



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226158

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 47/22
C 07 C 57/05

(22) Přihlášeno 22 07 75
(21) (PV 5173-75)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 22 07 74
(490428) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 03 86

(72) Autor vynálezu

GRASELLI ROBERT KARL, CHAGRIN FALLS, SURESH DEV DHANARAJ, MACEDONIA
a HARDMAN HARLEY FOCH, LINDHURST (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 více složkovými 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 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

X je cer, thorium, mangan, preseodym, yttrium, zirkonium, ruthenium, galium, cín, indium, lanthan, měď, tantal nebo jejich směs,

A je alkalický kov, thalium nebo jejich směs,

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

E je fosfor, arsen, bor, wolfram, síra, hliník nebo jejich směs a

a je větší než 0, ale menší než 5,

b a d je 0 až 4,

c, f a g jsou 0,1 až 12 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. Při výhodném provedení vynálezu se každý z prvků, který představuje X, vnáší do katalyzátoru odděleně. Toho se obvykle dosáhne nezávislým přidáváním složky X v množství úměrném různým prvkům. 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 vyrábět postupem, který je dobře znám v oboru. Tento postup zahrnuje současné srážení rozpustných solí. Specifické informace o výrobě katalyzátorů jsou uvedeny v příkladech.

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, křemík 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.

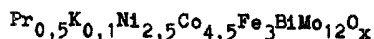
Zvláštní přednost katalyzátorů podle vynálezu spočívá v jejich schopnosti odolávat násadě velkého množství olefinu, který se vede přes katalyzátor za danou dobu. Toto se normálně měří v jednotkách poměru hmotnosti nasažovaného olefinu k hmotnosti katalyzátoru za hodinu (W/H). Jinými slovy, katalyzátory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

Příklady 1 až 8

Oxidace isobutylenu při atmosférickém tlaku

Různé katalyzátory podle vynálezu obsahující 20 % kysličníku křemičitého se vyrobí postupem dále popsaným.

Příklad 1

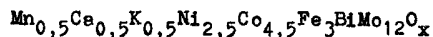


Připraví se suspenze 63,56 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 52,33 g 40 % soli kysličníku křemičitého (NaIco) a 2,60 g PrO_2 . Odděleně se připraví roztok 36,36 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 14,55 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 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 . Suspenze a roztok se spojí, kapalina odpaří na pastu a pasta suší při 120 °C přes noc. Katalyzátor se tepelně zpracovává při 290 °C tři hodiny, při 425 °C tři hodiny a při 550 °C 16 hodin.

Příklady 2 až 5

Katalyzátory se vyrobí stejným způsobem, jak je popsáno výše, kromě toho, že se přidá příslušné množství dusičnanu manganatého a thoričitého, chloridu germania a kysličníku niobičitého, místo praseodymu.

Příklad 6



Roztok 2,72 g CaNO_3 , 1,19 g HNO_3 , 20,33 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 36,61 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 33,9 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 13,6 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se přidá k suspenzi 2,5 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 59,2 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 50 g 40% soli kysličníku křemičitého (Nalco). Směs se odpaří vysuší a zpracuje zahříváním, jako je uvedeno v příkladu 1.

Příklady 7 a 8

Katalyzátory se vyrobí stejným způsobem kromě toho, že se místo dusičnanu manganatého přidá 1,46 g GeO_2 nebo 1,84 g Nb_2O_5 .

Reaktor s pevným ložem, vyrobený z ocelové trubice z nerezavějící oceli o vnitřním průměru 0,75 cm se naplní 5 ml každého z katalyzátorů, vyrobených svrchu. Tyto katalyzátory se zkoušejí při reakční teplotě 371 °C při použití isobutylenu, vzduchu a páry v poměru 1:10:4 a skutečné doby styku 3,3 sekundy. Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 1.

Výsledky se stanoví takto:

$$\begin{aligned} \% \text{ výtěžku při jednom průchodu} &= \frac{\text{moly produktu} \times 100}{\text{moly nadávkovaného isobutylenu}} \\ \% \text{ konverze} &= \frac{\text{moly zreagovaného isobutylenu} \times 100}{\text{moly nadávkovaného isobutylenu}} \\ \% \text{ selektivity} &= \frac{\text{moly vzniklého produktu} \times 100}{\text{moly zreagovaného isobutylenu}} \end{aligned}$$

V tabulkách MA znamená metakrolein a MAA značí kyselinu metakrylovou.

Tabulka 1

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

Příklad	Katalyzátor, Y =	Výsledky, %				
		Výtěžek při jednom průchodu				
		MA	MAA	Celkem	Konverze	Selektivita
1	$\text{Pr}_{0,5}\text{K}_{0,1}$	61,6	2,2	63,8	91,3	69,9
2	$\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}$	68,5	2,9	71,4	100,0	71,4
3	$\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,1}$	67,0	4,5	71,5	100,0	71,5
4	$\text{Nb}_{0,5}\text{K}_{0,1}$	52,2	2,5	54,7	82,9	66,1
5	$\text{Th}_{0,5}\text{K}_{0,1}$	74,3	2,6	76,9	100,0	76,9

pokračování tabulky 1

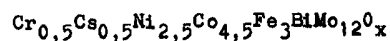
Příklad	Katalyzátor, Y =	Výsledky, %				
		Výtěžek při jednom průchodu			Konverze	Selektivita
		MA	MAA	Celkem		
6	$\text{Mn}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{K}_{0,5}$	68,3	3,4	71,7	100,0	71,7
7	$\text{Ge}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{K}_{0,5}$	77,1	1,0	78,1	94,3	82,9
8	$\text{Nb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{K}_{0,5}$	75,3	1,2	76,5	94,7	80,8

Příklady 9 až 13

Oxidace isobutylenu za zvýšeného tlaku.

Stejným způsobem, jak je popsáno výše, se katalyzátory vyrobené svrchu použít při reakcích za zvýšeného tlaku. Katalyzátory se vyrobí takto:

Příklad 9



Připraví se roztok 1,1 g CsNO_3 , 8,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 14,8 g $\text{Cs}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 13,7 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5,5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 2,3 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a suspenze 23,9 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 20 g 40% žolí kysličníku křemičitého (Nalco). Katalyzátor se suší a zahřívá na 430 °C čtyři hodiny a na 600 °C tři hodiny.

Příklady 10 až 13

Vyrobí se katalyzátory, a to stejným způsobem, jako v příkladu 9, za použití vhodných složek, jako výchozích látek.

Pokud není uvedeno nic jiného, postup se provádí při 0,08 MPa. Reakční teplota a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Nasazuje se stejná směs, jak je popsáno svrchu. Skutečná doba styku činí 3,5 až 4,1 sekundy a poměr hmotnosti nadávkovaného olefinu k hmotnosti katalyzátoru je 0,098 až 0,0159.

T a b u l k a 2

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

Příklad	Katalyzátor, Y =	Teplota °C	Výsledky, %				
			Výtěžek při jednm průchodu				
			MA	MAA	Celkem	Konverze	Selektivita
9	$\text{Cr}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}$	371	58,9	2,9	61,8	81,7	75,6
10	$\text{Ge}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}$	371	68,4	5,6	74,0	96,5	76,7
11	$\text{Mn}_{0,5}\text{Cs}_{0,1}$	343	64,5	4,8	69,3	99,6	69,5
12	$\text{Th}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}$	343	61,5	3,5	65,0	89,0	73,0
13	$\text{Ce}_{0,5}\text{Cs}_{0,2}$	363	70,3	6,4	76,7	98,9	77,6

P ř í k l a d 14

Výroba akroleinu

Stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladech výše, se vyrobí akrolein a kyselina akrylová z propylenu. Jako katalyzátor se použije 80 % $\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_x$ + 20 % SiO_2 . Katalyzátor se tepelně zpracuje při 550 °C za 16 hodin.

Použije se 5 ml katalyzátoru, reakční teploty 350 °C a skutečné doby styku 2,5 sekundy. Nasezuje se propylen, vzduch a pára v poměru 1:11:4.

Výtěžek akroleinu při jednom průchodu činí 84,8 %, výtěžek kyseliny akrylové při jednom průchodu činí 5,2 %. Dosahuje se konverze propylenu 93,0 % a selektivity na akrolein a kyselinu akrylovou 96,8 %.

P ř í k l a d 15 až 21

Oxidace propylenu při atmosférickém tlaku

Katalyzátory se vyrobí stejným způsobem, jak je popsáno v příkladu 1, kromě toho, že se kysličník praseodymičitý nahradí dále uvedenými sloučeninami v tomto množství:

X	Sloučenina	Množství, g
$\text{La}_{0,5}$	dusičnan lanthanitý	6,22
$\text{Y}_{0,5}$	dusičnan ytritý	5,48
$\text{Ru}_{0,5}$	chlorid ruthenitý	3,11
$\text{Ge}_{0,5}$	dusičnan galitý	6,27
$\text{In}_{0,5}$	dusičnan inditý	5,86
$\text{Zr}_{0,5}$	chlореčnan zirkonia	4,84

Reaktor s pevným ložem vyrobený z ocelové trubice z nerezavějící oceli o vnitřním průměru 0,75 cm se naplní 5 ml každého z katalyzátorů, vyrobených svrchu. Tyto katalyzátory se zkoušejí při reakční teplotě 330 °C při použití propylenu, vzduchu a páry v poměru 1:10:4 a skutečné době styku 3,3 sekund. Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Oxidace propylenu na akrolein a kyselinu akrylovou za atmosférického tlaku při použití katalyzátoru vzorce $X K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Fe_3 Bi Mo_{12} O_x$

Příklad	Katalyzátor, X =	Výsledky, %			
		Akrolein (ACR)	Kyselina akrylová (AA)	ACR+AA	Konverze
23	La _{0,5}	79,9	10,8	90,7	99,0
24	Y _{0,5}	83,6	6,2	89,8	96,9
25	Ru _{0,5}	82,5	4,1	86,6	94,9
26	Ge _{0,5}	81,5	10,5	92,0	98,8
27	In _{0,5}	81,7	7,2	88,9	94,6
28	Zr _{0,5}	70,1	4,1	74,2	81,6

Stejným způsobem, jak je popsáno shora, se tyto katalyzátory mohou účinně používat k oxidaci isobutylenu na metakrolein a kyselinu metakrylovou.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

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

X je cer, thorium, mangan, praseodym, yttrium, zirkonium, ruthenium, galium, cín, indium, lanthan, měď, tantal nebo jejich směs,

A je alkalický kov, thalium nebo jejich směs,

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

E je fosfor, arsen, bor, wolfram, síra, hliník, nebo jejich směs a

a je větší než 0, ale menší než 5,

b a d je 0 až 4,

c, f a g jsou 0,1 až 12 a

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