

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56729

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 7/03

Zgłoszono: 10. IX. 1965 (P 110 820)

Pierwszeństwo: 15. IX. 1964 Francja

MKP C 07 c 67/22

Opublikowano: 20. II. 1969

UKD

Twórca wynalazku: inż. Emile Heslan

Właściciel patentu: Société Nationale des Petroles d'Aquitaine, Paryż
(Francja)

Sposób wytwarzania aldehydów nienasyconych zwłaszcza akroleiny przez utlenianie olefin

1

Wynalazek dotyczy wytwarzania aldehydów nienasyconych, zwłaszcza akroleiny przez utlenianie tlenem olefin w obecności katalizatora.

Ważnym praktycznym zastosowaniem sposobu według wynalazku jest wytwarzanie akroleiny z propylenu lub metaakroleiny z izo-butylenem. Znane są sposoby prowadzenia tego rodzaju reakcji w obecności rozmaitych katalizatorów, ale dotychczas nie uzyskano dostatecznie wysokich wydajności aldehydów w stosunku do przereagowanej olefiny. W przypadkach najkorzystniejszych wydajność nie przekracza 85%.

Tak więc w jednym ze znanych sposobów, stosując tlenek sześciowartościowego telluru, łącznie z tlenkami takich metali jak Mo, W i tak dalej w najkorzystniejszych warunkach, to znaczy przy stosunku atomowym $Te/Mo = 1/6$, uzyskuje się wydajność akroleiny w stosunku do zużytego propylenu 50—85%, przy czym stopień konwersji propylenu wynosi 76—37%; stopnie konwersji zmieniają się odwrotnie proporcjonalnie w stosunku do wydajności.

Sposób według wynalazku natomiast pozwala uzyskać wysokie wydajności aldehydu, a mianowicie 95%, a nawet więcej, w stosunku do ciężaru przereagowanej olefiny, w stopnie konwersji propylenu mogą przewyższać 55%, przy czym można stosować temperaturę reakcji niższą, niż w podobnych sposobach katalitycznych.

Sposobem według wynalazku olefiny, zwłaszcza

2

propylen, zmieszane z tlenem i azotem przepuszcza się w temperaturze 300—500°C, korzystnie w temperaturze 380°C—440°C, nad katalizatorem. Jako katalizator stosuje się układ katalityczny, w którym tlenek sześciowartościowego telluru, z dodatkiem tlenku lub kilku tlenków metali takich, jak Mo, W i V, zawiera dostateczną ilość pięciotlenku fosforu.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku zawiera cząsteczkę P_2O_5 na 10—40 cząsteczek tlenku Mo, ewentualnie zastąpionego częściowo lub całkowicie przez tlenki wolframu lub wanadu, a korzystnie jeden mol P_2O_5 na 10—24 mole jednego z wyżej wymienionych tlenków.

Zawartość TeO_3 w stosowanym według wynalazku układzie katalitycznym może się zmieniać w dość szerokich granicach na przykład od 1 mola TeO_3 na 8 MO_3 , (M oznacza związany Mo, W lub V) aż do 1 mola tlenku tellurowego na 0,5 mola MO_3 . Stosunek cząsteczkowy MO_3/TeO_3 wynosi 0,8—6, korzystnie 1—3.

Najkorzystniejsze są układy katalityczne o składzie $P_2O_5 + mMO_3 + nTeO_3$, w których m wynosi 10—24, $n = 2—50$ lub korzystniej 8—25, a n, i m oznaczają ilości moli, zaś M może oznaczać Mo, W oraz ewentualnie V. Szczególnie korzystny jest katalizator, zawierający 1—2 mole P_2O_5 i 4,8—22 mole TeO_3 na 24 mole MoO_3 .

Chociaż nie stwierdzono dokładnie czy tlenki zawarte w katalizatorze po jego wyprażeniu sta-

nowią połączenie chemiczne, czy mieszaninę fizyczną, opisano poniżej kilka układów szczególnie korzystnych traktując je tak, jak połączenie chemiczne tlenków. Bardzo dobre wyniki uzyskano z katalizatorami o składzie globalnym:

$P_2O_5 \cdot 24 MoO_3 \cdot 4 TeO_3$ do $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3 \cdot 24 TeO_3$ a jeszcze lepsze wyniki daje następujący układ.

$P_2O_5 \cdot 24 MoO_3 \cdot 4,8 TeO_3$ do $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3 \cdot 22 TeO_3$ przy czym wymienione tlenki osadzone były na nośniku znanego typu, takim jak tlenek glinowy, krzemionka, krzemogliniany lub inne. Stosunek suchej substancji nośnika w gotowym katalizatorze wynosi korzystnie 10—70% wagowych. Bardzo dobre wyniki uzyskano stosując zawartość suchej substancji 30—60% wagowych.

Tlenek molibdenu może być częściowo lub całkowicie zastąpiony przez tlenki wanadu lub wolframu.

Sposób według wynalazku obejmuje również sposób przygotowania katalizatora. Sposób ten polega na sporządzeniu najpierw wodnego roztworu wszystkich pierwiastków, wchodzących w skład układu, w szczególności Te, Mo i P, oraz ewentualnie V i W w postaci ich związków rozpuszczalnych w wodzie, roztwór miesza się z hydrozolem krzemionkowym lub ewentualnie z zolem innej substancji, zastosowanej jako nośnik, po czym pozostawia się mieszaninę do zżelowania. Otrzymany żel w odpowiedniej postaci na przykład granulki, pastylek lub innej suszy się, a następnie wypraża, przed użyciem do procesu. Prażenie prowadzi się w temperaturze 350—700°C, korzystnie w temperaturze nieco wyższej, na przykład o 20—80°C od temperatury przewidzianej podczas procesu utleniania propylenu, najkorzystniejsze temperatury wyprażania wynoszą 400—500°C, zwłaszcza 420—480°C.

Katalizator przygotowuje się ewentualnie w ten sposób, że zakwasza się wodny roztwór związków Te, Mo i P, oraz ewentualnie V lub W, zwłaszcza takim kwasem jak HNO_3 , który zostaje następnie całkowicie wyeliminowany podczas prażenia. Zakwaszanie zmniejsza możliwość wytrącania się składników z roztworu, a ponadto przyspiesza tworzenie się żelu po zmieszaniu z zolem. Można również ewentualnie rozpuścić składniki bezpośrednio w hydrozolu krzemionkowym, następnie je przeprowadzić w żel, wysuszyć i wyprażać.

Do przygotowania wyjściowego roztworu katalizatora według wynalazku, stosuje się rozpuszczalne związki takie, jak tellurany, molibdeniany, fosforany, telluro-molibdeniany, fosforo-molibdeniany, telluro-fosforany, wanadiany, wolframiany, wanado-molibdeniany i fosforo-wanado-molibdeniany metali alkalicznych lub amonu, lub odpowiednie kwasy.

Sposób według wynalazku polega więc na zastosowaniu związków Te, Mo, P oraz ewentualnie V lub W w roztworze w odróżnieniu od znanych sposobów przygotowywania katalizatorów, w których stosowano wymienione związki w stanie stałym, a następnie suszono je łącznie z zolem krzemionkowym, inaczej mówiąc podczas pierwszego etapu sposobu według wynalazku stosuje się środowisko

ciekłe roztworu dopiero po zestaleniu się jednorodnej fazy ciekłej następuje suszenie i następnie wyprażenie.

Otrzymany w ten sposób katalizator, po wyprażeniu ma odmienną strukturę od znanych katalizatorów tellurowych. Dzięki szczególnie regularnemu rozdzielaniu elementów w masie podłoża wykazuje znaczną homogeniczność struktury co pozwala na uzyskanie wysokich wydajności i selektywności w procesie utleniania przy zastosowaniu dostatecznie niskich temperatur, tak aby katalizator pozostał stały. Nowy katalizator wykazuje korzystniejsze właściwości mechaniczne i nadaje się do stosowania w postaci złoża fluidalnego.

Stosując katalizator według wynalazku w procesie utleniania propylenu do akroleiny, można dowolnie zmieniać czas zetknięcia mieszaniny węglowodorów i tlenu, z masą katalityczną, korzystnie jest stosować czasy w granicach 0,5—15 sekund, lub lepiej 1—5 sekund w temperaturze 380—440°C.

Mieszanina propylenu i powietrza stosowana w produkcji akroleiny może zawierać taką ilość powietrza, że tlen będzie w nadmiarze w stosunku do węglowodoru, przy czym nadmiar ten może wynosić 10—100% w stosunku do ilości stechiometrycznej. Jednakże stosując nadmiar tlenu do około 50% należy odpowiednio regulować zawartość pary wodnej w mieszaninie gazowej celem uniknięcia wybuchowego przebiegu reakcji. Wybuchowego przebiegu reakcji można również uniknąć za pomocą innych znanych sposobów, a zwłaszcza prowadząc proces w aparaturze dostosowanej do użycia złoża fluidalnego. Najkorzystniejszy jest 20—40% nadmiar tlenu, obliczony w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Reakcję można prowadzić stosując stechiometryczną mieszaninę propylenu i tlenu, lub też z nadmiarem propylenu; w tym ostatnim przypadku, korzystniej jest z powodów ekonomicznych, nie przekraczać nadmiaru 20% węglowodorów.

Wynalazek wyjaśniają bliżej nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady.

Przykład I. Proces prowadzi się stosując katalizator otrzymany sposobem podanym we francuskim opisie patentowym nr 1.345.016.

W tym celu miesza się 22,4 g suchego, drobno sproszkowanego krystalicznego proszku telluro-molibdenianu amonowego $(NH_4)_6 TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$ z 72 g zolu krzemionkowego o zawartości 6% SiO_2 . Utworzoną papkę suszy się w temperaturze 110°C, a następnie wypraża w temperaturze 420°C w ciągu 24 godzin. Otrzymany produkt zawiera 80% wagowych $TeO_3 \cdot 6 MoO_3$ i 20% wagowych SiO_2 . Produkt przesiewa się, a następnie ziarna o wymiarach 1 mm stosuje się bezpośrednio jako katalizator.

Do urządzenia w postaci rury ze stali nierdzewnej, o średnicy 12 mm, wprowadza się 10 ml masy katalitycznej. Rurę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 415°C w łaźni z soli i przepuszcza mieszaninę gazów złożoną z 71 części objętościowych powietrza (czyli 17,7 tlenu), 15 części objętościowych propylenu i 14 części objętościowych pary wodnej. Prędkość przepływu gazów wynosi 11,2

litrów na godzinę w temperaturze 0°C, pod ciśnieniem 760 mm Hg, co odpowiada czasowi zetknięcia się gazu z katalizatorem 1,25 sek., obliczonemu w odniesieniu do wypełnionej rury i do objętości gazowej sprowadzonej do warunków normalnych.

Stopień konwersji propylenu wynosi 30%, a selektywność akroleiny 76%.

Przykład II. Taki sam katalizator jak w przykładzie I stosuje się w tych samych warunkach z tym, że rurę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 460°C. Konwersja propylenu wynosi 37%, selektywność akroleiny 80%.

Przykład III. W procesie stosuje się znany katalizator otrzymany sposobem według wynalazku. W tym celu miesza się 22,4 g telluro-molibdenianu amonowego $(\text{NH}_4)_6 \text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ z 560 g zolu krzemionkowego o zawartości 6% SiO_2 . Mieszaninę zakwasza się parokrotnie HNO_3 , energicznie mieszając, aż do całkowitego rozpuszczenia telluro-molibdenianu, następnie rozpościera na płycie szklanej, gdy materiał uzyska konsystencję ciastowatą, przepuszcza się go przez stalową blachę dziurkowaną, o średnicy otworów 1 mm. Otrzymany produkt suszy się w suszarni w temperaturze 110°C, w ciągu 24 godzin, następnie wypraża się w temperaturze 450°C znowu w ciągu 24 godzin. Tak otrzymany katalizator zawiera wagowo 34,4% TeO_3 , 6 MoO_3 , 65,6% SiO_2 , stosuje się go w warunkach opisanych w przykładzie I w temperaturze 415°C.

Stopień konwersji propylenu wynosi 36,4%, selektywność akroleiny wynosi 82,5% w stosunku do zużytego propylenu. Aktywność katalizatora jest więc wyższa od aktywności katalizatorów z przykładu I i II, ponieważ pozwala otrzymywać w temperaturze 415°C wyniki bliskie od tych, które wymagają temperatury 450°C ze znanym katalizatorem otrzymanym według znanego sposobu.

Przykład IV. Do mieszaniny z przykładu III dodaje się 1,1 g 75% kwasu fosforowego, co odpowiada 0,824 g H_2PO_4 . Pozostałe operacje prowadzi się analogicznie. Otrzymany katalizator zawiera wagowo 35% P_2O_5 , 24 MoO_3 , 4 TeO_3 i 65% SiO_2 .

W temperaturze 415°C otrzymuje się konwersję propylenu 38%, selektywność akroleiny wynosi 84%, co stanowi pewne polepszenie w stosunku do przykładu III.

Przykład V. Stosując katalizator z przykładu IV w procesie utlenienia prowadzonym w temperaturze 460°C, otrzymuje się konwersję propylenu w wysokości 40% i selektywność 87%.

Przykład VI. Przygotowanie katalizatora przeprowadza się w sposób podany we francuskim opisie patentowym nr 1.345.016, jak w przykładach I i II, ale z dodatkiem 1,1 g 75% kwasu fosforowego. Otrzymuje się katalizator zawierający wagowo 83,6% P_2O_5 , 24 MoO_3 , 4 TeO_3 i 16,4% SiO_2 .

Stosując go w temperaturze 415°C, uzyskuje się konwersję propylenu 37% i selektywność akroleiny 82%. Porównanie z przykładem I wskazuje na wyższą konwersję i selektywność dzięki dodatkowi P_2O_5 .

Przykład VII. Przygotowuje się katalizator

sposobem według wynalazku opisanym w przykładzie III, ale wychodząc z 30,3 g kwasu fosfomolibdenowego 24 MoO_3 , 2 H_3PO_4 , 48 H_2O i 215 g zolu krzemionkowego o zawartości 6% SiO_2 .

Po wysuszeniu i wyprażeniu, masę nasycza się roztworem kwasu tellurowego w takiej ilości, by stosunek atomowy Mo/Te był równy 5; nasycony produkt suszy się w ciągu 5 godzin w temperaturze 110°C, a następnie praży w temperaturze 450°C w ciągu 12 godzin. Uzyskuje się w końcu masę katalityczną, zawierającą 70% wagowych P_2O_5 , 24 MoO_3 , 4,8 TeO_3 i 30% wagowych SiO_2 . Katalityczną aktywność tego układu oznaczono w ten sam sposób, jak w przykładzie I, w temperaturze 388°C. Uzyskany stopień konwersji wynosi 34%, a selektywność akroleiny w stosunku do zużytego propylenu 88%.

Przykład VIII. Katalizator z przykładu VII stosuje się do utlenienia propylenu w temperaturze 414°C. Konwersja wynosi 50%, a selektywność akroleiny 88%.

Przykład IX. Katalizator przygotowuje się jak w przykładzie VII stosując reagenty w tych samych stosunkach, jednakże kwasy fosforowo-molibdenowy i tellurowy rozpuszcza się najpierw razem do nasycenia w gorącej wodzie, bez dodawania kwasu azotowego. Otrzymany roztwór miesza się z zolem krzemionkowym i całość pozostawia do zżelowania. Dalszy ciąg czynności taki, jak w przykładzie III. Stosując katalizator w temperaturze 414°C uzyskuje się konwersję 48,5%, a selektywność 90%.

Przykład X. Do mieszaniny z przykładu III dodaje się 0,66 g kwasu fosforowego 75% (co odpowiada 0,495 g H_3PO_4) i 0,77 g kwasu tellurowego; dalsze operacje prowadzi się analogicznie jak w przykładzie III. Otrzymuje się katalizator, którego część aktywna składa się z: 0,6 P_2O_5 , 24 MoO_3 , 4,8 TeO_3 . Katalizator powyższy prowadzi w temperaturze 414°C do konwersji 42% propylenu z selektywnością 82,8%; jest więc mniej aktywny od katalizatora z przykładów VIII i IX, od których różni się tym, że zawiera 0,6 mola zamiast 1 mola P_2O_5 .

Przykład XI. Przygotowuje się katalizator jak w przykładzie VII dodając więcej kwasu fosforowego tak, aby otrzymać układ którego aktywna część składa się z: 2 P_2O_5 , 24 MoO_3 , 4,8 TeO_3 . Katalizator powyższy w temperaturze 414°C pozwala uzyskać konwersję propylenu 50% i selektywność akroleiny 92%.

Przykład XII. Postępując jak w przykładzie III przyrządza się katalizator z 21 g kwasu fosfomolibdenowego z 9 g kwasu tellurowego i z 250 g hydrolazu krzemionkowego, o zawartości 6% SiO_2 . Po wysuszeniu i wyprażeniu uzyskuje się masę katalityczną, zawierającą wagowo około 56%, P_2O_5 , 24 MoO_3 , 8,2 TeO_3 i 44% SiO_2 . Utlenianie propylenu w 414°C prowadzi do uzyskania 51,4% konwersji przy 93% selektywności akroleiny.

Przykład XIII. Stosując sposób przygotowania katalizatora zgodnie z przykładem XII dodaje się tyle kwasu fosforowego, by doprowadzić skład ka-

talizatora do: $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3 \cdot 8,2 \text{TeO}_3$. Uzyskuje się konwersję 52% propylenu i selektywność akroleiny 93,7%.

Przykład XIV. Stosując sposób postępowania z przykładu III, przygotowuje się katalizator z mieszaniny 21 g kwasu fosfomolibdenowego, z 14 g kwasu tellurowego i z 250 g zolu krzemionkowego o zawartości 6% SiO_2 . Po wysuszeniu i wyprężeniu masa katalityczna zawierała 65% wagowych $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3 \cdot 12,7 \text{TeO}_3$ i 35% wagowych SiO_2 . Wytwarzanie akroleiny w temperaturze 404°C w warunkach z przykładu I prowadzi do stopnia konwersji propylenu 53,3% i selektywności akroleiny w stosunku do przereagowanego propylenu 95%.

Przykład XV. Do początkowego roztworu z przykładu XIV dodaje się H_3PO_4 , tak by podwoić stosunek molowy P_2O_5 w katalizatorze. Uzyskuje się konwersję 84%, a selektywność 95,6%.

Przykład XVI. Przygotowuje się katalizator według przykładu IX z mieszaniny 17,5 g fosforowanadomolibdenianu amonowego, w którym stosunek Mo/V wynosił 0,875 z 17,5 g kwasu tellurowego i z 250 g zolu krzemionkowego, o zawartości 6% SiO_2 .

Globalny wzór aktywnej części katalizatora sta-

owi: $1,14 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3 \cdot 22 \text{TeO}_3 \cdot 1,72 \text{V}_2\text{O}_5$. Przy temperaturze 400°C , w warunkach wydajności przepływu i składu gazu podanego w przykładzie I, otrzymuje się stopień konwersji 55%, podczas gdy selektywność akroleiny wynosi 91% w stosunku do zużytego propylenu.

Wyniki uzyskane w poprzednich przykładach zebrano w niżej podanej tablicy, w której pionowe kolumny oznaczają:

- I — liczbę porządkową przykładu;
 II — liczbę moli P_2O_5 na 24 mole MoO_3 w katalizatorze;
 III — liczbę moli TeO_3 na 24 mole MoO_3 w katalizatorze;
 IV — temperaturę utleniania propylenu;
 V — stopień konwersji % propylenu;
 VI — selektywność % akroleiny;
 VII — sposób przygotowania użytego katalizatora;
 S — znany sposób, przez zmieszanie stałych reagentów z zolem, wysuszenie i następne wyprężenie;
 T — sposób według wynalazku: uprzednio przygotowanie wodnego roztworu, zawierającego reagenty i zol krzemionkowy, żelowanie tego roztworu, wysuszenie i wyprężanie. A — wariant sposobu T, polegający na pracy w kwaśnym środowisku.

Tablica
 $\text{MoO}_3 = 24 \text{mole}$

I nr przy- kładu	II P_2O_5	III TeO_3	IV $^\circ\text{C}$	V Konwersja %	VI Selektyw- ność %	VII Sposób
I	0	4	415	30	76	S
II	0	4	460	37	85	S
III	0	4	415	36,4	82,5	A
IV	1	4	415	38	84	A
V	1	4	460	40	87	A
VI	1	4	415	37	82	S
VII	1	4,8	388	34	88	A
VIII	1	4,8	414	50	88	A
IX	1	4,8	414	48,5	90	T
X	0,6	4,8	414	42	82,8	A
XI	2	4,8	414	50	92	A
XII	1	8,2	414	51,4	93	A
XIII	2	8,2	414	52	93,7	A
XIV	1	12,7	404	53,3	95	A
XV	2	12,7	404	54	95,6	A
XVI	1,14	22 + 1,72 V_2O_5	400	55	91	A

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania aldehydów nienasyconych, zwłaszcza akroleiny przez utlenianie olefin, zwłaszcza propylenu w obecności katalizatora, zawierającego tlenki molibdenu i telluru, w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że mieszaninę gazową olefiny, tlenu i azotu przepuszcza się w temperaturze $300\text{--}500^\circ\text{C}$ nad katalizatorem, zawierającym osadzone na nośniku

10—40 moli MoO_3 częściowo lub całkowicie zastąpionego przez tlenki wolframu lub wanadu i 2—50 moli TeO_3 na 1 mol P_2O_5 , przy czym liczba moli MoO_3 i/lub tlenków wolframu albo wanadu wynosi 0,8—6 na 1 mol TeO_3 , otrzymanym przez rozpuszczenie w wodzie ewentualnie z dodatkiem kwasu, korzystnie HNO_3 , związków rozpuszczalnych Mo, Te, P i ewentualnie V lub W, zmieszanie otrzymanego roztworu z hydrozolem krzemionkowym, lub ewentualnie z zolem

innej substancji, zastosowanej jako nośnik, przeprowadzenie tak otrzymanej mieszaniny w żel, a następnie, wysuszenie i wyprażenie żelu w temperaturze o 20—80°C wyższej od temperatury utleniania olefin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany przez rozpuszczenie wymienionych rozpuszczalnych związków

bezpośrednio w hydrozolu, przeprowadzenie w żel, wysuszenie i wyprażenie.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający 1—2 mole P_2O_5 i 4,8—22 moli TeO_3 na 24 mole MoO_3 .
- 5 4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator osadzony na nośniku utworzonym z tlenku glinowego lub krzemionki lub zawierającym te substancje.