



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10. XI. 1962 (P 100 031)

Pierwszeństwo: _____

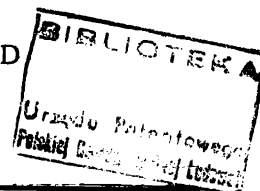
Opublikowano: 3. I. 1966

Kl. 12 o, 7/03

MKP C 07 c

45/04

UKD



Współtwórcy wynalazku: doc. mgr inż. Józef Oblój, mgr inż. Lidia Jakubowicz, mgr inż. Lidia Burczyk, mgr Janusz Bereś, mgr Jan Perkowski, mgr inż. Adela Jakubowska

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania aldehydów przez katalityczne utlenianie propylenu

1

Znane są sposoby otrzymywania aldehydów nienasyconych w szczególności akroleiny z propylenu, polegające na reakcji utleniania propylenu, przy zastosowaniu tlenu miedzi jako katalizatora albo przy pomocy katalizatorów tlenkowych, mieszanych. Znany jest katalizator trójskładnikowy zawierający w swoim składzie tlenki bizmutu, molibdenu oraz fosforu. Katalizator tego typu osadzony jest na nośniku, w szczególności na krzemionce.

Proces technologiczny otrzymywania akroleiny z zastosowaniem tego katalizatora polega na utlenianiu propylenu powietrzem, przy użyciu stechiometrycznych ilości tlenu i propylenu ewentualnie nadmiaru powietrza w stosunku do propylenu. Jako trzeci składnik do substratów wprowadza się parę wodną, celem lepszego odebrania ciepła reakcji, w ilości 3—5 moli wody na 1 mol propylenu. Reakcję utleniania prowadzi się w temperaturze rzędu 400—475°C. Wydajność jednostkowa akroleiny w opisanym procesie utleniania wynosi 70 g akroleiny na liter katalizatora na godzinę, a selektywność utleniania waha się w granicach 60—70%.

Katalizator taki posiada jednak zbyt małą wydajność jednostkową dla celów przemysłowych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania akroleiny oraz aldehydów nasyconych przez utlenianie propylenu w obecności tlenkowego katalizatora trój- lub czteroskładnikowego, pozwa-

2

lającego uzyskać wydajność jednostkową aldehydów powyżej 200 g na 1 liter katalizatora na godzinę, posiadającego szczególnie wysoką wytrzymałość mechaniczną.

5 Katalizator ten stanowi mieszanina tlenu molibdenu, miedzi i fosforu, z ewentualnym dodatkiem tlenu bizmutu, o stosunku molowym $\text{MoO}_3 : \text{CuO} : \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ wynoszącym 1:0—1:0—0,66:0,083—0,033. Zawartością tlenu miedzi lub tlenu bizmutu, można regulować zawartość aldehydu nienasyconego i aldehydów nasyconych w produktach utleniania.

10 Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku sporządza się przez nasycenie krzemionki roztworem azotanu miedzi i (lub) bizmutu, oraz amoniakalnym roztworem molibdenianu amonu zawierającym kwas fosforowy.

20 Otrzymaną w ten sposób pastę suszy się i wypraża w temperaturach 200—300°C w celu usunięcia tlenków azotu. Następnie rozdrabnia się masę katalizatora, korzystnie dodaje się grafit w ilości poniżej 5% wagowych, poddaje pastylkowaniu i wypraża ponownie w temperaturze 500—580°C. Dodatek grafitu podnosi spoistość masy, zwiększa jej wytrzymałość mechaniczną po wyprażeniu i zwiększa przewodnictwo cieplne kontaktu, co jest ważne dla procesu utleniania, nie pogarsza się przy tym właściwości katalitycznych kontaktu.

30 Proces utleniania propylenu na tak przygotowanym katalizatorze prowadzi się, sposobem według

wynalazku, w temperaturze 400—500°C, za pomocą tlenu, stosując reagenty w ilości 1,1—12 moli propylenu na 1 mol tlenu, oraz dodatek pary wodnej do mieszaniny reakcyjnej pod ciśnieniem atmosferycznym, albo podwyższonym. Przy szybkości objętościowej przepływu mieszaniny gazowej rzędu 8000 litrów na 1 litr katalizatora na godzinę, otrzymuje się w tych warunkach z propylenem głównie akroleinę i aldehyd octowy, w ilościach 350—450 g na litr katalizatora na godzinę z selektywnością 60% licząc na przereagowany propylen. Aldehydy wydzielają się z mieszaniny gazowej w znany sposób, np. przez absorpcję w wodzie, zaś nieprzereagowany propylen jest zawracany po usunięciu CO i CO₂, z powrotem do utleniania. W przypadku zastąpienia składnika miedziowego tlenkiem bizmutu wzrasta zawartość akroleiny w produktach utleniania, a maleje zawartość aldehydów nasyconych.

Przykład. 64 g silikażelu o zawartości 89% SiO₂ nasycza się roztworem zawierającym 48,4 g azotanu miedzi. Do pasty dodaje się 210 ml amoniakalnego roztworu molibdenianu amonu, zawierającego 1,5 ml 85%-owego H₃PO₄. Otrzymaną pastę suszy się w celu odpędzenia tlenków azotu w temperaturze około 250°C, miesza z 2% wagowymi grafitu i pastylkuje mechanicznie. Pastylki o Ø 4 mm w ilości 30 ml załadunku się do reaktora i praży w temperaturze 540°C w ciągu 20 godzin.

Po wyprażeniu prowadzi się proces utleniania propylenu w temperaturze około 480°C, przepusz-

czając przez reaktor w ciągu 1 godziny mieszaninę 131 litrów propylenu, 28 litrów tlenu i 80 litrów pary wodnej. Gazowe produkty reakcji przepuszcza się przez kolumny absorpcyjne zroszone wodą, w których absorbuje się akroleina, aldehyd octowy i mrówkowy. Wychodzący z kolumn gaz, po usunięciu CO₂ i CO, zawracany jest do reaktora. W ciągu 1 godziny otrzymuje się 5,4 g akroleiny, 7,5 g aldehydu octowego i 0,6 g aldehydu mrówkowego. Selektywność utleniania licząc na sumę aldehydów wynosi 65%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aldehydów przez katalityczne utlenianie propylenu **znamienny tym**, że utlenianie propylenu tlenem prowadzi się w temperaturze 380—520°C i przy ciśnieniu atmosferycznym lub podwyższonym w obecności pary wodnej lub bez niej, w obecności katalizatora składającego się z mieszaniny tlenków miedzi, molibdenu, fosforu i (lub) bizmutu o stosunku molowym MoO₃:CuO:Bi₂O₃:P₂O₅ wynoszącym 1:0—1:0—0,66:0,083—0,033, osadzonych na nośniku np. z krzemionki, stosując substraty w ilości 1,1—12 moli propylenu na 1 mol tlenu, zaś utworzone w wyniku utleniania propylenu aldehydy wyodrębnia się z gazów poreakcyjnych w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie propylenu prowadzi się w obecności katalizatora, który zawiera dodatkowo grafit w ilości 0,2—5% wagowych.