



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200237

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 26 07 78
(21) (PV 4968-78)

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

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 15 06 83

(72) Autor vynálezu

GRASELLI ROBERT KARL, CHAGRIN FALLS, FRIEDRICH MARIA STRADA,
CLEVELAND, SURESH DEV DHANARAJ, MACEDONIA a ORNDOFF DAVID ALLAN,
WINDSOR (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

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

(54) Katalyzátor pro oxidaci olefinů na bázi molybdenu, železa a promotoru

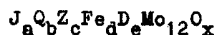
Vynález se týká katalyzátoru pro oxidaci olefinů.

Katalyzátory pro oxidaci, ammoxidaci a oxydehydrogenaci olefinů jsou dobře známy, například z amerických patentových spisů č. 3 642 930 a 3 414 631. Ačkoliv jsou katalyzátory podle uvedených patentových spisů velmi vhodné, jsou katalyzátory podle vynálezu ještě výhodnější.

Katalyzátor pro oxidaci olefinů podle vynálezu je založen na objevu, že některé oxidační katalyzátory na bázi železa, vizmutu a molybdenu, obsahující další přídavné prvky, specifikované jako promotory, se vyznačují vynikající katalytickou aktivitou při různých oxidacích, ammoxidacích, dehydrogenacích a oxydehydrogenacích olefinů. Zvláště se zjistilo, že specifické katalyzátorové kombinace níže popsané jsou zvláště vhodné pro přípravu nitrilu kyseliny akrylové a nitrilu metakrylové kyseliny ammoxidací propylenu, popřípadě isobutylenu.

Kromě toho, že jsou nové katalyzátory vynikajícími ammoxidačními katalyzátory při přípravě nitrilu kyseliny akrylové nebo nitrilu kyseliny metakrylové, vyznačují se tyto katalyzátory rovněž vynikající katalytickou účinností při konverzi olefinů se čtyřmi nebo i několika nepřetržitě následujícími atomy uhlíku na odpovídající diolefiny, jakož i při oxydehydrogenacích olefinů na diolefiny.

Předmětem vynálezu je tedy katalyzátor pro oxidaci olefinů na bázi molybdenu, železa, a promotorů, který je vyznačený tím, že je tvořen kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci.



kde znamená

- J alkalický kov, thallium, stříbro nebo jejich směs,
Q kobalt, nikl, zinek, kadmium, beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, radium nebo jejich směs,
Z dvouprvkový nebo několikaprvkový systém vybraný ze souboru zahrnujícího germanium s antimonem, měď s wolframem, měď s cínem, cer s wolframem, praseodym s manganem, cín s manganem, mangan s wolframem, wolfram s antimonem, chrom s cínem, wolfram s cínem, germanium s cínem, antimon s cínem, wolfram s fosforem, antimon s fosforem, chrom nebo mangan nebo antimon s mědí, mangan s fosforem nebo jejich směsí, přičemž v případě, kdy Z znamená mangan s fosforem, má J jiný význam než thallium,
D vizmut nebo tellur,
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 větší než nula až 20,
x číslo k vyhovění valenčním požadavkům ostatních prvků na kyslík, přičemž každý prvek ve dvouprvkovém nebo několikaprvkovém systému je obsažen v množství alespoň 1 % atomového se zřetelem na všechny prvky v systému.

S výhodou obsahují katalyzátory podle tohoto vynálezu výše uvedené prvky v dále uvedených množstvích: a znamená 0,01 až 0,5, b 0,1 až 20, c 0,1 až 9, d 0,1 až 20 a e 0,1 až 20.

Popřípadě jsou výše uvedené prvky přítomné v dále uvedených množstvích: a znamená 0,03 až 0,5, b 4 až 10, c 0,5 až 7, d 0,5 až 5 a e 0,5 až 5.

Podle zvlášť výhodného provedení obsahují právě uvedené a nejvýhodnější katalyzátory draslík, rubidium a/nebo cesium, a popřípadě nikl a/nebo kobalt.

Rovněž je žádoucí, aby Z bylo zvoleno tak, že poměr množství prvního prvku každého systému, jak byl popsán výše, k množství druhého prvku v systému je v rozmezí 1 až 0,25 k 1 až 0,75.

Z předchozích katalyzátorů jsou zvlášť zajímavé ty, kde je složka Z zvolena z dále uvedených kombinací prvků: germanium a antimon, měď a wolfram, měď a cín, germanium a wolfram, praseodym a mangan, cín a mangan, jakož i mangan a wolfram, a zvlášť zajímavé jsou ty katalyzátory, kde složkou Z je kombinace germania s cínem, mědi s wolframem, mědi s cínem, germania s wolframem a praseodymu s manganem.

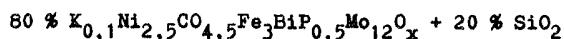
Katalyzátory podle tohoto vynálezu je možno připravovat kterýmkoli obecně známým a běžným postupem, jako jsou například různé postupy popsané v patentových spisech a přihláškách, o kterých zde již byla řeč. Tak například je možno připravit katalyzátor tak, že se vyjde z vodného přípravku, obsahujícího rozložitelné soli a/nebo kysličníky kovů, které je třeba vnést do katalyzátoru, z vodného přípravku se vydestiluje voda za vzniku husté pasty, která se vysuší a sušina se kalcinuje za zvýšené teploty v oxidačním prostředí. Postupy pro přípravu katalyzátorů tohoto typu jsou velmi dobře odborníkům známy, takže nemohou nastat potíže při přípravě katalyzátorů podle tohoto vynálezu.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu se mohou použít na nosiči nebo bez nosiče, přičemž se z nosičů mohou použít obecně běžné látky, jako je kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, kysličník zirkoničitý, kysličník titaničitý, fosforečnan boritý, fosforečnan antimonitý, montmorillonit nebo podobné látky. Katalyzátory se mohou použít za uspořádání v pevném nebo zvláštěm loži. Použijí se tak, že se jimi jednoduše nahradí dříve používané katalyzátory a reakce se jednoduše provede v podstatě za stejných podmínek.

Tak například použijí-li se katalyzátory podle tohoto vynálezu pro amoxidaci propylenu nebo isobutylenu za vzniku nitrilu kyseliny akrylové nebo nitrilu kyseliny methakrylové, pak se uvádí do styku olefin, který má reagovat, s kyslíkem a amoniakem v nutných poměrech s katalyzátorem za zvýšené teploty, obvykle asi 200 až 600 °C, v reaktoru s pevným nebo zviřeným ložem po dobu dostačující k tomu, aby proběhla požadovaná reakce. Podobně použijí-li se katalyzátor podle tohoto vynálezu ke katalyzování jiných známých reakcí, použijí se reakční podmínky, které jsou běžné při takové reakci.

Specifická provedení

Srovnávací příklad A



Připraví se roztok 127,1 g heptamolybdenanu amonného $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ve vodě, k roztoku se přidá 6,9 g 42,5% roztoku kyseliny fosforečné a 102,7 g 40% solu kysličníku křemičitého (NALCO) za vzniku suspence; odděleně se připraví vodný roztok, obsahující 72,7 g dusičnanu železitého $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 29,1 g dusičnanu vizmutitého $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 78,6 g dusičnanu kobaltnatého $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 43,6 g dusičnanu nikelnatého $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 6,1 g 10% vodného roztoku dusičnanu draselného. Roztok směsi dusičnanů se pomalu přidává k výše zmíněné suspensi. Konečná suspence se odpaří do sucha a pevný podíl se zahřívá 3 hodiny na 290 °C, další 3 hodiny na 425 °C a 16 hodin na 550 °C.

Příklady 1 až 7

Stejným způsobem, jak byl diskutován ve srovnávacím příkladu A, se připravují katalyzátory uvedené v následující tabulce I. Každý z těchto katalyzátorů, jakož i katalyzátor podle srovnávacího příkladu A se testují na katalytickou účinnost při amoxidaci propylenu na nitril kyseliny akrylové. Při provádění takového testu se katalyzátorem naplní 5 ml reaktor s pevným ložem a do reaktoru se vede směs propylenu, amoniaku, kyslíku, dusíku a vodní páry v poměru 1,8:2,2:3,6:2,4:6, že připadá průtok 0,1 g propylenu na 1 g katalyzátoru za hodinu za kontaktní doby 3 sekundy. Reakční teplota se udržuje na 420 °C. Dosažené výsledky jak s těmito katalyzátory, tak i s katalyzátorem podle srovnávacího příkladu A jsou uvedeny v následující tabulce I.

Tabulka I

Příklad	Katalyzátorová kompozice (80 % katalyzátoru na 20 % kysličníku křemičitého)	Konverze na nit- ril akrylové ky- seliny při průchodu	Selektivita na nitril akrylové kyseliny
Srovn. A	$K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$	73,1	79,4
1	$MnW_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x)$	68,5	86,4
2	$GeW_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x)$	78,4	86,2
3 ⁺ /	$GeW_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x)$	82,5	85,6
4 ⁺ /	$GeW_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x)$	83,3	85,2
5	$SnMn_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x)$	76,2	52,8
6	$PrMn_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x)$	77,9	78,8
7	$Cu_{0,1}GeB_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x)$	74,0	86,4

+ / Reakční teploty 430 °C.

Údaje v závorkách, jak byly použity v tabulce I a jak budou použity v tabulce II, nemají žádný jiný význam, než vymezit přesně rozdíly mezi různými katalyzátory. Složení uvedené v závorce se tedy nemění.

Příklady 8 až 10

Za použití různých katalyzátorů, připravených výše uvedeným způsobem, se provedou další příklady amoxidování propylenu na nitril akrylové kyseliny. Tyto další příklady se provádějí ve shodě s postupy podle příkladů 1 až 7, s tou výjimkou, že se použije reakční teploty 430 °C, kontaktní doby 6 sekund a katalyzátor je na nosiči, který představuje 50 % kysličníku křemičitého. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce II.

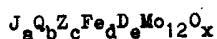
Tabulka II

Příklad	Katalyzátorová kompozice 80 % katalyzátoru na 20 % kysličníku křemičitého	Průchodová konverze na nitril akrylové kyseliny	Selektivita na nitril akrylové kyseliny
Srovn. A	$K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$	76,4	79,2
Srovn. A ^{+/}	$K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$	76,0	77,8
8	$SnMn_{0,5}K_{0,2}(Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2Mo_{12}O_x)$	77,0	77,4
9	$GeW_{0,5}K_{0,3}(Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2Mo_{12}O_x)$	80,0	81,1
10 ^{+/}	$GeSb_{0,5}K_{0,3}(Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2Mo_{12}O_x)$	80,9	82,0

+ / kontaktní doba 9 sekund

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro oxidaci olefinů na bázi molybdenu, železa a promotorů, vyznačený tím, že je tvořen kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci



kde znamená

- J alkalický kov, thallium, stříbro nebo jejich směs,
- Q kobalt, nikl, zinek, kadmium, beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, radium nebo jejich směs,
- Z dvoupřvkový nebo několikapřvkový systém vybraný ze souboru zahrnujícího germanium s antimonem, měď s wolframem, měď s cínem, cer s wolframem, praseodym s manganem, cín s manganem, mangan s wolframem, wolfram s antimonem, chrom s cínem, wolfram s cínem, germanium s cínem, antimon s cínem, wolfram s fosforem, antimon s fosforem, chrom s mědí, mangan s mědí, antimon s mědí, mangan s fosforem nebo jejich směsí, přičemž v případě, kdy Z znamená mangan s fosforem, má J jiný význam než thallium,
- D vizmut nebo tellur,
- 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 větší než nula až 20,
- x číslo k vyhovění valenčním požadavkům ostatních prvků na kyslík, přičemž každý prvek ve dvouprvkovém nebo v několikaprvkovém systému je obsažen v množství alespoň 1 % atomového se zřetelem na všechny prvky v systému.

2. Katalyzátor podle bodu 1, vyznačený tím, že znamená

- a číslo větší než nula až 5,
- b číslo větší než nula až 20,
- c číslo větší než nula až 9,
- d číslo větší než nula až 20 a
- e číslo větší než nula až 20.

3. Katalyzátor podle bodu 2, vyznačený tím, že obsahuje jako složku D vizmut a jako složku Z germanium s antimonem, měď s wolframem, měď s cínem, cer s wolframem, praseodym s manganem, cín s manganem, mangan s wolframem, wolfram s antimonem, chrom s cínem, wolfram s cínem, germanium s cínem, cín s antimonem, wolfram s fosforem, antimon s fosforem, chrom s mědí, mangan s mědí, antimon s mědí nebo mangan s fosforem.

4. Katalyzátor podle bodu 3, vyznačený tím, že obsahuje alespoň jeden prvek ze souboru zahrnujícího draslík, rubidium, cesium a kobalt nebo nikl.