

Synthèse de l'acroléine par oxydation ménagée du propylène

L'acroléine est un intermédiaire organique utilisé essentiellement dans la synthèse de l'aldéhyde méthylthio-propionique (AMTP), lui-même principal intermédiaire de la synthèse de la méthionine. Cet acide aminé, sous la forme du mélange de ses deux énantiomères D et L, est utilisé comme additif dans l'alimentation de certains animaux. La production mondiale de méthionine a atteint 200 kt en 1990. Les quatre principaux producteurs de méthionine étaient, à cette date : Rhône-Poulenc, Monsanto, Degussa et Japan Inc. La production en Europe représentait 38 % du marché mondial, celle de l'Amérique du Nord 34,5 %, de l'Amérique Latine 14,5 % et de l'Asie (essentiellement au Japon) 13 %.

L'oxydation ménagée catalytique du propylène est le procédé le plus largement utilisé pour la synthèse de l'acroléine.

Principe

La réaction principale de synthèse de l'acroléine est la suivante :



Les réactions donnant les principaux sous-produits sont :

- des réactions compétitives :



- des réactions consécutives :



Les catalyseurs

Plusieurs générations de catalyseurs ont été mis au point :

- des catalyseurs à base d'oxyde cuivreux, notamment ceux développés par Shell, entre 1940 et 1955 ;
- des catalyseurs à base de phosphomolybdate de bismuth ($\text{Bi}_5\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$), principalement mis en œuvre par Standard Oil of Ohio entre 1957 et 1962 ;
- enfin, des catalyseurs molybdates multicomposants à base de Co, Ni, Fe, Bi, Mg, Mo, W, P, K, Sn, Si ont été développés à partir de 1965 par différentes sociétés. D'autres systèmes catalytiques complexes ont également été utilisés : oxydes mixtes d'un nom-

bre variable des éléments Sb, Sn, Fe, Cu, ainsi que des oxydes mixtes de Bi, V, Mo, Fe.

Les catalyseurs molybdates multicomposants sont les systèmes les plus performants actuellement connus. Ils sont constitués de plusieurs phases cristallographiques : les molybdates de bismuth $\text{Bi}_5\text{O}_{13}\text{nMoO}_3$ et les molybdates des éléments Co, Ni, Mg, Fe. Les différentes phases sont en contact étroit, voire se recouvrent, comme dans le modèle de structure "en cerise", proposé par Wolfs (fig. 1).

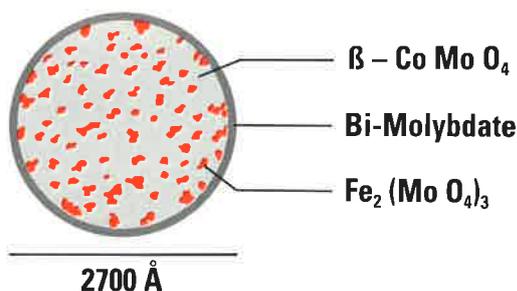


FIGURE 1. - Modèle de structure en "cerise" proposé par Wolfs.

Le mécanisme d'oxydo-réduction proposé par Mars et van Krevelen permet d'expliquer le chemin réactionnel et rend compte de la complexité de ces catalyseurs. Selon Grasselli (fig. 2) et Anderson :

- les sites assurant l'oxydation du propylène sont multiples. Les uns (enchaînements Bi-O-Mo) assurent l'abstraction d'un des deux hydrogènes de la molécule (étape limitante), les autres (symbolisés par Mo=O) assurant l'insertion d'un oxygène du réseau dans la molécule d'hydrocarbure.
- les sites assurant l'activation de l'oxygène gazeux, et donc la réoxydation du solide, font intervenir plusieurs couples oxydo-réducteurs $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$,...

Ces deux types de sites, qui n'appartiennent pas nécessairement à la même phase cristallographique, échangent des oxygènes de réseau et des électrons.

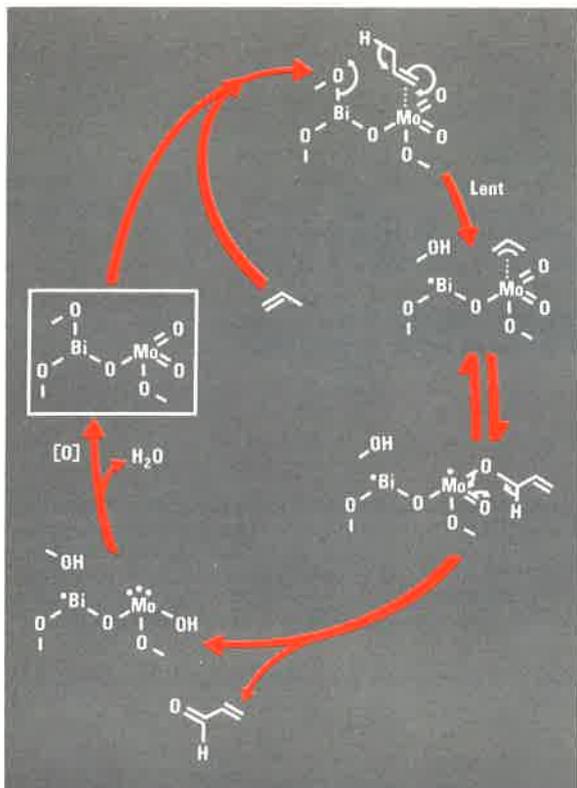


FIGURE 2. - Mécanisme de l'oxydation partielle du propylène en acroléine sur des catalyseurs molybdate de bis-muth selon Grasselli [3].

Le procédé

La réaction d'oxydation du propylène est exothermique ($\Delta H_{298\text{ K}}^{\circ}$ de la réaction principale = $-82,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Selon la nature du cataly-

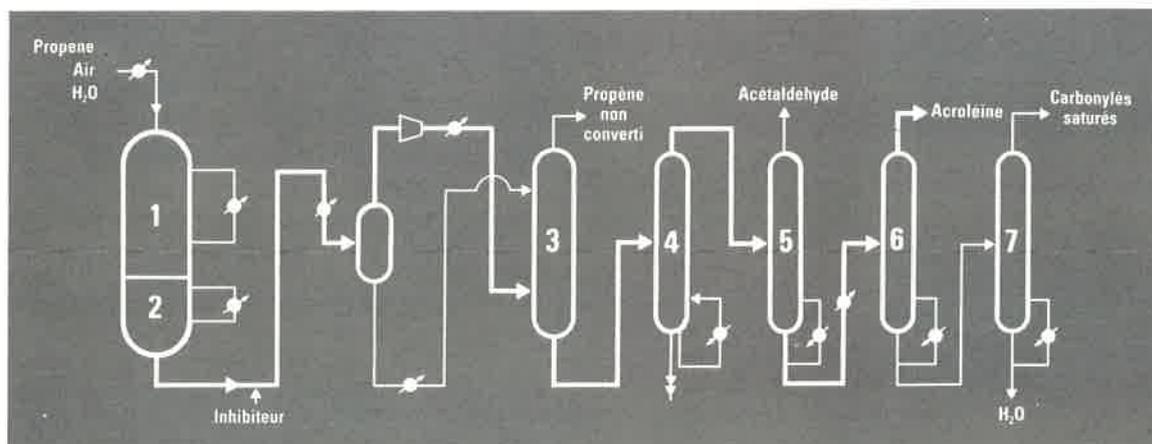
seur, la réaction est conduite entre 300 et 360 °C de façon à obtenir une conversion du propylène de l'ordre de 90 %.

Le rendement pour un produit *i* (nombre de mole de produit *i* formé par mole de propylène mis en jeu) est de 75-80 % pour l'acroléine, 2,7 % pour l'acide acrylique, 4,5 % pour les produits d'oxydation totale (CO-CO₂), et 2-4 % pour l'acétaldéhyde.

Le mélange réactionnel, constitué de propylène, d'air et d'eau est préchauffé, puis envoyé sur le catalyseur, le plus souvent disposé en lit fixe. La chaleur dégagée dans le réacteur multitubulaire ① (quelques milliers de tubes) (fig. 3) est échangée par circulation d'un bain de sel fondu. En fin de réacteur une zone de "quench" ②, maintenue à une température inférieure à 300 °C, permet d'arrêter brutalement la réaction principale et limite les réactions de dégradation de l'acroléine.

Les effluents du réacteur, refroidis à 50 °C environ, sont additionnés d'inhibiteur de polymérisation de l'acroléine (hydroquinone). Les incondensables, comprimés à 8,6 bar et refroidis à 20 °C, sont envoyés dans la colonne d'absorption des composés carbonylés ③. Les condensats, très chargés en eau, sont utilisés comme liquide d'absorption intermédiaire dans la colonne. L'absorption à l'eau permet de récupérer la plus grande partie des produits carbonylés. Les légers et le propylène non converti sortant de ③ sont traités par ailleurs. Les produits carbonylés, dont l'acroléine, sont ensuite séparés de l'eau par un stripping dans la colonne ④. Un soutirage d'une partie du pied de colonne est réalisé pour éliminer le formaldéhyde, les acides organiques lourds et les polymères d'acroléine.

Le flux entre ensuite dans la colonne de distillation ⑤, qui permet d'éliminer l'acétaldéhyde. Enfin, l'acroléine, purifiée par une distillation extractive dans la colonne ⑥, est stockée ou utilisée directement dans la synthèse de l'AMTP. L'extraction se fait à l'eau acidifiée et permet d'éliminer les composés carbonylés saturés, en particulier le propionaldéhyde et l'acétone, sous forme de leurs hydrates. Enfin, l'eau chargée des hydrates précédents est envoyée dans la colonne de stripping ⑦ d'où sortent les produits carbonylés saturés.



Pour en savoir plus

[1] M.W.J. Wolfs et Ph. A. Batist, *J. Catal.*, 1974, 32, 25-36.

[2] P. Mars et D.W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sc.*, 1954, 3, 41.

[3] R.K. Grasselli et J.D. Burrington, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, 1984, 23, 393-404.

[4] A.B. Anderson, D.W. Ewing, Y. Kim, R.K. Grasselli, J.D. Burrington et J.F. Brazdil, *J. Catal.*, 1985, 96, 222.

[5] S.R.I. International-Process Economies Program-Acrolein. Report n° 58.

Cette fiche a été préparée avec le concours de H. Ponceblanc.

Synthesis of acrolein by mild oxidation of propene

Acrolein is used mainly as an intermediate in the synthesis of the methylthiopropionic aldehyde (MTPA) which is the main intermediate used in the synthesis of methionine. The mixture of the two enantiomeric species (L and D) of this amino acid enters as additive to the food of animals. The worldwide production of methionine reached 200 kt in 1990. The four main producers at this date were : Rhône-Poulenc, Monsanto, Degussa and Japan Inc. The production in Europe represented 38 % of the worldwide market, North America 34.5 %, Latina America 14.5 % and Asia (mainly Japan) 13 %.

Mild oxidation of propene is the most widely used process in the synthesis of acrolein.

The principle

The main reaction of the synthesis of acrolein is :



The side reactions are :

- competitive reactions :



- consecutive reactions :



elements : Sb, Sn, Fe, Cu, as well as mixed oxides of Bi, V, Mo, Fe.

MCM catalysts are, nowadays, the best systems for the reaction of mild oxidation of propene. They are constituted of several crystallographic phases : bismuth molybdates $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ and molybdates of the elements Co, Ni, Mg, Fe. The different phases exhibit strong interactions, and can overlap as proposed by Wolfs in his "cherry like structure" model (Fig. 1).

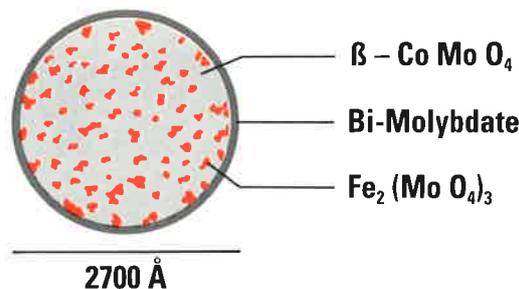


FIGURE 1. - "Cherry like structure" model, according to Wolfs".

The redox mechanism proposed by Mars and Van Krevelen, allows to explain the reaction steps. According to Grasselli (Fig. 2) and Anderson :

- numerous active sites are involved in the mild oxidation of propene. Some (Bi-O-Mo bonds) allow to abstract one of the two hydrogens, which is the limiting step of the reaction ; others (Mo=O bonds) allow the lattice oxygen (O^{2-}) to be inserted in the hydrocarbon molecule.

- the sites which activate oxygen and allow the catalyst to be reoxidized involve several redox couples, e.g. $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, ...

These two types of sites, which are not necessarily located on the same crystallographic plane, exchange lattice oxygens and electrons.

The catalysts

Several generations of catalysts have been investigated :

- catalysts based on cuprous oxide, as those developed by Shell between 1940 and 1955 ;

- catalysts with bismuth phosphomolybdate ($\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$), principally used by Standard Oil of Ohio between 1957 and 1962 ;

- and, finally, as multicomponent molybdates (MCM) catalysts, based on the elements Co, Ni, Fe, Bi, Mg, Mo, W, P, K, Sn, Si. They have been largely investigated since 1965, by many catalyst factories. Other complex catalytic systems have also been used : mixed oxides of a variable number of the following

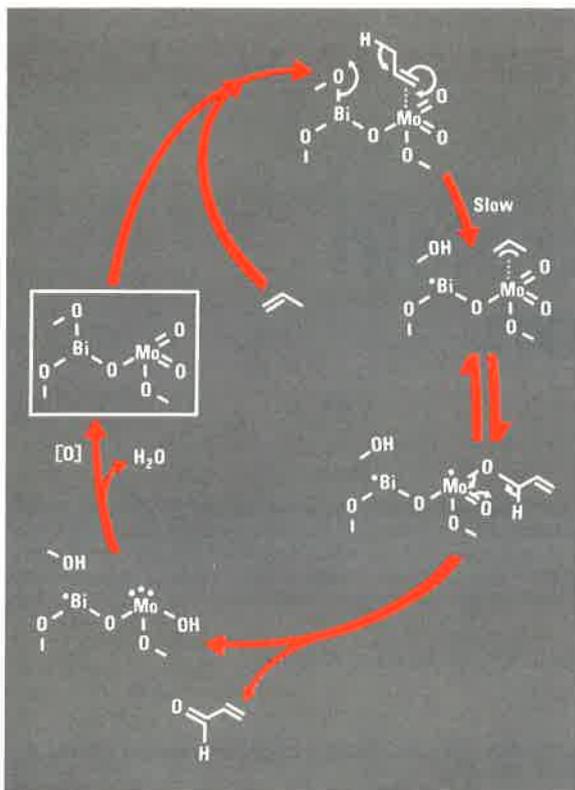


FIGURE 2. - "Mechanism of the mild oxidation of propene into acrolein on bismuth molybdates based catalysts, proposed by Grasselli [3].

The process

The mild propene oxidation reaction is exothermic (82.4 kcal.mol.⁻¹). Depending on the nature of the catalyst, the reaction is carried out between 300 and

360 °C so as to obtain a propene conversion of about 90 %.

The yield of a product *i* (number of moles of product *i* formed per mole of propene entering the reactor) is about 75-80 % for acrolein, 2-7 % for acrylic acid, 4-5 % for deep oxidation products (CO-CO₂), and 2-4 % for ethanal.

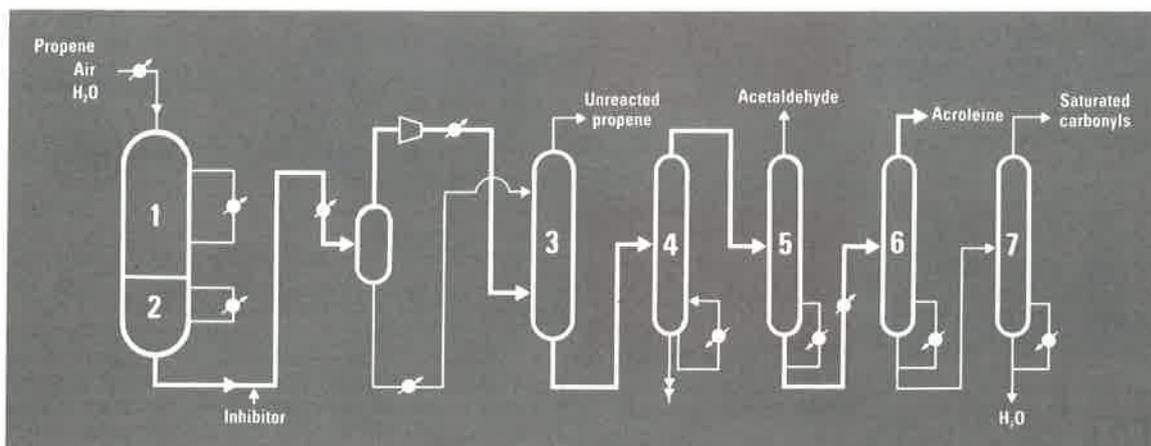
A gas mixture comprising propene, air and steam is preheated and passed over the catalyst used most often in a multitubular fixed bed reactor of some thousand tubes (① on the fig. 3). The heat emitted is evacuated by means of a molten salt circulation. The zone ② situated at the end of the catalytic reactor is maintained at a temperature below 300 °C, in order to quench the main reaction and stop the consecutive reactions of transformation of acrolein.

An inhibitor of polymerization of acrolein (e.g. hydroquinone), is added to the outlet gases of the reactor, cooled down to 50 °C.

The non condensed gases, compressed to 8.6 bar and cooled down to 20 °C, are fed into the carbonyl absorber ③. The condensate, which contains a high percentage of water, is used as an intermediate scrubbing liquid, to remove the carbonyl compounds. Light products and unreacted propene issuing from the carbonyl absorber ③ are treated separately.

Acrolein and other carbonyl compounds are then separated from the water, by stripping in the column ④. Formaldehyde, organic acids, and acrolein polymers are discharged from the base of the column.

The outlet gases then enter the distillation column ⑤ which separates the acetaldehyde. Acrolein, purified by an extraction-distillation in the column ⑥, is stored or used directly for the synthesis of MTPA. The extraction using acidified water eliminates the saturated carbonyl compounds, e.g. propionaldehyde and acetone, by the formation of their hydrates. Lastly, the extracting water containing the hydrates enters the stripping column ⑦, from which saturated carbonyl compounds are stripped at the top.



Recommended reading :

[1] M.W.J. Wolfs and Ph. A. Batist, *J. Catal.*, **1974**, *32*, 25-36.

[2] P. Mars and D.W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sc.*, **1954**, *3*, 41.

[3] R.K. Grasselli and J.D. Burrington, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, **1984**, *23*, 393-404.

[4] A.B. Anderson, D.W. Ewing, Y. Kim, R.K. Grasselli, J.D. Burrington and J.F. Brazdil, *J. Catal.*, **1985**, *96*, 222.

[5] S.R.I. International-Process Economies Program-Acrolein. Report n° 58.

This Catalysis Reference Sheet was prepared with the help of H. Ponceblanc.