



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226199

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 22 07 75
(21) (PV 2387-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 22 07 74
(490428) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/22
C 07 C 57/05

(72) Autor vynálezu

GRASELLI ROBERT KARL, CHAGRIN FALLS, SURESH DEV DHANARAJ,
MACEDONIA, HARDMAN HARLEY FOCH, LYNDHURST (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

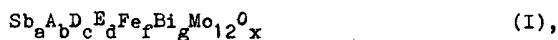
THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby akroleinu nebo methakroleinu a kyseliny akrylové nebo methakrylové

1

Způsob oxidace olefinů s různými vícesložkovými katalyzátory je znám. V americkém patentu č. 3 642 930 se uvádí, že určité komplexní katalyzátory se mohou používat při oxidaci olefinů na nenasycené aldehydy a kyseliny. Tyto katalyzátory jsou opravdu velmi výhodné pro oxidační reakce, ale při pokračujícím výzkumu se připravily jiné katalyzátory, které by mohly zlepšit výsledky dosahované s katalyzátory podle uvedeného USA patentu. Vynález je výsledkem takového výzkumu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby akroleinu nebo metakroleinu a kyseliny akrylové nebo metakrylové z propylenu nebo isobutylenu v parní fázi, oxidací propylenu nebo isobutylenu molekulárním kyslíkem při teplotě 200 až 600 °C v přítomnosti jednoho katalyzátoru na bázi molybdenu, kyslíku, vizmutu, fosforu, wolframu, niklu, kobaltu a alkalických kovů, který se provádí tak, že se použije katalyzátoru obecného vzorce I



kde A je alkalický kov, thalium nebo jejich směs,

D je nikl, kobalt, hořčík, mangan, zinek, kadmium, vápník, stroncium nebo jejich směs,

E je fosfor, arsen, bor, wolfram nebo jejich směs,

a je větší než 0, ale menší než 5,

b a d jsou 0 až 4,

c je 0,1 až 20,

f a g jsou 0,1 až 10 a

x je počet atomů kyslíku potřebných pro nasycení vazeb ostatních přítomných prvků.

Oxidační reakce poskytuje zvláště výhodné výsledky při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku.

Hlavním rysem vynálezu je zvláště použití katalyzátoru. Jako katalyzátor se může použít některý z katalyzátorů vymezených výše uvedeným vzorcem. Je také výhodné, pokud se týká celkové struktury směsi katalyzátorů, jestliže katalyzátory obsahují draslík, rubidium, cesium nebo jejich směs a katalyzátory, které obsahují nikl, kobalt nebo jejich směs.

Katalyzátory podle vynálezu se mohou používat na nosiči nebo ve formě bez nosiče. Vhodné materiály zahrnují kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, elektrotermicky vyrobený korund, kysličník titaničitý, kysličník zirkoničitý, karbid křemíku a podobně. Katalyzátory se také mohou používat v různých fyzikálních formách. Katalyzátory lze používat v reaktorech s pevným ložem a s ložem fluidním.

Postup oxidace propylenu nebo isobutylenu je v oboru dobře znám. Všeobecně se směs olefinu a molekulárního kyslíku, popřípadě v přítomnosti páry nebo jiného ředidla, uvádí do styku s katalyzátorem při zvýšené teplotě, 200 až 600 °C po dobu dostatečnou k převedení olefinu na odpovídající nenasycený aldehyd a kyselinu.

Obvykle produkt těchto reakcí obsahuje velmi velký podíl aldehydu a menší množství nenasycené kyseliny, jako vedlejšího produktu. Doba styku může široce kolísat od několika do velkého počtu sekund. Reakce se může provádět za atmosférického, zvýšeného nebo sníženého tlaku, přičemž zvýšený tlak se normálně používá v průmyslovém rozsahu.

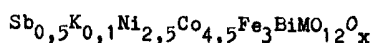
Zvláštní přednost katalyzátorů podle vynálezu spočívá v jejich schopnosti odolávat násedě velkého množství olefinu, který se vede přes katalyzátor za danou dobu. Toto se normálně měří v jednotkách poměru hmotnosti nasezovaného olefinu k hmotnosti katalyzátoru za hodinu (WWH). Jinými slovy, katalyzátory mohou účinně pracovat při velkém množství olefinu. Katalyzátory podle známého stavu techniky mají tendenci být méně účinné, když se nasezují velká množství olefinu za danou časovou periodu.

P ř í k l a d 1 a ž 8

Katalyzátory obsahující antimon

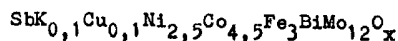
Různé katalyzátory obsahující antimon podle vynálezu se připraví níže uvedeným způsobem. Všechny katalyzátory obsahují 20 % kysličníku křemičitého.

P ř í k l a d 1



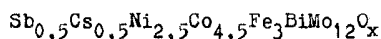
Připraví se suspenze 63,56 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 61,79 g 34% solu kysličníku křemičitého (Nalco) a 2,19 g Sb_2O_3 a spojí se s roztokem 36,36 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 14,55 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 39,29 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 21,80 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 3,03 g 10% roztoku KNO_3 . Směs se odpaří, suší, tepelně zpracuje při 290 °C 3 hodiny, při 425 °C 3 hodiny a při 550 °C 16 hodin.

P ř í k l a d 2



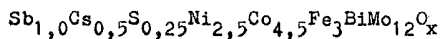
Katalyzátor se vyrobí v podstatě stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladu 1, ale měď se přidá ve formě $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Příklady 3 a 5



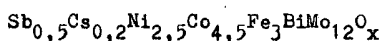
Katalyzátor se vyrobí v podstatě stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladu 1, kromě toho, že draselná sloučenina se nahradí CsNO_3 .

Příklady 4 a 7



Katalyzátor se vyrobí v podstatě stejným způsobem, jak je popsáno výše, kromě toho, že se pro vnesení síry do katalyzátoru použije Cs_2SO_4 .

Příklad 6



Katalyzátor se vyrobí v podstatě stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladu 1, kromě toho, že se místo draslíku použije CsNO_3 .

Do reaktoru s pevným ložem, který je vyroben z trubice z nerezavějící oceli o vnitřním průměru 0,75 cm, se umístí 5 ml každého katalyzátoru vyrobeného výše. Katalyzátory se zkoušejí při teplotě 371 °C za použití násady isobutylenu, vzduchu a páry v poměru 1:10:4 při skutečné době styku $3,7 \pm 0,4$ sekundy.

Výsledky se stanoví takto:

$$\% \text{ výtěžku při jednom průchodu} = \frac{\text{moly produktu} \times 100}{\text{moly nedávkovaného isobutylenu}}$$

$$\% \text{ konverze} = \frac{\text{moly zreagovaného isobutylenu} \times 100}{\text{moly nedávkovaného isobutylenu}}$$

$$\% \text{ selektivity} = \frac{\text{moly vzniklého produktu} \times 100}{\text{moly zreagovaného isobutylenu}}$$

Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 1, kde MA znamená metakrolein a MAA znamená kyselinu metakrylovou.

Tabulka 1

Oxidace isobutylenu na metakrolein a kyselinu metakrylovou při použití katalyzátoru vzorce $\text{YNi}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$

Pří- klad	Katalyzátor Y=	Výsledky v %			Konverze	Selektivita
		Výtěžek při MA	jednom průchodu MAA	Celkem		
1	$\text{Sb}_{0,5}\text{K}_{0,1}$	60,8	4,9	65,7	100,0	65,7
2	$\text{Sb}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}$	66,1	1,4	67,5	100,0	67,5
3	$\text{Sb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}$	80,3	3,3	83,6	99,4	84,2
4	$\text{Sb}_{1,0}\text{Cs}_{0,5}\text{S}_{0,25}$	74,1	1,0	75,1	82,1	91,4
5 ^{a)}	$\text{Sb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}$	61,1	8,5	69,6	98,8	70,5
6 ^{a)}	$\text{Sb}_{0,5}\text{Cs}_{0,2}$	66,1	5,3	71,4	100,0	71,4
7 ^{b)}	$\text{Sb}_{1,0}\text{Cs}_{0,5}\text{S}_{0,25}$	77,2	1,6	78,8	92,8	85,0

a) tlak 0,084 MPa

b) tlak 0,068 MPa

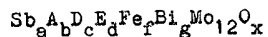
P ř í k l a d 8

Výroba akroleinu a kyseliny akrylové

Stejným způsobem, jak je popsáno ve výše uvedených příkladech, se vyrobí katalyzátor vzorce $\text{Sb}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$ a použije se k oxidaci propylenu. Katalyzátor se umístí v 5 ml reakčním pásnu reaktoru vyrobeného z trubice z nerezavějící oceli. Teplota reakčního pásma se udržuje 380 °C a skutečná doba styku 3 sekundy. Jako násady se použije propylen, vzduchu a páry v poměru 1:11:4. Z nasazeného propylenu konverguje 96,8 % se selektivitou na akrolein a kyselinu akrylovou 94,9 %. Výtěžek akroleinu při jednom průchodu činí 78,1 %. Výtěžek kyseliny akrylové při jednom průchodu činí 13,8 % a celkový výtěžek akroleinu a kyseliny akrylové při jednom průchodu je tedy 91,9 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby akroleinu nebo metakroleinu a kyseliny akrylové nebo metakrylové z propylenu nebo isobutylenu v parní fázi, oxidací propylenu nebo isobutylenu molekulárním kyslíkem při teplotě 200 až 600 °C v přítomnosti jednoho katalyzátoru na bázi molybdenu, kyslíku, vizmutu, fosforu, wolframu, niklu, kobaltu a alkalických kovů, vyznačený tím, že se použije katalyzátoru obecného vzorce I



(I),

kde A je alkalický kov, thalium nebo jejich směs,

D je nikl, kobalt, hořčík, mangan, stroncium, vápník, zinek, kadmium nebo jejich směs,

E je fosfor, arsen, bor, wolfram nebo jejich směs,

a je větší než 0, ale menší než 5,

b a d jsou 0 až 4,

c je 0,1 až 20,

f a g jsou 0,1 až 10 a

x je počet atomů kyslíku potřebných pro nasycení vazeb ostatních přítomných prvků.