



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203197
(11) (B2)

[22] Přihlášeno 26 07 78
[21] [PV 4969-78]

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/21
B 01 J 23/16
B 01 J 23/85

[40] Zveřejněno 30 05 80

[45] Vydáno 15 10 83

(72)

Autor vynálezu

GUTTMANN ANDREW TYTUS, WARRENSVILLE a
GRASSELLI ROBERT KARL, CHAGRIN FALLS (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby nenasycených aldehydů a kyselin z propylenu nebo isobutylenu oxidací

1

Vynález se týká způsobu výroby aldehydů a kyselin z propylenu nebo isobutylenu oxidací propylenu nebo isobutylenu v plynné fázi molekulárním kyslíkem za teploty 200 až 600 °C za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího železo, bismut, molybden a promotory.

Způsob oxidování olefinů uváděním do styku s oxidačním činidlem a několikasožkovým katalyzátorem je znám. V americkém patentovém spise č. 3 642 930 se popisuje způsob, při kterém se některé komplexní katalyzátory, založené na železe, bismutu a molybdenu, mohou používat k oxidaci olefinů za vzniku nenasycených aldehydů a kyselin. Podobný způsob se popisuje také v americkém patentovém spise č. 4 001 317. Rovněž v britském patentovém spise číslo 1 437 235 jsou popsány katalyzátory založené na kysličnících bismutu a molybdenu, přičemž katalyzátor obsahuje alespoň jeden další prvek ze souboru tvořeného indiem, galliem, lantanem a hliníkem.

Katalyzátory, popsané ve shora uvedených patentových spisech, jsou skutečně velmi vhodné pro oxidaci olefinů na nenasycené aldehydy a kyseliny. Některé z uvedených katalyzátorů se však vyznačují menší redoxstabilitou, která je potřebná, jsou-li vystaveny náročným pracovním podmínkám.

2

Proto se občas v provozním zařízení stane, že množství kyslíku v přívodu do reaktoru společně s olefinem je buď větší nebo menší ve srovnání s nutnou hodnotou, což se může projevit podstatným poklesem účinnosti katalyzátorů, což je krajně nežádoucí.

Úkolem vynálezu je vyvinout nový způsob katalytické oxidace olefinů za vzniku nenasycených aldehydů a kyselin, kdy se používají katalyzátory s vysokou redoxstabilitou tak, že katalyzátor obstojí i při větších výkonech redox-podmínek, aniž by došlo k podstatnějšímu poklesu katalytické aktivity.

Těchto cílů se podle vynálezu dosahuje při způsobu výroby nenasycených aldehydů a kyselin z propylenu nebo isobutylenu oxidací propylenu nebo isobutylenu v plynné fázi molekulárním kyslíkem za teploty 200 až 600 °C za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího železo, bismut, molybden a promotory, který je vyznačen tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I



kde znamená

A alkalický kov, thalium, stříbro nebo jejich směs,

B kobalt, nikl, zinek, kadmium, beryllium, vápník, stroncium, baryum, radium nebo jejich směs,

X bismut, tellur nebo jejich směs,

M (1) dvouprvkový nebo několikaprvkový systém vybraný ze souboru zahrnujícího chrom s wolframem, germanium s wolframem, mangan s antimonem, chrom s fosforem, germanium s fosforem, měď s wolframem, měď s cínem, mangan s chromem, praseodym s wolframem, cer s wolframem, cín s manganem, mangan s germaniem, nebo jejich směsi,

(2) chrom, antimon, cer, olovo, germanium, bor, cín, měď nebo jejich směsi,

(3) dvouprvkový nebo několikaprvkový systém vybraný ze souboru zahrnujícího hořčík s fosforem, hořčík s mědí, hořčík s chromem, hořčík s wolframem, hořčík s cínem nebo jejich směs,

a číslo větší než nula až 5,

b číslo větší než nula až 20,

c číslo větší než nula až 20,

d číslo větší než nula až 20,

e číslo 0,01 až 12,

x číslo k vyhovění valenčním požadavkům ostatních prvků na kyslík, přičemž každý prvek nebo soustava prvků označená symbolem M jsou obsaženy v množství alespoň 1 % atomového se zřetelem na počet atomů ve složce M.

Tyto katalyzátory jsou s výhodou prosty india, gallia, lanthanu a hliníku.

Zvláště významné jsou ty katalyzátory, spadající do rozsahu výše zmíněného popisu, kde M je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří chrom s wolframem, germanium s wolframem, chrom s fosforem, germanium s fosforem, měď s wolframem, měď s cínem, mangan s chromem, cín s manganem, mangan s germaniem, olovo, bor, cín a hořčík s cínem.

Při výše uvedeném popisu, kde složka M znamená dvouprvkový nebo tříprvkový systém, jak je to popisováno v odstavcích 1. a 3., činí nejmenší možné množství každého prvku v systému 1, s výhodou 5 atom. %, přepočteno na celkový počet atomů v systému.

Způsoby oxidování propylenu a/nebo isobutylenu za vzniku odpovídajících aldehydů nebo kyselin jsou známy. Směs olefinu a molekulárního kyslíku, případně za přítomnosti vodní páry nebo jiného ředidla, se vede do styku s katalyzátorem za zvýšené teploty od asi 200 do 600 °C po kontaktní dobu dostačující k tomu, aby došlo ke konverzi použitého olefinu na očekávaný aldehyd a/nebo kyselinu. Obvykle obsahují produkty těchto reakcí velký podíl aldehydu a menší množství nenasyčené kyseliny, vznikající jako vedlejší produkt. Kontaktní doba může značně kolísat od několika sekund až do deseti až dvaceti sekund a i více. Reakci je možno provést za tlaku atmosférického, vyššího nebo nižšího, přičemž v provozním mě-

řtku se obvykle pracuje za tlaku vyššího, než je tlak atmosférický.

Významným a důležitým rysem postupu podle tohoto vynálezu je použitý specifický katalytický systém. Jako katalyzátor se může použít kterýkoli, pokud spadá do rozsahu výše uvedeného obecného vzorce, a za výhodné katalyzátory v rozsahu výše uvedeného obecného vzorce lze označit ty, které obsahují draslík, rubidium, cesium nebo jejich směsi a ty, které obsahují kobalt nebo nikl či jejich směsi; dále katalyzátory, obsahující draslík, rubidium, cesium nebo jejich směsi, dále také nikl nebo kobalt nebo jejich směsi, přičemž tyto posléze uvedené katalyzátory jsou zvláště vhodné.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu je možno připravit za použití dobře známých postupů. V této souvislosti je třeba připomenout, že postupy přípravy obdobných katalyzátorů jsou popsány v citovaných patentových spisech na začátku tohoto spisu. Katalyzátory se obvykle připravují koprecipitací rozpustných solí, ačkoliv lze použít celou řadu dalších běžných postupů. Přesnější podrobnosti jsou uvedeny v přípojených specifických příkladech.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu je možno použít bez nosičů, nebo mohou být na podkladu vhodného nosiče. Mezi ty patří kysličník křemičitý, hlinitý, Alundum, kysličník titaničitý, kysličník zirkoničitý, karbid křemíku a podobné látky. Katalyzátory mohou být použity v různých fyzikálních formách, například je možno použít katalyzátor ve formě pevného lože nebo ve formě zvířeného nebo pohyblivého lože.

Jak je to již výše uvedeno, je závažným význakem tohoto vynálezu, že katalyzátor, jak se používá, má vyšší a závažně lepší redox-stabilitu. Při používání provozního zařízení na výrobu nenasyčených aldehydů a kyselin z propylenu a isobutylenu dochází nevyhnutelně nutně k výkyvům. Jestliže množství molekulárního kyslíku v poměru k použitému olefinu ve styku s katalyzátorem podstatněji klesne v kteroukoli dobu pod žádoucí hodnotu, může dojít k závažnému poklesu katalytické účinnosti katalyzátoru. Ve shodě s postupem podle tohoto vynálezu se vyznačuje použitý katalyzátor daleko nižší snahou tržít katalytickou účinnost, je-li vystaven nepříznivým reakčním podmínkám. Z provozního hlediska má proto nově nalezený postup za použití piposovaných katalyzátorů podstatné výhody ve srovnání s dosud používanými postupy.

Pracovní příklady:

Se zřetelem na podrobnější vysvětlení postupu podle tohoto vynálezu jsou připojeny tyto další pracovní příklady.

Byly připraveny různé katalyzátory charakteru pevného lože, a to s obsahem 20% kysličníku křemičitého, a to za použití dále popisovaného postupu. Rovněž byla přípra-

vena řada katalyzátorů, nespadaících do rozsahu tohoto vynálezu; tyto katalyzátory byly připraveny pro srovnání.

Srovnávací katalyzátor A:

80 % $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiPo_{0,5}Mo_{12}O_x$ + 20 % kysličníku křemičitého.

Vodná suspenze (nadále označována jako roztok A), obsahující 37,00 g molybdenanu amonného $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$, 8,56 g vodného roztoku kyseliny fosforečné H_3PO_4 s obsahem 0,10 g na 1 ml, 38 ml vody a 25,43 g 40% solu kysličníku křemičitého. Odděleně se připraví další vodný roztok (označovaný jako roztok B), obsahující 21,17 g dusičnanu železitého $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 8,47 g dusičnanu bismutitého $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 12,7 g dusičnanu nikelnatého $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 22,87 g dusičnanu kobaltnatého $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 1,75 ml vodného roztoku dusičnanu draselného, obsahujícího v 1 ml 0,10 g uvedené látky.

Roztok A se nejprve vyhřeje na teplotu 45 až 55 °C, a za míchání se do roztoku A přikapává roztok B. Během přidávání roztoku B se teplota kompozice zvýší tak, že dosáhne na konci přidávání roztoku B hodnoty 75 až 80 °C. V míchání se potom pokračuje a teplota kompozice se udržuje v rozmezí od asi 80 do 85 °C, až se odpaří dostatečné množství vody a dosáhne se vznik husté pasty.

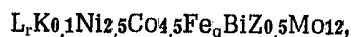
Tato hustá pasta se umístí v sušárně, kde se zahřívá 2,5 hodiny na teplotu 120 °C s tím, že se každých 30 minut promíchá. A zahřívá se potom ještě tak dlouho, až je zcela suchá. Vysušená pasta se dále zahřívá na vzduchu 3 hodiny na teplotu 290 °C, 3 hodiny na 425 °C, načež se dalším zahříváním 16 hodin na 550 °C připraví vlastní katalyzátor.

Srovnávací katalyzátor B

80 % $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiW_{0,5}Mo_{12}O_x$ + 20 % kysličníku křemičitého.

Výše uvedený postup pro přípravu srovnávacího katalyzátoru A se opakuje, že se použije v roztoku A místo kyseliny fosforečné vhodné odpovídající množství wolframanu amonného $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$.

Katalyzátory 1 až 21 odpovídají obecnému vzorci



$$\% \text{ průchodové konverze} = \frac{\text{mol zreagovaného propylenu}}{\text{mol propylenu v přívodu}} \cdot 100$$

$$\% \text{ selektivity} = \frac{\text{mol vzniklého produktu}}{\text{mol zreagovaného propylenu}} \cdot 100$$

kde

L znamená chrom, germanium, mangan nebo měď,

Z znamená wolfram, antimon, fosfor, cín, chrom, olovo, germanium nebo bor, a kde

q znamená 2 nebo 3,

r znamená 0 nebo 1, a

q + r se rovná 3

se připravují obecným postupem, jak byl zde výše popsán v souvislosti s přípravou srovnávacího katalyzátoru A. Tyto katalyzátory, složené ze základního katalyzátoru $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}BiMo_{12}O_x$ a promotorového systému $Fe_qL_rZ_{0,5}$ jsou popsány v následující tabulce I. V této tabulce jsou přesně popisovány pouze promotory, přičemž katalyzátory obsahují pochopitelně vyznačený promotor a základní katalyzátor.

Oxidace propylenu na akrolein a akrylovou kyselinu.

Se zřetelem na doložení vynikající redox—stability katalyzátorů podle tohoto vynálezu při použití v rámci postupu podle tohoto vynálezu se podrobí každý z popsaných katalyzátorů, jak jsou uvedeny v tabulce I, redox—testu tímto způsobem. Jako náplň reaktoru s pevným ložem se použije 5 ml každého z katalyzátorů, teplota katalyzátoru v reaktoru se zvýší na předem stanovenou hodnotu, a do reaktoru se vede přívod propylenu, kyslíku (ve formě vzduchu) a vody v poměru 1 : 2,3 : 4 takovou rychlostí, že zdánlivá kontaktní doba činí 3 sekundy, průtoková hodinová rychlost asi 0,07. Jakmile se projeví počátek reakce, odebere se vzorek produktu a analyticky se zjistí obsah akroleinu a kyseliny akrylové tak, že se zjistí počáteční katalytická aktivita katalyzátoru. Potom se poměr složek v přívodu, jak je uveden zde výše, změní na 1 : 0,7 : 4 a teplota katalyzátoru se zvýší na 400 °C. Tento přívod, chudý na kyslík, se vede do reaktoru za popsaných podmínek po dobu 2 hodin, potom se katalyzátor znovu zoxiduje přívodem kyslíku (ve formě vzduchu) spolu s párou v poměru 2,3 : 4, a tato plynná směs se vede na katalyzátor hodinu za reakční teploty, jak je uvedena v tabulce I. Obnoví se tok propylenu na začáteční hodnotě, a odebere se vzorek produktu, jakmile se chod reakce ustálí.

Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v další tabulce I. Jsou zde použity tyto další údaje:

hodnota účinnosti =
 $\frac{1}{2} [(konverze\ na\ akrolein + akrylovou\ kyselinu) + (selektivita\ na\ akrolein + akrylovou\ kyselinu)]$

Hodnota účinnosti, jak je zde výše definována, je mírou katalytické účinnosti katalyzátoru potud, že představuje funkci jak selektivity, tak i průchodové konverze.

Tabulka I

Příklad	Promotorový katalyzátor	Reakční teplota °C	Průchodová konverze kyselina akrylová	akrolein	Průchodová konverze akrolein + kyselina akrylová	Selektivita na akrolein + kyselinu akry- lovou	Hodnota účinnosti počáteční konečná	Ztráta %	Zlepšení v % proti srovná- vacímu kataly- zátoru
(1)	srovnávací katalyzátor								
A	Fe ₃ P _{0,5}	350	80,0	9,5	89,5	91,4	90	-26,7	—
A	Fe ₃ P _{0,5}	350	79,0	9,4	88,4	90,7	90	-20,0	—
B	Fe ₃ W _{0,5}	350	80,3	8,9	89,2	92,0	91	-19,0	+8,7
(2)	zlepšený redox—katalyzátor								
(A)	dvojitá substituce								
1	Fe ₂ CrW _{0,5}	350	80,4	7,7	88,1	92,9	91	-2,2	+29,0
2	Fe ₂ CrW _{0,5}	380	75,1	15,4	90,5	93,1	92	-2,2	+30,4
3	Fe ₂ GeW _{0,5}	380	74,0	12,1	86,1	93,5	90	-1,1	+29,0
4	Fe ₂ MnSb _{0,5}	350	76,3	12,0	88,3	92,1	90	-4,4	+24,6
5	Fe ₂ CrP _{0,5}	380	76,0	10,8	86,8	90,0	88	-4,5	+21,7
6	Fe ₂ GeP _{0,5}	380	79,6	8,9	88,5	93,0	91	-5,5	+24,6
7	Fe ₂ CuW _{0,5}	320	75,2	2,9	78,1	96,9	87	-6,9	+17,4
8	Fe ₂ CuW _{0,5}	350	73,4	6,8	80,2	93,9	87	-8,0	+15,9
9	Fe ₂ CuSn _{0,5}	350	78,7	6,9	85,6	93,3	89	-10,1	+15,9
10	Fe ₂ MnCr _{0,5}	320	79,9	4,6	85,5	93,1	89	-10,1	+15,9
11	Fe ₂ MnCr _{0,5}	350	80,3	11,1	91,4	92,5	92	-12,0	+17,4
12	Fe ₂ CrW _{0,5}	320	83,2	6,4	89,6	92,8	91	-11,0	+17,4
(b)	jednoduchá substituce								
13	Fe ₃ Cr _{0,5}	320	79,7	3,6	83,3	92,7	88	-10,2	+14,5
14	Fe ₃ Sb _{0,5}	320	74,7	10,8	85,5	88,0	87	-8,0	+15,9
15	Fe ₃ Ge _{0,5}	320	76,8	9,6	86,4	88,1	87	-11,5	+11,6
16	Fe ₃ Pb _{0,5}	320	76,6	4,3	80,9	89,1	85	-12,9	+7,3
17	Fe ₃ Ge _{0,5}	350	81,2	7,9	89,1	92,3	91	-14,3	+13,1
18	Fe ₃ B _{0,5}	350	79,1	11,8	90,9	90,9	91	-13,2	+14,5
19	Fe ₃ Sn _{0,5}	320	85,8	4,4	90,2	95,6	93	-19,4	+8,7
(c)	systémy s hořčíkem								
20	Mg _{7,5} Fe ₃ P _{0,5}	380	71,0	6,9	77,9	91,1	84	+2,4	+24,6
21	Mg _{7,5} Fe ₃ W _{0,5}	380	64,5	4,4	68,9	95,6	82	+1,2	+20,3

Z předchozího je možno odvodit, že se katalyzátor podle tohoto vynálezu při sledované reakci vyznačuje mnohem menší ztrátou hodnoty účinnosti (a ve skutečnosti se v případě některých katalyzátorů jeví zlepšení hodnoty účinnosti) ve srovnání s referenčními katalyzátory. Zname-

ná to, že se katalyzátory podle tohoto vynálezu při použití na sledované reakci vyznačují mnohem větší redox—stabilitou, jsou-li vystaveny nežádoucím reakčním podmínkám, to ve srovnání s běžnými katalyzátory.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nenasyčených aldehydů a kyselin z propylenu nebo isobutylenu oxidací propylenu nebo isobutylenu v plynné fázi molekulárním kyslíkem za teploty 200 až 600 °C za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího železo, bismut, molybden a promotory vyznačující se tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I



kde znamená

A alkalický kov, thalium, stříbro nebo jejich směs,

B kobalt, nikl, zinek, kadmium, beryllium, vápník, stroncium, baryum, radium nebo jejich směs,

x bismut, tellur nebo jejich směs,

M (1) dvouprvkový nebo několikaprvkový systém vybraný ze souboru zahrnujícího chrom s wolframem, germanium s wolframem, mangan s antimonem, chrom s fosforem, germanium s fosforem, měď s wolframem, měď s cínem, mangan s chromem, praseodym s wolframem, cer s wolframem, cín s manganem, mangan s germaniem nebo jejich směs,

(2) chrom, antimon, cer, olovo, germanium, bor, cín, měď nebo jejich směs,

(3) dvouprvkový nebo několikaprvkový systém vybraný ze souboru zahrnujícího hořčík s fosforem, hořčík s mědí, hořčík s chromem, hořčík s chromem a wolframem, hořčík s wolframem, hořčík s cínem nebo jejich směs,

a číslo větší než nula až 5,

b číslo větší než nula až 20,

c číslo větší než nula až 20,

d číslo větší než nula až 20,

e číslo 0,01 až 12,

x číslo k vyhovění valenčním požadavkům ostatních prvků na kyslík, přičemž každý prvek nebo soustava prvků označená symbolem M jsou obsaženy v množství alespoň 1 % atomového se zřetelem na počet atomů ve složce M.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde X znamená bismut. M systém vybraný ze souboru zahrnujícího chrom s wolframem, germanium s wolframem, chrom

s fosforem, germanium s fosforem, měď s wolframem, měď s cínem, mangan s chromem, cín s manganem, mangan s germaniem, olovo, bor, cín a hořčík s cínem, a číslo větší než nula až 0,5, b číslo 0,1 až 20, c číslo 0,1 až 20, d číslo 0,1 až 20, e číslo 0,01 až 6 a A, B, x má význam uvedený v bodu 1.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde znamená X bismut, M chrom s wolframem, A alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího draslík, rubidium a cesium a B nikl s kobaltem a a, b, c, d, e, x má význam uvedený v bodu 1.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde znamená X bismut, M mangan s chromem, A alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího draslík, rubidium a cesium, B nikl s kobaltem, a, b, c, d, e, x má význam uvedený v bodu 1.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde znamená X bismut, M mangan s antimonem, A alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího draslík, rubidium a cesium, B nikl s kobaltem, a, b, c, d, e, x má význam uvedený v bodu 1.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde znamená X bismut, M germanium s wolframem, A alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího draslík, rubidium a cesium, B nikl s kobaltem, a, b, c, d, e, x má význam uvedený v bodu 1.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde znamená X bismut, M chrom s wolframem, germanium s wolframem, chrom s fosforem, germanium s fosforem, měď s wolframem, měď s cínem, mangan s chromem, cín s manganem, mangan s germaniem, olovo, bor, cín nebo hořčík s cínem, A alkalický kov, B kobalt nebo nikl nebo jejich směs, a číslo 0,03 až 5, b číslo 0,1 až 20, c číslo 0,1 až 20, d číslo 0,1 až 20, e číslo 0,1 až 6 a x má význam uvedený v bodu 1.