



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.II.1966 (P 113 001)

Pierwszeństwo: 31.III.1965 Francja

Opublikowano: 30.VI.1969

Kl. 12 o, 7/02

MKP C 07 c

45/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Georges Gobron, Claude Falize

Właściciel patentu: Melle-Bezons, Saint-Leger-Lès-Melle (Francja)

Sposób utleniania propylenu

1

Wynalazek dotyczy sposobu utleniania propylenu w celu otrzymania aldehydu octowego, akroleiny i aldehydu mrówkowego przy wytworzeniu zmniejszonej ilości tlenków węgla, jak i zmniejszonej produkcji kwasu octowego, acetonu i aldehydu propionowego.

Znane jest utlenianie propylenu w temperaturze 300—500°C pod ciśnieniem normalnym albo pod słabym ciśnieniem. Katalizatory zazwyczaj stosowane są mieszaninami metali ciężkich w postaci tlenków: wanadu, molibdenu, wolframu, miedzi, chromu, kobaltu, bizmutu, selenu, telluru. Produktami reakcji są na ogół: akroleina, tlenki węgla oraz bardzo mała ilość produktów odpowiadających utlenieniu w miejscu podwójnego wiązania, przy czym zwłaszcza bardzo mało etanalu.

Znane jest również utlenianie propylenu w innych warunkach prowadzące do unikania powstawania akroleiny na korzyść tworzenia znacznych ilości kwasu octowego i octanu etylu.

Sposobem według wynalazku utlenianie propylenu przeprowadza się w obecności katalizatora typu metali ciężkich, zwłaszcza molibdenu z dodatkiem arsenu i boru, użytych łącznie, aby na-
stawić reakcję w kierunku tworzenia się etanalu, metanalu i akroleiny ograniczając jednocześnie do kilku proc. produkcję kwasu octowego, propanolu i acetonu. Molibden, arsen i bor stosuje się w postaci tlenków. Katalizator osadza się na nośniku

2

krzemionkowym, można również użyć karborundu albo pumeksu jako nośnika.

Przy użyciu takiego katalizatora akroleina, etanal i metanal stanowią trzy główne produkty utleniania, przy czym ilość spalonego propylenu na tlenki węgla wynosi poniżej 25%.

Utlenianie przeprowadza się w temperaturze 250—450°C w piecu rurowym w złożu nieruchomym albo w złożu zawieszinowym. Ciśnienie przebiegu procesu wynosi 1—10 atmosfer. Gaz reakcyjny składa się z propylenu czystego albo z mieszaniny propylenu i propanu, z nadmiarem powietrza i z parą wodną. Obecność pary wodnej zabezpiecza przed osadzaniem się węgla na katalizatorze, ułatwia rozprowadzenie ciepła reakcji w masie katalitycznej i modyfikuje wysokość procentową etanalu i akroleiny.

Jednorazowe przepuszczenie gazu reakcyjnego na takim katalizatorze pozwala otrzymać stopień konwersji 10—50%, jednak korzystniej jest ograniczyć się do stopnia konwersji wynoszącego 10—30% przez zastosowanie obiegu gazów, co polepsza wydajność i zwiększa okres użyteczności katalizatora.

Gazy reakcyjne pozbawione aldehydów i kwasów przez kondensację, a następnie przez przymywanie wodą wprowadza się w obieg z dodatkiem tlenu. Konieczne jest usuwanie gazów reszkowych: tlenków węgla oraz nieutlenionych wę-

glowodorów nasyconych zawartych ewentualnie w doprowadzanym propylenie.

Biorąc pod uwagę produkty czynne katalizatora (10—80% tlenków na 90—20% krzemionki) oraz otrzymany stopień konwersji, który zależy od czasu kontaktowania, od temperatury reakcji oraz od proporcji doprowadzanej wody, 1 tona propylenu może dostarczyć:

240—260 kg etanal

200—350 kg metanal (zawartość związana z zawartością etanal)

280—580 kg akroleiny

70—140 kg kwasu octowego

10—40 kg propanalu

10—50 kg acetonu.

Stosunek molowy boru w odniesieniu do arsenu wynosi 0,2—5, jednak korzystnie 0,5—2.

Stosunek molowy boru w odniesieniu do molibdenu wynosi 0,2—5, korzystnie 0,5—2.

Katalizator można osadzić na nośniku krzemionkowym bądź przez strącenie bądź też przez zmieszanie tlenków albo związków dających tlenki przez prażenie z krzemionką koloidalną. Dalsza obróbka katalizatora obejmuje suszenie i aktywowanie w temperaturze podwyższonej. Kwas borowy i kwas ortoarsenowy są łatwo rozpuszczalne. Natomiast kwas molibdenowy można przeprowadzić do roztworu w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego ewentualnie przez strącenie kwasem mineralnym. Poza tym trójtlenek molibdenu można rozproszyć w masie składającej się z krzemionki i z roztworów kwasu borowego i kwasu ortoarsenowego.

Jeżeli katalizator otrzymuje się przez nasycanie nośnika krzemionkowego można użyć roztworu wszystkich trzech składników wyżej wymienionych, albo też kolejno każdego roztworu z osobna. Osadzanie tlenków na nośniku odbywa się w temperaturze 20—100°C.

Masę katalityczną suszy się w temperaturze około 100°C w ciągu kilku godzin, na ogół w ciągu 20 godzin, następnie aktywuje w ciągu 1—3 godzin w temperaturze 300—550°C w obecności powietrza, po czym rozdrabnia i odsiewa ziarna o średnicy 1—5 mm przy zastosowaniu złoza nieruchomego i o średnicy mniejszej przy zastosowaniu złoza zawieszinowego. Oprócz wymienionych wyżej głównych produktów utleniania wykryto ślady innych związków takich jak alkohol allilowy, kwas akrylowy i octan etylu.

Niżej podane przykłady, nie ograniczając wynalazku, objaśniają różne sposoby przeprowadzania procesu utleniania.

Przykład I. Sposób wytwarzania katalizatora: 2,8 g kwasu borowego i 6,2 g kwasu ortoarsenowego rozpuszcza się w 200 cm³ wody ogrzewając, po czym dodaje się 7 g kwasu molibdenowego o zawartości 90% MoO₃, który rozprasza się w roztworze, do którego dodano 80 g krzemionki handlowej, znanej pod nazwą Aerosil.

Otrzymaną dobrze zhomogenizowaną jednorazową pastę suszy się w temperaturze 100°C w ciągu 20 godzin i praży w temperaturze 350°C w ciągu 1 godziny. Otrzymaną masę rozdrabnia się i odsiewa na ziarna o średnicy 2—4 mm.

Katalizator o objętości 90 cm³ umieszcza się w rurce ze stali nierdzewnej molibdenowej o długości 30 cm. Rurkę zanurza się w łaźni metalowej zaopatrzonej w urządzenie do regulacji temperatury. Przez katalizator przepuszcza się co godzinę mieszaninę ogrzewaną do temperatury 280—300°C, składającą się z

30 l powietrza

8 l 94 procentowego propylenu

30 g wody

Temperaturę łaźni reguluje się tak, aby temperatura gazów przy wyjściu z pieca wynosiła 370—380°C. Kondensator chłodzony lodem umożliwia oddzielanie skroplin. Kondensat i gazy resztkowe poddaje się analizie chromatograficznej. Stopień konwersji wynosi 14,4%, przy czym konwersja molowa poszczególnych składników wynosi:

etanal 5,3%

akroleina 5,2%

kwas octowy 1,0%

propanal 0,2%

aceton 0,3%

tlenki węgla 2,4%

(w tym 90% CO)

metanal: 6 moli na 100 moli doprowadzanego propylenu

Z 1 kg doprowadzanego propylenu ulega utlenieniu 144 g, przy czym otrzymuje się:

55,5 g etanal

69,3 g akroleiny

14,3 g kwasu octowego

2,75 g propanalu

3,15 g acetonu

48 g metanal

Reszta składa się z tlenków węgla i ze śladów innych związków takich jak alkohol allilowy i octan etylu.

Wykazano wpływ boru na przebieg procesu przeprowadzając próbę przy użyciu katalizatora pozbawionego boru, wytworzonego jak poprzednio, o składzie następującym:

kwas ortoarsenowy 6,2 g

kwas molibdenowy 7 g

aerosil 80 g

woda 200 g

Stwierdzono, że przy użyciu tego katalizatora należy utrzymywać temperaturę niższą, aby ograniczyć proporcje tworzących się tlenków węgla.

Temperaturę gazów przy wyjściu z pieca reguluje się do 325°C przy doprowadzaniu tych samych składników jak w przykładzie I. Konwersja wynosi 8,9%, przy czym konwersja molowa poszczególnych składników wynosi:

etanal 2,7%

akroleina 2,2%

kwas octowy 1,3%

propanal 0,07%

aceton 0,13%

tlenki węgla 2,5%

metanal 4,0%

Wydajności żądanych produktów są o wiele niższe niż przy użyciu katalizatora borowego, przy czym proporcja tworzenia się kwasu octowego jest znacznie zwiększona.

Przykład II. Zastosowano katalizator bogatszy

w tlenki i w bor od katalizatora w przykładzie I. Wyprodukowano go podobnie jak w przykładzie I, przy czym użyto:

160 g	aerosilu
12,4 g	kwasu ortoarsenowego
11,2 g	kwasu borowego
14 g	kwasu molibdenowego
400 g	wody

Suszenie i prażenie katalizatora przeprowadzono tak jak to opisano w przykładzie I. Straty w postaci dwutlenku węgla są takie same jak w przykładzie I, natomiast ilość etanalu znacznie wyższa. Przy konwersji wynoszącej 16,8% w tych samych warunkach zasilania, ale przy temperaturze gazów przy wyjściu z pieca niższej: 330—340°C otrzymuje się następującą konwersję molową poszczególnych produktów:

etanal	6,5%
akroleina	5,4%
kwas octowy	1,27%
propanal	0,30%
aceton	0,45%
tlenki węgla	2,87%
metanal:	8 moli na 100 moli doprowadzanego propylenu.

Przykład III. Katalizator przygotowuje się następująco: 37 g molibdenianu amonowego rozpuszcza się w 500 cm³ wody, dodaje 20 cm³ roztworu amoniaku (8,7 n) dla całkowitego rozpuszczenia soli. Następnie wprowadza się 31 g kwasu ortoarsenowego i 80 cm³ amoniaku o stężeniu wyżej podanym. 28 g kwasu borowego rozpuszcza się w otrzymanej mieszaninie i kiedy roztwór jest dokładnie przezroczysty rozprowadza się 200 g aerosilu tak, aby otrzymać jednorodną pastę, którą suszy się w temperaturze 100°C w ciągu 20 godzin, po tym praży w temperaturze 500°C w ciągu 1 godziny w obecności powietrza. Otrzymaną masę rozdrabnia się na ziarna o średnicy 2—4 mm.

Katalizator zastosowano w tych samych warunkach zasilania pieca i przy użyciu tej samej aparatury jak w przykładzie I. Aktywność katalizatora jest większa ze względu na wyższe stężenie tlenków, przy czym temperaturę gazów przy wyjściu z pieca utrzymywano na poziomie 350°C zamiast 380°C. Konwersja całkowita w tych warunkach osiągnęła 23,3%, a konwersja molowa poszczególnych produktów była następująca:

etanal	8,4%
akroleina	10,3%
kwas octowy	1,5%
propanal	0,4%
aceton	0,9%
tlenki węgla	1,8%
metanal:	10 moli na 100 moli wprowadzonego propylenu.

Przykład IV. W zastosowanej aparaturze użyto rurek ze stali nierdzewnej o objętości 390 ml i o długości 1 m. Katalizatora użyto identycznego jak w przykładzie II. Rurkę zanurzano w łaźni metalowej o temperaturze regulowanej. Gazy doprowadzano do pieca w temperaturze 280—310°C. Gazy opuszczające piec chłodzono w kondensatorze z lodem, a potem przezywano zimną wodą. Wodę z przezywania oddestylowano i destylat łączono

z kondensatem otrzymanym poprzednio. Skuteczność przezywania wodą kontrolowano przez chromatografię i chromatografowano wodny roztwór produktów utleniania. Metanal oznaczono przez absorpcję w nadfiolecie.

Temperatura przy wyjściu gazów z pieca wynosiła 345°C. Zasilanie pieca wynosiło:

24 l	godz. propylenu
80 g	wody
80 l	powietrza

Po 200 godzinach obiegu gazów w tych warunkach stopień konwersji wyniósł 11,2%, a konwersja molowa poszczególnych produktów wynosiła:

etanal	3,74%
akroleina	4,81%
kwas octowy	1,05%
propanal	0,12%
aceton	0,23%
tlenki węgla	1,26%

metanal: 5 moli na 100 moli wprowadzonego propylenu.

Wyżej podane dane wskazują na wpływ zawartości wody w mieszaninie gazowej na procentowe ilości otrzymywanego etanalu i akroleiny. Przy użyciu mieszaniny zasilającej o tej samej zawartości propylenu i powietrza, ale mniejszej zawartości wody można nie zmniejszając wydajności akroleiny otrzymać przeważającą ilość etanalu.

Skład mieszaniny zasilającej wynosił:

25 l	godz. propylenu
50 g	wody
80 l	powietrza.

Temperaturę gazów przy opuszczaniu pieca utrzymywano na poziomie 330°C. Konwersja propylenu wynosiła 12,3%, a konwersja molowa poszczególnych produktów była następująca:

etanal	4,87%
akroleina	4,62%
kwas octowy	0,97%
propanal	0,27%
aceton	0,30%
tlenki węgla	1,26%
metanal	5,6 %

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utleniania propylenu w obecności wody lub pary wodnej na katalizatorze tlenkowym metalu ciężkiego przy zwiększonym ciśnieniu i podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że mieszaninę gazową z nadmiarem powietrza i pary wodnej, zawierającą ewentualnie propan przepuszcza się przez układ katalityczny zawierający tlenki molibdenu, arsenu i boru osadzone na nośniku zwłaszcza krzemionkowym przy utrzymanym stosunku molowym boru do arsenu jak i boru do molibdenu od 0,2 do 5,0 korzystnie od 0,5 do 2,0, wysuszony w ciągu około 20 godzin w temperaturze około 100°C, a następnie aktywowany przez ogrzewanie w temperaturze 300—550°C w czasie 1—3 godzin, przy czym proces utleniania propylenu prowadzi się w temperaturze 250—450°C pod ciśnieniem 1—10 atmosfer, a po usunięciu z mieszaniny gazów produktów reakcji przez kondensację, gazy te oczyszcza się przez przemycie wodą, uzupełnia tlenem i zwraca do obiegu.