



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208792

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/22

(22) Přihlášeno 01 11 79

(21) (PV 7441-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 11 78
(P-210699) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 04 84

(72)
Autor vynálezu

WASILEWSKI JERZY prof., KĘDZIERZYN-KOŹLE, MAKOWSKA-HAUKE
HANNA dr., GLIWICE, PERKOWSKI JAN dr., MAJCHRZAK ZDZISŁAWA
ing., KĘDZIERZYN-KOŹLE, LACHMAN IGNACY ing., BADURA JERZY ing.,
TKOCZ ZOFIA ing., GLIWICE, MUCHOROWSKI LEONARD ing., BRZEG
DOLNY a MAJEWSKI JANUSZ ing., WROCLAW (PLR)

(73)
Majitel patentu

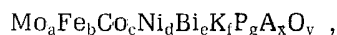
INSTYTUT CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ „BLACHOWNIA”,
KĘDZIERZYN-KOŹLE (PLR)

(54) Způsob výroby akroleinu a methakroleinu

1

2

Tento vynález se týká způsobu výroby akroleinu a metakroleinu oxidací propylenu anebo isobutylenu v plynné fázi molekulárním kyslíkem při zvýšené teplotě v přítomnosti vodní páry a jiného inertního plynu a také v přítomnosti katalyzátoru



kde

A znamená alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny zahrnující prvky hliník, rhenium, germanium a skandium,

a znamená 12,

b znamená 0,5 až 7,0,

c znamená 0 až 15,

d znamená 0 až 15,

e znamená 0,1 až 4,0,

f znamená 0,01 až 0,5,

g znamená 0 až 4,

x znamená 0,005 až 0,5 a

y znamená číslo, které je závislé na valenci a atomovém poměru ostatních prvků tvořících katalyzátor.

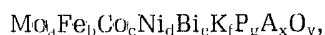
Tento vynález se týká způsobu výroby akroleinu a methakroleinu oxidací vhodných olefinů v přítomnosti katalyzátorů tvořeného systémem komplexních kysličníků. Způsob výroby akroleinu a methakroleinu z propylenu a isobutylenu spočívá obvykle v tom, že se tyto sloučeniny oxidují v plynné fázi kyslíkem a nejčastěji vzduchem, v přítomnosti katalyzátoru tvořeného kyslíkatými sloučeninami prvků, jako jsou molybden, kobalt, nikl, železo, vizmut, fosfor, kadmium, zinek a telur.

Podle britského patentu č. 1 038 274 se způsob oxidace propylenu na akrolein provádí v přítomnosti katalyzátoru sestávajícího z kysličníků vizmutu, molybdenu a železa. Při této metodě se dosahuje výtěžku akroleinu nejvýše 75 %.

Metoda podle německého patentu číslo 2 038 749 se týká postupu oxidace propylenu, který se provádí v přítomnosti katalyzátoru zahrnujícího kyslíkaté sloučeniny vizmutu, molybdenu, železa, niklu, kobaltu, fosforu a draslíku. Dále je znám katalyzátor pro oxidaci propylenu sestávající kromě prvků uvedených ve shora zmíněném německém patentu také z wolframu, křemíku a thalia.

Hlavní nedostatek katalyzátorů uvedených výše spočívá především v nízkém výtěžku nenasyčených aldehydů, které se získávají oxidací olefinů za použití uvedených katalyzátorů a v přítomnosti thalia ve sloučeninách tvořících katalyzátor, což je vážným nebezpečím pro pracovníky, nemluvě o znečištění okolí prvkem jedovatých vlastností.

Podstata vynálezu spočívá v oxidaci propylenu nebo isobutylenu v parní fázi, při teplotě 250 až 450 °C a za tlaku mezi tlakem atmosférickým až 1 MPa, v plynné směsi tvořené 5 až 18 % objemovými molekulárního kyslíku, 10 až 60 % objemovými vodní páry, 20 až 70 % objemovými inertního plynu a 1 až 10 % objemovými propylenu nebo isobutylenu v přítomnosti katalyzátoru empirického vzorce



kde

A znamená alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující hliník, rhenium, germanium a skandium,

a znamená 12,

b znamená 0,5 až 7,0,

c znamená 2 až 15,

d znamená 1 až 15,

e znamená 0,1 až 4,0,

f znamená 0,01 až 0,5,

g znamená 0,2 až 4,

x znamená 0,005 až 0,5 a

y znamená číslo, které je závislé na valenci a atomovém poměru ostatních prvků tvořících katalyzátor.

Doba styku reaktivní plynné směsi s katalyzátorem je 0,5 až 10 sekund. Reakce se

může provádět jak na pevném loži katalyzátoru, tak v loži, které je ve vznosu.

Podle vynálezu je možné dosáhnout maximálně 99% molární konverze propylenu nebo isobutylenu, 90 až 97% molární selektivity na akrolein a asi 75% molární selektivity na methakrolein.

Oxidace propylenu nebo isobutylenu na akrolein nebo methakrolein se způsobem podle vynálezu provádí v parní fázi v přítomnosti oxidačního katalyzátoru shora uvedeného vzorce, přičemž tento katalyzátor je nanesen na silikagelu, rozsvíkové zemiň, kysličníku titaničitým nebo kysličníku zirkoničitým, při teplotě od 250 do 450 °C, za tlaku mezi tlakem atmosférickým až 1 MPa, a přes katalyzátor se vede plynná směs tvořená 1 až 10 % objemovými propylenu nebo isobutylenu, 5 až 18 % objemovými molekulárního kyslíku, 10 až 60 % objemovými vodní páry a 20 až 70 % objemovými inertního plynu.

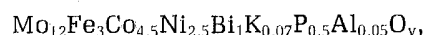
Doba styku s katalyzátorem je 0,5 až 10 sekund.

Metodou podle vynálezu je možné dosáhnout vysokého výtěžku oxidace olefinů na příslušné nenasyčené aldehydy tím, že se olefiny vedou přes katalyzátor tvořený složkami, jako je hliník, rhenium, skandium a germanium.

Způsob podle vynálezu ilustrují dále příklady provedení.

Příklad 1

Katalyzátor se vyrobí za teploty 95 °C tím, že se smíchají roztoky prvků tvořících katalyzátor, které jsou ve formě solí kovů, za přídavku mikrogranulovaného kysličníku křemičitého „Arsil“ jako nosiče s uzavřenými póry, a močoviny jako nadouvadla, v množství 3 % hmotnostních, vztaženo na hmotu tvořenou kyslíkatými látkami katalyzátoru, která sestává z



a obsahuje 30 % nosiče.

40 cm³ peletovaného a při 600 °C kalcinovaného katalyzátoru se naplní do reaktoru tvaru trubice o průměru 25 mm, vyrobeného z nerezavějící oceli.

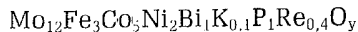
Katalyzátor se zahřeje na předem stanovenou reakční teplotu a potom se do reaktoru zavádějí požadované reakční složky. Objemové složení vzniklé plynné reakční směsi je uvedeno dále v tabulce 1.

Propylen se oxiduje za teploty 320 až 480 °Celsia a ostatní výrobní parametry se mění způsobem uvedeným v tabulce 1, kde jsou také uvedeny výsledky oxidace propylenu. Množství produktů z oxidace propylenu, které vznikly ve směsi po reakci, se stanoví známými analytickými metodami, které jsou založeny na výpočtu konverze propylenu, stejně jako selektivity a výtěžku akroleinu a kyseliny akrylové.

Podmínky pro oxidaci a zjištění výsledky jsou shrnuty v tabulce 1.

Příklad 2

Vyrobí se katalyzátor, který sestává z

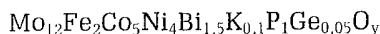


a obsahuje 35 % hmotnostních velmi jemného kysličníku křemičitého „Aerosil 200“.

K roztoku molybdenanu amonného se během syntézy katalyzátoru přidá uhličitán amonný v množství 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost vzniklé katalyticky působící kyslíkaté sloučeniny.

Příklad 3

Vyrobí se katalyzátor, který sestává z

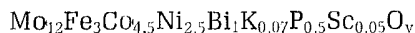


a obsahuje 30 % hmotnostních „Arsilu“ jako nosiče.

Do získané látky určené k přípravě katalyzátoru se během syntézy zavede 12 % hmotnostních močoviny, vztaženo na hmotnost aktivní složky.

Příklad 4

Vyrobí se katalyzátor, který sestává z

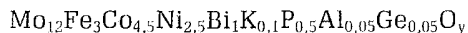


a obsahuje 15 % hmotnostních kysličníku zinečnatého jako nosiče.

Během výroby se jako nadouvadla použije 15 % močoviny a kyseliny oxalové, vztaženo na hmotnost aktivní hmoty katalyzátoru. Močovina a kyselina oxalová se použijí v poměru 2 : 1.

Příklad 5

Vyrobí se katalyzátor, který sestává z



a obsahuje 10 % hmotnostních mletého porcelánu jako nosiče.

Během výroby se jako nadouvadla použije 5 % hmotnostních škrobu, vztaženo na hmotnost katalyticky aktivní hmoty.

Příklad 6

Vyrobí se katalyzátor, který sestává z

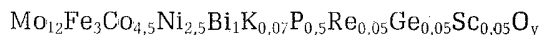


a který obsahuje 30 % hmotnostních „Arsilu“ jako nosiče.

Při výrobě katalyzátoru se přidá 15 % hmotnostních melaminu, vztaženo na hmotnost katalyticky aktivní hmoty.

Příklad 7

Vyrobí se katalyzátor, který sestává z

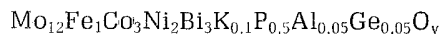


a obsahuje 1 % hmotnostní kysličníku titaničitého jako nosiče.

Během výroby se před tvarováním katalyzátoru přidá 5 % hmotnostních sacharózy, vztaženo na hmotnost katalyticky aktivní hmoty.

Příklad 8

Vyrobí se katalyzátor, který má složení

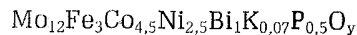


a obsahuje 30 % hmotnostních „Aerosilu“ jako nosiče.

Během výroby se před tvarováním katalyzátoru přidá 10 % hmotnostních močoviny.

Příklad 9 (Srovnávací)

Vyrobí se katalyzátor, který sestává z



a obsahuje 30 % hmotnostních kysličníku křemičitého „Arsil“ jako nosiče. Katalyzátor se tvaruje bez přídavku nadouvadla.

S katalyzátory, jak jsou uvedeny v příkladech 2 až 9, se oxiduje propylen. Přitom se postupuje podle příkladu 1, za použití směsi reakčních složek sestávající z 6 % objemových propylenu, 59 % objemových vzduchu a 35 % objemových vodní páry.

Zdánlivá doba styku, vypočtená pro teplotu 0 °C a tlak 0,1 MPa, je 3,6 sekund. Postup se provádí za atmosférického tlaku. Reakční teplota a výsledky získané oxidací jsou uvedeny dále v tabulce 2.

Příklad 10

Za použití katalyzátoru a reaktoru jako v příkladu 1 se oxiduje parní plynná směs, která sestává z 6,5 % isobutylenu, 60 % vzduchu a 33,5 % vodní páry, přičemž procentuální údaje jsou uvedeny objemově.

Reakční teplota je 400 °C a doba styku 5 sekund. Za použití těchto podmínek zreaguje 98,5 % isobutylenu, se 75,3% selektivitou na methakrolein.

Tabulka 1

Číslo	Reakční teplota °C	Tlak MPa	Doba styku s ¹⁾	Objemové složení syntézního plynu, % obj.	Propylen	Kyslík	Dusík nebo jiný inertní plyn	Voda	Konverze propylenu %	Selektivita % mol. Akrolein	Výtěžek % mol. Akrolein	Kyselina akrylová
1	320	0,1	3,6	12	6	12	47	35	78,4	98,0	76,8	1,0
2	350	0,1	3,6	12	6	12	47	35	89,4	97,4	87,1	n
3	380	0,1	3,6	12	6	12	47	35	99,4	97,0	96,4	2,4
4	400	0,1	3,6	12	6	12	47	35	99,6	92,4	92,0	3,0
5	320	0,1	10,8	12	6	12	47	35	92,8	97,0	90,0	0,7
6	350	0,1	7,2	12	6	12	47	35	93,0	97,5	90,7	1,9
7	380	0,1	1,8	12	6	12	47	35	86,2	96,6	83,3	1,6
8	380	0,1	0,9	12	6	12	47	35	78,5	96,3	75,6	0,5
9	400	0,1	0,9	12	6	12	47	35	81,2	90,1	73,2	0,8
10	360	0,1	3,6	5	2	5	48	15	99,1	95,9	95,0	3,0
11	380	0,1	3,6	13	8	13	49	30	90,2	97,6	88,0	2,0
12	380	0,2	1,8	12	6	12	47	35	89,4	96,8	86,5	1,8
13	380	0,4	0,9	12	6	12	47	35	80,3	96,0	77,1	0,6

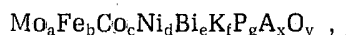
¹⁾ Doba styku vypočtena pro teplotu 0 °C a tlak 0,1 MPa
n = nebylo nalezeno

Tabulka 2

Příklad	Reakční teplota °C	Konverze propylenu %	Selektivita Akrolein	% mol. Kyselina akrylová	Výtěžek Akrolein	% mol. Kyselina akrylová
2	360	96,2	95,3	2,5	91,7	2,4
3	380	96,9	93,9	2,2	91,0	2,1
4	380	94,7	92,4	1,8	87,5	1,7
5	380	95,3	93,8	2,6	89,4	2,5
6	380	96,1	93,4	2,7	92,3	2,6
7	380	95,8	96,0	2,4	92,0	2,3
8	380	97,2	96,7	2,1	94,0	2,0
9	380	91,0	92,1	4,1	83,8	3,7

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby akroleinu nebo methakroleinu oxidací plynné směsi obsahující 1 až 10 % objemových propylenu nebo isobutylenu, 5 až 18 % objemových molekulárního kyslíku, 10 až 60 % objemových vodní páry a 20 až 70 % objemových inertního plynu při teplotě 250 až 450 °C za tlaku mezi tlakem atmosférickým a 1,0 MPa a v přítomnosti kyslíkatého katalyzátoru obsahujícího molybden, železo, kobalt, nikl, vizmut, draslík a fosfor, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti katalyzátoru empirického vzorce



kde

A znamená alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující hliník, rhenium, germanium a skandium,

a znamená 12,

b znamená 0,5 až 7,0,

c znamená 2 až 15,

d znamená 1 až 15,

e znamená 0,1 až 4,0,

f znamená 0,01 až 0,5,

g znamená 0,2 až 4,

x znamená 0,005 až 0,5 a

y znamená číslo, které je závislé na valenci a atomovém poměru ostatních prvků tvořících katalyzátor.