185 m²/g. Tento katalyzátor je možno použít při reakcích prováděných při teplotách do 150 °C, neboť při vyšších teplotách se začíná rozkládat, a to především odštěpováním sulfoskupin z polymeru, čímž dochází ke snižování jeho katalytické aktivity a k znečišťování produktu reakce. Jak bylo prokázáno, je katalyzátor podle tohoto vynálezu aktivní při reakcích jak v plynné, tak i v kapalně fázi.

Jeho katalytická aktivita byla prokázána především při oxidaci organických látek, obsahujících kyslík, zvláště alifatických alko-

hořů a aldehydů a aromatických aldehydů apod. Katalytická aktivita tohoto katalyzátoru je podmíněna přítomností kyselých sulfoskupin, a proto dochází k jejímu snižování v případě, že v reakční směsi jsou obsaženy bazické látky, které tyto kyselé funkční skupiny neutralizují. Odstraní-li se tyto bazické látky z katalyzátoru vymytím vhodným roztokem silné kyseliny, regeneruje se opět původní katalytická aktivita.

Katalytické reakce s použitím katalyzátoru podle tohoto vynálezu se provádějí nejlépe takto:

Plynná fáze:

Katalyzátor je umístěn v trubkovém reaktoru na děrované podložce s otvory menšími, než jsou nejmenší částice katalyzátoru a reaktor je zahřát na reakční teplotu. Přes děrovanou podložku se do reaktoru přivádějí vhodnou rychlostí a ve vhodném poměru páry oxidovaných látek a kyslíku, případně vzduchu, předehřáté na reakční teplotu. Po průchodu vrstvou katalyzátoru se reakční směs ochladí tak, aby oxidační produkty zkapalněly a tím byly odděleny od nezreagovaného kyslíku, příp. inertních plynů. Celé toto zařízení může být přizpůsobeno tak, aby mohlo pracovat za zvýšeného tlaku.

Kapalná fáze:

Katalyzátor je umístěn v reaktoru, který je s výhodou opatřen zařízením k míchání jeho obsahu. Do reaktoru se kromě katalyzátoru naplní oxidovaná látka, případně vhodné rozpouštědlo ve vhodném poměru a volný prostor nad kapalinou v reaktoru se naplní plynným kyslíkem, případně vzduchem. Je možné konstruovat reaktor tak, že kapalné i plynné složky reaktorem nepřetržitě procházejí. V tom případě je třeba opatřit reaktor zařízením, které předchází odnášení katalyzátoru vlivem procházejících látek. Reaktor je opatřen zařízením k jeho vyhřátí na reakční teplotu a případně zařízením k předehřátí procházejících látek. Celé zařízení reaktoru může být přizpůsobeno tak, aby mohlo pracovat za zvýšeného tlaku. Po průchodu reaktorem se reakční směs ochladí a oddělí se plynné komponenty od kapalných.

Za pomoci katalyzátoru podle tohoto vynálezu byly oxidovány v plynné i kapalně fázi tyto látky: ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, butyraldehyd, isobutyraldehyd, isovaleraldehyd, cyklohexanol a benzaldehyd. Oxidace byla prováděna při teplotě 120 °C, tlaku kyslíku 0,8 mPa a různých poměrech oxidovaných látek ke kyslíku.

Polymerní katalyzátor podle tohoto vynálezu je především výhodný tím, že neobsahuje žádný kov. Vzhledem k tomu, že pro oxidační katalyzátory jsou neaktivnější ko-

vy platinové skupiny periodické soustavy prvků, které jsou velmi drahé, je výhoda tohoto katalyzátoru v cenových relacích. Cenově výhodná je také jeho příprava. Vychází se z kopolymeru, který je průmyslově vyráběn, neboť je základem pro přípravu velké části organických ionexů a činidla potřebná k jeho přípravě jsou levná, zvláště použijí-li se v technické kvalitě, což je možné. Další výhodou tohoto katalyzátoru je skutečnost, že je chemicky stálý. Nevýhodou je citlivost jeho katalytické aktivity vůči bazickým látkám a stálost pouze do teploty 150 °C.

Příprava katalyzátoru a jeho využití je popsáno v následujících příkladech, které však nevyčerpávají všechny možné způsoby.

Příklad 1

100 g chlormethylovaného makroporézního styren-divinylbenzenového kopolymeru, obsahujícího 10 % divinylbenzenu, bylo 16 hodin botnáno v 1200 ml 96 % kyseliny sírové. Potom byla teplota zvýšena na 180 °C a udržována po dobu 6 hodin za neustálého míchání směsí. Po schladnutí byla provedena dekantace, filtrace a promývání získaného produktu destilovanou vodou do ztráty reakce eluátu na sírany. Dále byla provedena extrakce dioxanem po dobu 20 hodin. Katalyzátor byl předsušen pod infralampou a sušen po dobu 6 hodin při 105 °C ve vakuové sušárně. Takto připravený katalyzátor bude dále uváděn pod označením MS-Cl-10. Jeho složení je: 77,4 % hmot. C, 6,5 % hmot. H₂, 8,8 % hmot. O₂, 7,3 % hmot. S. Podobně byl připraven katalyzátor z chlormethylovaného makroporézního styren-divinylbenzenového kopolymeru s 25 procenty divinylbenzenu, který je dále uváděn pod označením MS-Cl-25.

Příklad 2

100 g chlormethylovaného makroporézního styren-divinylbenzenového kopolymeru obsahujícího 10 % divinylbenzenu bylo botnáno po dobu 16 hodin ve 400 ml dioxanu. Potom bylo přidáno 100 g hydrochinonu, 200 ml dioxanu a 10 g čerstvě přetaveného chloridu zinečnatého. Po dobu 6 hodin byla reakční směs refluxována za intenzivního míchání. Za horka byla provedena filtrace a promytí alkoholem a dále byl polymer extrahován methanolem po dobu 8 hodin. Po oddělení polymeru od rozpouštědla byl sušen 6 hodin při 105 °C ve vakuové sušárně. 93 g takto připraveného polymeru bylo podrobena reakci s kyselinou sírovou podle postupu uvedeného v příkladu 1. Získaný katalyzátor je uváděn pod označením MS-Hydr-10. Jeho složení je: 79,5 % hmot. C, 6,6 % hmot. H₂, 8,6 % hmot. O₂, 5,3 % hmot. S. Podobně jako v příkladu 1 byl připraven

katalyzátor s 25 % divinylbenzenu označený dále MS-Hydr-25.

Příklad 3

Testování katalytické aktivity v plynné fázi bylo prováděno ve skleněném průtokovém reaktoru, který byl přes dávkovací ventil připojen přímo k plynovému chromatografu. 0,5 g katalyzátoru MS-Hydr-10 z příkladu 2 bylo při teplotě 120 °C nejprve hodinu sušeno proudem dusíku (50 ml/min) a pak 2 hodiny oxidováno kyslíkem (50 ml/min). Po tomto postupu bylo započato s dávkováním 2-propanolu rychlostí 1,87 g/h při průtoku kyslíku 684 ml/h (molární poměr 2-propanolu ke kyslíku = 1). Po hodině dávkování měla reakční směs opouštějící reaktor následující složení: 8,5 % hmot. propanu, 10,2 % hmot. diisopropyletheru a 7,9 % hmot. acetonu. Při použití katalyzátoru MS-Hydr-25, složení 79,2 % hmot. C, 6,7 % hmot. H₂, 8,8 % hmot. O₂, 5,3 % hmot. S, bylo za stejných reakčních podmínek složení reakční směsi následující: 9,2 procenta hmot. propanu, 10,7 % hmot. diisopropyletheru a 12,4 % hmot. acetonu.

Příklad 4

Testování katalytické aktivity v kapalně fázi za tlaku bylo prováděno v tlakovém ná-

sadovém, kovovém reaktoru. Reaktor byl připevněn na třepací vačce a připojen kapilárkou na tlakovou láhev s kyslíkem přes redukční ventil, které dovoloval při stálém nastaveném tlaku kyslíku jeho doplňování podle toho, jak v reaktoru ubýval vlivem reakce. Reakční teplota byla 120 °C a tlak 0,8 mPa. Do reaktoru bylo předloženo 2,5 mililitru 2-propanolu a 0,5 g katalyzátoru MS-Cl-10 z příkladu 1. Po 4 hodinách chodu reakce bylo složení reakční směsi toto: 2,0 % hmot. diisopropyletheru a 4,9 % hmot. acetonu. Při použití katalyzátoru MS-Hydr-10 z příkladu 2 za stejných reakčních podmínek bylo složení reakční směsi po stejné době: 1,8 % hmot. diisopropyletheru a 5,6 procenta hmot. acetonu. Při použití katalyzátoru MS-Hydr-25 z příkladu 2: 2,8 % hmot. diisopropyletheru a 11,2 % hmot. acetonu.

Příklad 5

Stejným způsobem jako v příkladu 4 bylo do reaktoru naplněno 2,5 ml 2-butanolu a 0,5 g katalyzátoru MS-Hydr-10 z příkladu 2. Při stejných reakčních podmínkách jako v příkladu 4 bylo složení reakční směsi po 4 hodinách reakce toto: 5,5 % hmot. diisobutyletheru, 7,5 % hmot. methylethylketonu a 10,4 % hmot. neznámých produktů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro oxidaci, případně oxidativní dehydrogenaci organických sloučenin v plynné nebo kapalně fázi kyslíkem, případně vzduchem, který sestává z prostorových styren-divinylbenzenových makromolekul s obsahem divinylbenzenu 10 až 40 % o průměrné molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^5$, přičemž všechna nebo část benzenových jader zbylých v původním styren-divinylbenzenovém řetězci je substituována sulfoskupinami v průměrném množství 1,90 mmol/g a kromě těchto skupin jsou v makromolekulární struktuře katalyzátoru obsaženy chinonové skupiny v průměrné koncentraci 2,60 mmol/g a karboxylové skupiny v průměrném množství 1,72 mmol/g.

2. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že se chlormethylování, makroporézní styren-divinylbenzenový

kopolymer o průměrné molekulové hmotnosti $1 \cdot 10^5$ sulfonuje koncentrovanou kyselinou sírovou, o'eem, koncentrovanou kyselinou chlorsulfonovou nebo kyslíčným sírovým za použití rozpouštědla např. 1,2-dichlorethanu nebo bez jeho přítomnosti v rozmezí teplot 60 až 280 °C a doby provádění reakce v rozmezí 0,5 až 12 hodin.

3. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 2, vyznačený tím, že použitý chlormethylování, makroporézní styren-divinylbenzenový kopolymer je před sulfonací ještě kondenzován s hydrochinonem, chinonem při použití rozpouštědla, například dioxanu, za katalýzy katalyzátory Friedelova-Craftsova typu jako chloridu hlinitého, chloridu zinečnatého nebo chloridu cíničitého při teplotě 100 °C.