



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.03.73 (P.160996)

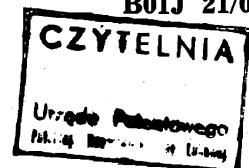
Pierwszeństwo: 01.03.72 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.74

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C07c 131/32
B01j 11/32

Int. Cl.²
C07C 131/32
B01J 21/06



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snamoprogetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Katalizator do amoutleniania i utleniania węglowodorów olefinowych i sposób wytwarzania katalizatora do amoutleniania i utleniania węglowodorów olefinowych

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do amoutleniania i utleniania węglowodorów olefinowych i sposób jego wytwarzania. Katalizator według wynalazku stosuje się do wytwarzania z surowców olefinowych, nienasyconych nitryli, nienasyconych aldehydów oraz węglowodorów zawierających sprzężony układ wiązań podwójnych.

Znane są katalizatory do utleniania i amoutleniania olefin. Najważniejszymi z nich są katalizatory zawierające tlenowe związki co najmniej dwóch pierwiastków takich, jak Mo — Bi, Sb — U, Sb — Sn, Sb — Fe.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3164627 stwierdzono, że tellur w formie utlenionej może być wykorzystywany jako katalizator przy wytwarzaniu nienasyconych nitryli w wyniku reakcji olefin, tlenu lub gazu zawierającego tlen i amoniaku. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3164626 opisano katalizator, w którym tellur występował w mieszaninie z tlenkami innych metali. Katalizatory te jednak nie zawsze charakteryzują się zadawalającym stopniem przemiany, selektywnością reakcji oraz zdolnością produkcyjną pożądanego produktu, a ponadto wymagają kosztownych operacji wydzielenia i usuwania produktów ubocznych.

Celem wynalazku jest opracowanie katalizatora do amoutleniania i utleniania węglowodorów olefinowych, zwłaszcza do syntezy nienasyconych nitryli, szczególnie akrylonitrylu oraz do częściowe-

2

go utleniania olefin celem otrzymania nienasyconych aldehydów, a także do utleniającego odwodorniania olefin w celu otrzymania węglowodorów o sprzężonym układzie wiązań podwójnych, zapewniającego wysoką selektywność i duży stopień przemiany i sposób wytwarzania tego katalizatora.

Wszystkie te wymagania spełnia katalizator według wynalazku, który zawiera zasadniczo tellur, tytan i molibden, przedstawiony schematycznym wzorem $\text{TeTi}_m\text{Mo}_p\text{—P}_q\text{X}_r\text{O}_s$, w którym X oznacza pierwiastek należący do grupy I B, II B, III A, III B, IV B, VII B, i VIII układu okresowego pierwiastków, m oznacza liczbę 0—0,3, n oznacza liczbę 1—15, p oznacza liczbę 0,05—0,4, q oznacza liczbę 0—0,3, a r oznacza liczbę określoną wartością pozostałych pierwiastków w poprzednio podanym wzorze. Korzystnie X oznacza srebro, cynk, kadm, glin, cer, lantan, cyrkon, mangan, żelazo, kobalt i nikiel.

Analiza rentgenograficzna wskazuje, że katalizator według wynalazku jest kompleksem związków pierwiastków wchodzących w jego skład, zawierających tlen. Nie ma dowodów występowania w katalizatorze wolnych molibdenianów, tlenków molibdenu i tlenków telluru.

Katalizator według wynalazku wytwarza się wychodząc z łatwo dostępnych surowców. Szczególnie użytecznymi surowcami są: kwas tellurowy, tlenek telluru lub metaliczny tellur.

Zależnie od wybranego związku wystarczy go rozpuścić w wodzie, tak jak w przypadku kwasu tellurowego, lub poddać go działaniu kwasów nieorganicznych, np. kwasu azotowego i/lub środków utleniających, np. nadtlenu wodoru — jak ma to miejsce w przypadku dwutlenku telluru lub metalicznego telluru.

Jako surowiec zawierający tytan stosuje się dwutlenek tytanu w postaci rutylu lub anatazu, tróchlorok tytanu lub czterochlorek tytanu. Chlorki przeprowadza się w tlenki wytrącając je amoniakiem. Molibden korzystnie wprowadza się w postaci molibdenianu amonu lub paramolibdenianu amonu, które są rozpuszczalne w wodzie. Jako źródło fosforu, stosuje się stężone roztwory kwasu fosforowego, natomiast pozostałe pierwiastki, które ewentualnie wchodziły w skład katalizatora wprowadza się w postaci rozpuszczalnych soli, takich jak azotany, octany, węglany lub wodorowęglany.

Sposób wytwarzania katalizatora zależy od doboru surowców i polega na kilku znanych operacjach, takich jak wytrącanie, współstrącanie, filtracja, suszenie, rozdrabnianie, kalcynowanie, wytłaczanie i tabletkowanie.

Korzystny sposób wytwarzania katalizatora polega na rozpuszczeniu kwasu tellurowego w wodzie, ewentualnie z dodatkiem kwasu fosforowego, przygotowaniu roztworu paramolibdenianu amonu, a następnie zmieszaniu obu roztworów razem z proszkiem dwutlenku tytanu. Mieszaninę suszy się, ogrzewając ją do temperatury 80–100°C z jednoczesnym mieszaniem, a następnie wytłacza się lub tabletkuje katalizator po dodaniu środka smarującego. Można również dodać substancję zdolną do wytworzenia pożądanej porowatości np. wodorowęglan amonu.

Alternatywnie, w celu otrzymania katalizatora w postaci odpowiedniej do wykorzystania go w złożu fluidalnym, rozpyla się zawiesinę wytworzoną z dwutlenku tytanu i rozpuszczonych związków telluru, molibdenu i fosforu.

We wszystkich przypadkach katalizator aktywuje się przez kalcynowanie go w strumieniu powietrza w temperaturze 450–550°C w ciągu 0,5–20 godzin, korzystnie w temperaturze 480–530°C w ciągu 1–4 godzin. Tak otrzymany katalizator stosuje się do wytwarzania nitrili, związków zawierających tlen oraz węglowodorów o sprzężonym układzie wiązań podwójnych, w złożu fluidalnym lub nieruchomym, z takich surowców jak węglowodory olefinowe, tlen lub gaz zawierający tlen oraz jak ma to miejsce w przypadku nitrili, również z amoniaku.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach, niemniej jednak jest oczywiste, że można wprowadzić do niego szereg modyfikacji, przy czym będą one mieściły się w zakresie. Terminy „przemiana” i „selektywność” używane w przykładach należy rozumieć w sposób następujący: przemiana jest to iloraz, różnicy ilości moli wchodzących i wychodzących z reaktora do ilości moli wprowadzanych do reaktora, pomnożony przez 100; selektywność jest to liczba moli otrzymanego produktu podzielona przez różnicę liczby moli

wprowadzonych do reaktora i opuszczających reaktor, pomnożona przez 100.

Przykład I. 57 g kwasu tellurowego (H_6TeO_6) rozpuszcza się w 200 ml wody i dodaje 4 g kwasu fosforowego o stężeniu 85%. Osobno rozpuszcza się 4,4 g paramolibdenianu amonu w 30 ml wody. Oba roztwory łączy się i dodaje 80 g dwutlenku tytanu. Masę aktywuje się przez kalcynację w temperaturze 520°C w strumieniu powietrza w ciągu 3 godzin w piecu mufowym. Masę rozdrabnia się i do dalszego wykorzystania wydziela się frakcję ziarn o rozmiarach 45–150 mesh (według ASTM).

6 cm³ katalizatora umieszcza się w mikroreaktorze ogrzewanym w piecu elektrycznym z możliwością pobierania próbek gazów wprowadzanych i opuszczających reaktor, które analizowano metodami chromatograficznymi. Do reaktora wprowadza się propylen, powietrze, amoniak i wodę w stosunkach molowych 1:12:1,3:10 z prędkościami objętościowymi propylenu i w temperaturze podanej poniżej, uzyskując następujące wyniki:

Temperatura reakcji (°C)	Szybkość objętościowa propylenu (godzin ⁻¹)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektywność względem akrylonitrylu (% molowe)
465	50	99	81
475	75	96	80

Przykład II. 42 g kwasu tellurowego rozpuszcza się w 200 ml wody. Oddzielnie rozpuszcza się 3,2 g paramolibdenianu amonu w 20 ml wody. Oba roztwory łączy się, ogrzewając i jednocześnie powoli mieszając. Masę kalcynuje się w piecu mufowym w temperaturze 500°C w ciągu 5 godzin w strumieniu powietrza. Następnie masę miele się i przesiewa wydzielając jako katalizator frakcję o wielkości ziarn 45–150 mesh.

6 cm³ katalizatora umieszcza się w mikroreaktorze, do którego wprowadza się propylen, amoniak, powietrze i wodę w stosunkach molowych 1:1,3:12:10. W warunkach podanych w poniższej tabeli uzyskano następujące wyniki:

Temperatura reakcji (°C)	Szybkość objętościowa propylenu (godzin ⁻¹)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektywność względem akrylonitrylu (% molowe)
475	25	91	80
465	25	83,4	83

Przykład III. 9 g paramolibdenianu amonu rozpuszcza się w 100 ml wody. Następnie dodaje się 32 g metalicznego telluru energicznie mieszając, przez co utrzymuje się dodany tellur w stanie

zawiesiny. Całość ogrzewa się do temperatury 60°C i dodaje powoli 200 ml roztworu zawierającego 120 objętości nadtlenu wodoru tak, aby temperatura nie przekroczyła 95°C. Na koniec do otrzymanego roztworu dodaje się 4 g kwasu fosforowego o stężeniu 85%. Roztwór miesza się z 80 g dwutlenku tytanu i całość suszy się ogrzewając i jednocześnie mieszając. Katalizator kalcynuje się w piecu mufowym w strumieniu powietrza w ciągu 3 godzin w temperaturze 530°C.

6 cm³ katalizatora o wielkości ziaren 45—150 mesh według ASTM, umieszcza się w mikroreaktorze, do którego wprowadza się propylen, amoniak, powietrze i wodę w stosunkach molowych 1:1,3:11,5:10. Warunki reakcji oraz uzyskane wyniki podano poniżej:

Temperatura reakcji (°C)	Szybkość objętościowa propylenu (godzin ⁻¹)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektywność względem akrylonitrylu (% molowe)
475	50	79	88
460	25	97	82

Przykład IV. 280 g 15% roztworu trójtlenku tytanu poddaje się działaniu 150 ml wodorotlenku amonowego o stężeniu 32% i 10 ml 35% nadtlenu wodoru. Wytrącony osad tytanu odsąca się i trzykrotnie przemycwa 100 ml wody amoniakalnej (1% NH₃). Oddzielnie przygotowuje się roztwór 10 g kwasu tellurowego w 10 ml wody. Do roztworu tego dodaje się 1,9 g paramolibdenianu amonowego i 0,3 g kwasu fosforowego o stężeniu 85%. Otrzymany roztwór łączy się z poprzednio wytrąconym osadem i homogenizuje. Całość suszy się ogrzewając, a następnie kalcynuje w piecu mufowym w strumieniu powietrza w temperaturze 520°C w ciągu 2 godzin. Frakcję o wielkości ziaren 45—150 mesh według ASTM, stosuje się jako katalizator. 6 ml katalizatora umieszcza się w mikroreaktorze, do którego wprowadza się propylen, amoniak, powietrze i wodę w stosunkach molowych 1:1,3:12:10. Warunki reakcji oraz uzyskane wyniki podano poniżej:

Temperatura reakcji (°C)	Szybkość objętościowa propylenu (godzin ⁻¹)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektywność względem akrylonitrylu (% molowe)
475	50	81	80
470	25	99	82

Przykład V. Wytwarza się katalizator jak opisano w przykładzie IV, z tym, że używa się 490 g 15% roztworu TiCl₃, 300 ml 32% roztworu wodorotlenku amonowego i 10 ml roztworu nad-

tlenu wodoru zawierającego 120 objętości H₂O₂. Ilości pozostałych reagentów są takie same jak podano w przykładzie IV. Katalizator umieszcza się w mikroreaktorze, do którego wprowadza się propylen, amoniak, powietrze i wodę w stosunkach molowych 1:1,3:11:10. Warunki reakcji oraz uzyskane wyniki podano poniżej:

Temperatura reakcji (°C)	Szybkość objętościowa propylenu (godzin ⁻¹)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektywność względem akrylonitrylu (% molowe)
475	50	66	75
465	25	97	77

Przykład VI. 38 g kwasu tellurowego rozpuszcza się w 150 ml wody, a następnie łączy z uprzednio przygotowanym roztworem 3 g paramolibdenianu amonu i 4 g 85% roztworu kwasu fosforowego w 50 ml wody. Otrzymany roztwór miesza się z 200 ml zolu krzemionkowego (Ludox A.S) o zawartości 30% SiO₂. Całość suszy się ogrzewając i jednocześnie mieszając, a następnie kalcynuje w piecu mufowym w strumieniu powietrza w temperaturze 520°C w ciągu 3 godzin.

6 cm³ frakcji katalizatora o wielkości ziaren 45—150 mesh, umieszcza się w mikroreaktorze, do którego wprowadza się propylen, amoniak, powietrze i wodę w stosunkach molowych 1:1,3:1:10. Warunki reakcji oraz uzyskane wyniki przedstawiono poniżej:

Temperatura reakcji (°C)	Szybkość objętościowa propylenu (godzin ⁻¹)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektywność względem akrylonitrylu (% molowe)
465	50	98	60
470	75	96	56

Przykład ten wskazuje, że katalizator nie zawierający tytanu daje znacznie gorsze wyniki, zwłaszcza jeśli chodzi o selektywność względem akrylonitrylu. Użycie krzemionki jako nośnika spowodowane jest faktem, że katalizator nie ma postaci stałej w temperaturze reakcji i lepka masa powoduje zatykanie reaktora.

Przykład VII. Wytwarza się katalizator jak opisano w przykładzie VI, stosując te same ilości reagentów lecz zamiast zolu krzemionkowego (Ludox) używając 60 g α — Al₂O₃.

Amoutlenianie propylenu prowadzi się w tych samych warunkach jak w przykładzie VI, uzyskując podane niżej wyniki:

Tempera- tura reakcji (°C)	Szybkość objętościo- wa propy- lenu (godzin ⁻¹)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektyw- ność wzglę- dem akry- lonitrylu (% molowe)
460	25	56	58
475	12,5	80	58

Przykład ten wskazuje, że działanie katalizatora związane jest z obecnością tytanu. Zastąpienie ty-

tanu tlenkiem glinu powoduje drastyczne zmniej-
szenie się selektywności reakcji.

Przykład VIII. Wytwarza się katalizatory jak opisano w przykładach II, IV i VII, a następnie 6 cm³ każdego z katalizatorów umieszcza się w mikroreaktorze i prowadzi reakcję utleniania propylenu do akroleiny. Temperaturę podnosi się do 5
żądanej wartości przez wprowadzenie do reaktora jedynie powietrza z szybkością objętościową 600 ml na cm³ katalizatora i godzinę. Po uzyskaniu 10
odpowiedniej temperatury, do reaktora wprowadza się propylen i parę wodną. Warunki reakcji oraz uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Katalizator według przykładu	C ₃ H ₆ , powietrze, woda stosunki molowe	Temperatura reakcji (°C)	Szybkość objętościowa propylenu (godzin ⁻¹)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektywność reakcji względem akroleiny (% molowe)
II	1:12:7	450	50	73	81
IV	1:12:8	445	50	80	95
	1:13,5:8	465	50	92	85
VII	1:12:7	450	25	63	70

Przykład IX—XVIII. 32 g kwasu tellurowe-
go rozpuszcza się w 150 ml wody i dodaje 2,3 g
kwasu fosforowego o stężeniu 85%. Osobno roz-
puszcza się 2 g paramolibdenianu amonowego w 30
ml wody. Trzeci roztwór przygotowuje się przez
rozpuszczenie w 100 ml wody następujących ilości
podanych niżej związków: w przykładzie IX —
2,4 g azotanu srebra, w przykładzie X — 4,2 g
azotanu cynku, w przykładzie XI — 3,8 g octanu
kadmu, w przykładzie XII — 5,3 g azotanu glinu,
w przykładzie XIII — 6,1 g azotanu ceru, w przy-
kładzie XIV — 6 g azotanu cyrkonu, w przy-
kładzie XV — 5 g 50% roztworu azotanu manganu, 25

w przykładzie XVI — 5,6 g azotanu żelaza, w
przykładzie XVII — 4,1 g azotanu kobaltu i w
przykładzie XVIII — 4,1 g azotanu niklu.

Trzy roztwory łączy się razem i dodaje 50 g
dwutlenku tytanu. Całość suszy się ogrzewając
i jednocześnie mieszając. Otrzymany produkt kal-
cynuje się w piecu muflowym w strumieniu po-
wietrza w temperaturze 500°C w ciągu 4 godzin.
Masę rozdrabnia się i wydziela z niej frakcję o
wielkości ziaren 45—150 mesh (według ASTM),
którą bada się następnie w reakcji amoutleniania
propylenu jak opisano w przykładzie I.

Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Przykład	Pierwiastki zawarte w katalizatorze	Szybkość objętościowa (godzin ⁻¹)	Temperatura reakcji (°C)	Przemiana propylenu (% molowe)	Selektywność przemiany względem akrylonitrylu (% molowe)
IX	Ag-Te-Ti-Mo-P-O	50	467	92,2	77,4
X	Zn-Te-Ti-Mo-P-O	25	460	91,5	83,8
XI	Cd-Te-Ti-Mo-P-O	50	470	89,8	78,1
XII	Al-Te-Ti-Mo-P-O	50	465	95,5	78,4
XIII	Ce-Te-Ti-Mo-P-O	50	460	96,0	76,0
XIV	Zr-Te-Ti-Mo-P-O	50	470	84,0	83,2
XV	Mn-Te-Ti-Mo-P-O	40	465	89,4	80,0
XVI	Fe-Te-Ti-Mo-P-O	25	465	94,0	78,0
XVII	Co-Te-Ti-Mo-P-O	25	475	94,7	78,3
XVIII	Ni-Te-Ti-Mo-P-O	25	465	71,4	81,4

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do utleniania i amoutleniania węglowodorów olefinowych, **znamienny tym**, że ma skład odpowiadający wzorowi $TeTi_n Mo_p P_q X_m O_r$, w którym X oznacza pierwiastek z grupy I B, II B, III A, IV B, VII B i VIII układu okresowego pierwiastków, m oznacza liczbę w 0—0,3, n oznacza liczbę 1—15, p oznacza liczbę 0,05—0,4, q oznacza liczbę 0—0,3, natomiast r oznacza liczbę określoną wartościowością pozostałych pierwiastków występujących w podanym wzorze.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pierwiastek oznaczony we wzorze symbolem X zawiera srebro, cynk, kadm, glin, cer, lantan, cyrkon, mangan, żelazo, kobalt lub nikiel.

3. Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania i amoutleniania węglowodorów olefinowych o wzorze $Te Ti_n Mo_p P_q X_m O_r$, w którym X oznacza pierwiastek z grupy I B, II B, III A, III B, IV B, VII B i VIII układu okresowego, m oznacza liczbę 0—0,3, n oznacza liczbę 1—15, p oznacza liczbę 0,05—0,4, q oznacza liczbę 0—0,3, natomiast r oznacza liczbę określoną wartościowością pozostałych pierwiastków występujących w podanym

wyżej wzorze, **znamienny tym**, że przeprowadza się reakcję pomiędzy tellurem, kwasem tellurowym lub tlenkiem telluru oraz pochodnymi innych pierwiastków, użytymi w takim stosunku, w jakim mają one występować w wytwarzanym katalizatorze.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako substancję wyjściową używaną do wprowadzenia do katalizatora tytanu stosuje się dwutlenek tytanu, trójtlenek tytanu lub czterochlorek tytanu.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako substancję wyjściową używaną do wprowadzania molibdenu do katalizatora stosuje się molibdenian lub paramolibdenian amonu.

6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako surowiec służący do wprowadzenia fosforu do katalizatora stosuje się stężone roztwory kwasu fosforowego.

7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się, stosując jako substancje wyjściowe będące źródłem pierwiastka z grupy I B, II B, III A, III B, VII B i VIII układu okresowego, rozpuszczalne sole tych pierwiastków, takie jak azotany, octany, węglany i wodorowęglany.