



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 893127

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 18.10.77 (21) 2532703/23-04

(23) Приоритет - (32) 19.10.76

(31) 733736 (33) США

(51) М. Кл.³

С 07 С 57/04

С 07 С 57/055

Опубликовано 23.12.81. Бюллетень № 47

(53) УДК 547.39.
.07(088.8)

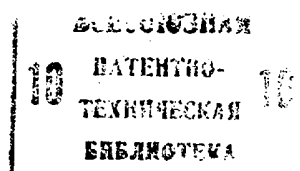
Дата опубликования описания 23.12.81

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Джеймс Фергюсон Вайт и Вилфрид Гарсайд-Шоу
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Дзе Стандарт Ойл Компани"
(США)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

1

Изобретение относится к способам получения метакриловой кислоты окислением метакролеина.

Известен способ получения метакриловой кислоты окислением метакролеина при 275-400°C и использованием катализатора, содержащего окислы молибдена, фосфора, мышьяка, меди, нанесенного на носитель (инертный материал), катализатор имеет внешние макропоры. Соотношение Mo:As:P в катализаторе равно 12:1:1. Носитель составляет около 99% [1].

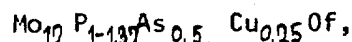
Недостатком известного способа является невысокий выход целевого продукта, до 45,2%.

Цель изобретения - увеличение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения метакриловой кислоты окислением метакролеина при 290-370°C в присутствии катализатора, содержащего окислы молибдена, фосфора, мышьяка, меди на носи-

2

теле, используют катализатор, состоящий на 75% из носителя с непрерывным покрытием из активного каталитического материала формулы



5 прочно прикрепленного к носителю.

При использовании этого катализатора с покрытием достигается очень низкое выделение тепла, что позволяет лучше регулировать реакцию. Кроме того, достигаются высокие выходы за один проход и устраняется образование нежелательных побочных продуктов.

10 Сравнительные примеры А-Д и пример 1. Активный каталитический материал формулы $\text{Mo}_{0,12} \text{P}_{1-1,37} \text{As}_{0,5} \text{Cu}_{0,25} \text{Of}$ готовят следующим образом.

20 Раствор, состоящий из 105,9 г гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ и 640 мл дистиллированной воды, кипятят при перемешивании. К данному раствору добавляют 3,97 г арсената

аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ и осуществляют нагревание в течение 20 мин, цвет был белым. После добавления 2,5 г ацетата меди цвет изменяется на светло-голубой. К данной смеси добавляют 7,6 г фосфорной кислоты H_3PO_4 (85%-ный раствор); а через 10 мин добавляют 2,5 г гидразингидрата и получают темно-синий раствор, который упаривают до густой пасты, сушат в течение ночи при 120°C .

С р а в н и т е л ь н ы й п р и м е р А. $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$.

Данный катализатор приготавливают из части активного каталитического материала, приготовленного как описано выше. Катализатор измельчают и просеивают до размера 14/30 меш.

С р а в н и т е л ь н ы й п р и м е р В. 25% $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$ + 75% Al_2O_3 (пропитанный).

Данный катализатор приготавливают пропиткой частью каталитического раствора шариков алунда марки Нортон SA-5209 размером 1/8" (окись алюминия с низко развитой поверхностью) перед сушкой.

С р а в н и т е л ь н ы й п р и м е р С. 25% $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$ + 75% Al_2O_3 (совместно желированный).

Данный катализатор приготавливают смешением коллоидного окисноалюминиевого материала, Q-Лойд А-30, с частью каталитического раствора, сушкой полученного в результате продукта и просеиванием до размера 14/30 меш.

С р а в н и т е л ь н ы й п р и м е р D. 25% $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$ + 75% Al_2O_3 (совместно смешанный).

Данный катализатор приготавливают смешением мелкого Al_2O_3 Нортон BA-106 с частью раствора катализатора и сушкой получающегося в результате продукта.

П р и м е р 1. 25% $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$ + 75% Al_2O_3 (с покрытием).

Данный катализатор приготавливают покрытием активным каталитическим материалом шариков из алундума Нортон 5223 размером 10/30 меш 1/8", при этом берут 50 г алунда, смачивают алунд 1,8 см воды и добавляют 16,7 г активного катализатора пятью равными порциями. Во время и после каждого добавления алунд обвальцовывают в

стеклянной емкости. Получают твердый равномерно покрытый катализатор, который состоит из носителя из алунда с непрерывным прочно прикрепленным покрытием из активного катализатора.

П р и м е р 2. 25% $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,0}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}$ + 75% алунда (с покрытием).

Данный катализатор приготавливают тем же способом за исключением того, что применяют 5,8 г фосфорной кислоты. Катализатор наносят покрытием на алунд таким же образом, как описано в примере 1.

С р а в н и т е л ь н ы е п р и м е р ы Е - Т и п р и м е р ы 3-6. Влияние покрытия на вид катализатора $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$ при приготовлении метакриловой кислоты.

Катализаторы приготавливают таким же образом с использованием соответствующих соотношений ингредиентов. Каждый катализатор кальцинируют в течение 1 ч при 370°C в 40 мл/мин воздуха.

Порцию частиц этих катализаторов загружают в 20 см^3 реактор с фиксированным слоем, состоящий из 1,3 см трубки из нержавеющей стали, снабженной 0,3 см аксиальным карманом термopары, однако в примерах K-N применяют 0,15 см термopары.

Реактор нагревают до реакционной температуры током воздуха, а затем над катализатором пропускают исходную смесь метакролеин:воздух:азот:пар при соотношении 1/5:7/4:6/8:7 при очевидном времени контакта 2-3 с. Реактор эксплуатируют при реакционных условиях и вид оценивают путем сбора и анализа продуктов.

Влияние покрытия на вид катализатора M $\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$ при приготовлении метакриловой кислоты показано в табл. 1.

П р и м е р ы 7-11. Катализатор формулы 25% $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,0}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$ + 75% алунда приготавливают в соответствии с примером 2 и вводят в реакцию с метакролеином таким же образом, как описано выше.

Влияние покрытия на вид катализатора 25% $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,0}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Of}$ + 75% алунда при приготовлении метакриловой кислоты показано в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Пример	Катализатор	Температура, °С Баня Экзо- термия		Метак- рило- вая кисло- та, %	Уксус- ная кисло- та, %	Конвер- сия, %	Селек- тивность, %
Срав.	E 100% актив- ности	298	299	24,1	21,1	31,5	76,0
	F -"-	323	330	47,0	2,9	63,0	75,0
	G -"-	332	335	59,0	3,4	76,0	78,0
	H -"-	338	346	57,0	4,3	79,0	72,0
	I -"-	343	356	60,0	5,4	86,0	71,0
Срав.	25% активнос- ти (пропитан- ный)						
	J	323	323	51,0	3,1	56,0	91,0
	K -"-	343	343	49,2	1,7	58,6	85,0
Срав.	25% активнос- ти (пропитан- ный)						
	L	349	350	63,0	4,9	76,6	82,0
	M -"-	360	361	69,8	4,5	86,6	81,0
	N -"-	377	379	64,7	6,9	91,5	41,0
Срав.	25% активнос- ти (совместно желированный)						
	O	268	274	7,8	0,8	17,0	46,0
	P -"-	291	299	12,9	2,5	35,0	37,0
	Q -"-	343	364	13,1	2,3	46,0	28,0
25% активности (сов- местно смешанный)							
	R	338		21,8	1,8	35,7	61,0
	S -"-	349	356	35,0	2,4	51,0	68,0
	T	363	370	30,7	3,5	69,4	44,0
25% активности (с покрытием)							
3		313	315	75,5	2,3	83,0	90,6
4	-"-	316	318	65,4	1,3	78,5	84,6
5	-"-	332	334	73,3	4,1	89,0	82,0
6	-"-	344	348	72,4	6,6	97,0	73,8

Т а б л и ц а 2

Пример	Температура реакции, °C	Общая конверсия, %	Метакриловая кислота, %	Селектив- ность, %
7*	329	72,2	60,5	83,8
8	336	85,0	70,0	82,0
9	349	93,0	75,0	80,6
10	363	93,7	70,0	74,6
11	354	93,8	76,6	81,5

* Катализатор был не полностью активированным.

20

Формула изобретения

Способ получения метакриловой кислоты окислением метакролеина при 290-370°C в присутствии катализатора, содержащего окислы молибдена, фосфора, мышьяка, меди на носителе, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, используют катализатор, состоящий

25

на 75% из носителя с непрерывным покрытием из активного каталитического материала формулы

$1 \text{ Mo}_x \text{ P}_y \text{ As}_z \text{ Cu}_{0,25} \text{ O}_f$, прочно прикрепленного к носителю.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США №3761516, кл. С 07 С 57/04, опублик. 1973 (прототип).

30

Редактор Н. Альшина Составитель Н. Токарева
Техред А. Савка Корректор М. Пожо

Заказ 11292/88 Тираж 446 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4