РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(19) **BG**

(11) **98151A**

(51) **B01J 8/24**
C07C253/24

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(21) Заявителски № **98151**
(22) Заявено на **12.10.1993**
(24) Начало на действие на патента от:

Приоритетни данни

(31) **960653** (32) **14.10.1992** (33) **US**

(41) Публикувана заявка в бюлетин № **7 | 29.07.1994**
(45) Отпечатано на
(46) Публикувано в бюлетин № на
(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):
INEOS USA LLC , . , 19801 WILMINGTON , CORPORATION TRUST CENTER, 1209 ORANGE STREET DELAWARE (US) ;
(72) Изобретател(и):
ROWE , STEVEN J . , MEDINA,OH (US) ; SHULTZ , JOHN T . , MEDINA,OH (US) ; MACK , ROBERT J . , ELIDA,OH (US) ; DIO , SUSAN L . , PORT LAVACA,TX (US) ;
(74) Представител по индустриална собственост:
Фани Владимирова Божинова , 1000 София , п.к.728

(86) № на PCT заявка:
(87) № и дата на PCT публикация:

(54) МЕТОД ЗА ПРЕДОТВРАТЯВАНЕ НА АЗОТИРАНЕТО НА СТОМАНАТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА НЕНАСИТЕНИ НИТРИЛИ

(57) Метод за предотвратяване на азотирането на стомана при получаване на ненаситени нитрили от съответния ненаситен олефин чрез въвеждане на газообразен олефин, амоняк и кислород в реактор с кипящ слой пр ез най-малко една захранваща тръба, които взаимодействат в присъствие на катализатор в условията на кипящ слой до получаването на съответния нитрил, характеризиращ се с това, че температурата на тръба та се регулира така, че температурата на амонячните пари в нея да бъде по-ниска от температурата на дисоциация на амоняка и/или температурата на вътрешната повърхност на тръбата се поддържа по-ниска о т тази, при която протича процес на азотиране.

11 претенции, 3 фигури

BG 98151A

ЕК 156/93

12.10.93

МЕТОД ЗА ПРЕДОТВРАТЯВАНЕ НА АЗОТИРАНЕТО НА СТОМАНАТА ПО ВРЕМЕ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА АКРИЛОНИТРИЛ

Ниво на техниката

Изобретението се отнася до подобрен метод за получаване на ненаситени нитрили от съответни ненаситени олефини при взаимодействие на амоняк, кислород и ненаситен олефин в реактор с кипящ слой на катализатора. В частност, изобретението се отнася до подобрен метод за получаване на акрилонитрил, при взаимодействие на амоняк, пропилен и кислород в реактор с кипящ слой на катализатора.

Директното окисление с аминиране на ненаситен олефин до съответния му ненаситен нитрил в реактор с кипящ слой е

добре известен метод. В частност, получаването на акрилонитрил, при взаимодействие на амоняк, пропилен и кислород в реактор с кипящ слой на катализатора е широко разпространен промишлен метод, развит и комерсиализиран от заявителите на настоящето изобретение и сравнен с разпространения по целия свят метод Sohio Acrylonitrile Process. Взаимодействието се провежда в реактор с кипящ слой, в който реагентите се пропускат нагоре през подходящ катализатор и продуктите, и нереагиралите изходни материали се извеждат в горната част на реактора. Използваният при тези методи катализатор е описан в редица патенти на САЩ като 3,642,930; 4,863,891; 4,767,878, които са дадени за сравнение.

Проблемът, свързан с метода Sohio Acrylonitrile Process е азотирането на захранващите тръби, използвани за подаване на амоняка в реактора с кипящ слой. Наблюдава се, че при използване известно време, захранващите реактора с кипящ слой с амоняк тръби са подложени на азотиране (взаимодействие на атомен азот с металната повърхност на захранващата тръба/разпръсквател), в резултат на което металът става крехък и лесно се разрушава механично. Този проблем изисква редовна подмяна на тръбите/разпръсквателите, за да се поддържа цялостта на апарата. В продължение на години, са поставяни редица въпроси, свързани с използването на метода Sohio Acrylonitrile Process, включващи замяната на металните тръби или разпръсквателите със специални материали, които не подлежат на азотиране. Обаче, разрешаването на този въпрос е свързан силно с друг проблем за използване в реактора с кипящ слой на устойчив на азотиране материал при получаването на акрилонитрил, както и с цената, свързана с

използването на тези материали. 12.10.93

Проблемът с азотирането на металите в различни среди е известен от много години, което се вижда от следните патенти: 3,704,690; 4,401,153; 5,110,584; и ЕРО патент 0 113 524. Всеки от тези патенти се отнася до разрешаването на проблема с азотирането, което включва използване на устойчиви на азотиране сплави. Настоящето изобретение се отнася до разрешаване на проблема с азотирането, свързан с метода Sohio Acrylonitrile Process, при който не е необходимо да се използва устойчив на азотиране материал.

Описание на изобретението

Главният предмет на настоящето изобретение се отнася до подобрен метод за производство на акрилонитрил, при който се разрешава проблемът за елиминиране на азотирането, свързан с компонентите на реактора.

Другите предмети и предимствата на изобретението ще бъдат разгледани по-нататък в описанието, която част следва и ще бъдат изяснени от описанието или от практическата част на изобретението. Предметите и предимствата на изобретението могат да бъдат реализирани със съдействието и допълнителните аспекти, разгледани в приложените патентни претенции.

За да се изяснят включените и широко описани споменати по-горе предмети и другите предмети, свързани с целите на настоящето изобретение, е разгледан методът съгласно настоящето изобретение, който включва пропускането на газообразен пропилен, амоняк и кислород в реактор с кипящ слой през поне една тръба за да взаимодействат в присъствие на катализатор в кипящ слой до получаване на акрилонитрил,

при които подобрението се състои в поддържане на температурата на амонячните пари в тръбата под температурата на дисоциация на амоняка.

Съгласно друг аспект на настоящето изобретение, включен и широко описан в него, методът съгласно настоящето изобретение включва метод за получаване на акрилонитрил, който включва пропускането на газообразен пропилен, амоняк и кислород в реактор с кипящ слой през поне една тръба за да взаимодействат в присъствие на катализатор в кипящ слой до получаване на акрилонитрил, при които подобрението се състои в поддържане на температурата на вътрешната повърхност на тръбата, която контактува с газообразния амоняк, под температурата, при която дисоцииран азот може да взаимодейства с тръбата, при което се образува нитрид.

Предпочитан аспект на настоящето изобретение е този, при които температурата на амоняка вътре в тръбата се поддържа под температурата на дисоциация на амонячните пари и вътрешната повърхност на тръбата, която контактува с газообразния амоняк, се поддържа под температурата, при която дисоцииран азот може да взаимодейства с тръбата, при което се образува нитрид.

Друг предпочитан аспект на настоящето изобретение е този, при които захранващата тръба включва разпръсквател.

Друг още по-предпочитан аспект на настоящето изобретение е този, при които разпръсквателят включва колекторна тръба, свързана със странична тръба с много на брой отвори.

Следваш друг предпочитан аспект на настоящето изобретение е този, при които вътрешната повърхност на тръбата се държи при температура, под която азотирането може

да протече върху термоизолационното покритие около външната повърхност на тръбата.

Друг още по-предпочитан аспект на настоящето изобретение е този, при който около външната повърхност на термоизолацията се поставя втора тръба, която осигурява устойчив на износване слой за защита на термоизолацията.

Значението на метода съгласно настоящето изобретение се състои в прост и икономичен метод за предпазване от азотиране на повърхността на захранващите тръби в реактора с кипящ слой, използван при производството на акрилонитрил. Проблемът, свързан с азотирането на захранващите тръби или на разпръсквателите, използвани в реактора с кипящ слой при производството на акрилонитрил, съществува от много години. Предишните опити за разрешаването на този проблем са фокусирани върху използването на различни материали като Inconel, които не образуват нитриди с дисоциирания азот. Обаче, използването на такива сложни сплави не е било успешно.

В настоящето изобретение се приема, че за да протече азотиране, са необходими две условия. Първо, амонякът трябва да бъде при температура над тази, при която той се дисоциира (образува атомен азот и водород) и, второ, температурата на вътрешната повърхност на тръбата или разпръсквателя, които пренасят амоняка до реактора, да бъде при тази температура, при която ще протече реакцията на азотиране. Заявителите са установили, че температурата на амоняка вътре в тръбата или разпръсквателя преди да влезе в контакт с кипящия катализатор, трябва да се поддържа под температурата на дисоциация на амоняка, като при това да няма обратен ефект върху получаването на акрилонитрила. В допълнение,

заявителите са установили, че е възможно, температурата на вътрешната повърхност на тръбата или разпръсквателя да се поддържа под температурата, необходима за азотиране по относително прост начин, който не действа неблагоприятно върху икономичността на метода. Всеки от тези начини може да се използва поотделно като успешно елиминира проблема, свързан с азотирането, който е проблем при производството на акрилонитрил. Предпочитан аспект на настоящето изобретение е този, при който двата начина се използват едновременно, което води до премахване на необходимостта от подмяна на тръбите или разпръсквателите дълго време. Този резултат съществено поевтинява производството на акрилонитрил при използване на метода Sohio Acrylonitrile Process.

Кратко описание на чертежите

Приложените чертежи, включени в отделна част на описанието, илюстрират предпочитан аспект съгласно настоящето изобретение и, заедно с описанието, служат за обяснение на предмета на изобретението.

Фигура 1 представлява от горе гледано напречно сечение на реактора с кипящ слой.

Фигура 2 представлява напречно сечение по А-А на Фигура 1 на реактора с кипящ слой.

Фигура 3 представлява напречно сечение по В-В на Фигура 1 на реактора с кипящ слой.

По-нататък ще бъде направено подробно разглаждане на предпочитания аспект на изобретението, който ще бъде илюстриран с помощта на приложения чертеж.

Описание на предпочитания аспект

Методът съгласно настоящето изобретение се отнася до метод за производство на акрилонитрил, включващ въвеждане на газообразен пропилен, амоняк и кислород в реактор с кипящ слой през поне една тръба, които взаимодействат в присъствие на катализатор в кипящия слой до получаване на акрилонитрил, при който подобрението се състои в поддържане на температурата на газообразния амоняк в тръбата под температурата на дисоциация на амоняка. Температурата на дисоциация на амоняка е около 150°.

Друг аспект на настоящето изобретение се отнася до метод за производство на акрилонитрил, включващ въвеждане на газообразен пропилен, амоняк и кислород в реактор с кипящ слой през поне една тръба, които взаимодействат в присъствие на катализатор в кипящия слой до получаване на акрилонитрил, при който подобрението се състои в поддържане на температурата на вътрешната повърхност на тръбата, през която амонякът се зарежда в реактора, под температурата, при която дисоцииранияят азот може да взаимодейства с повърхността на тръбата и да образува нитрид. За да започне образуването на нитрид, температурата на метала трябва да бъде над 350°С.

Методът съгласно настоящето изобретение ще бъде описан с подробности при разглеждане на чертежите.

Фигура 1 представлява напречно сечение на разпръсквателна система за реактор за производство на акрилонитрил. Колекторът 2 представлява метална тръба с голям диаметър, която влиза в реактора 1 и през нея се зареждат амонякът и пропиленът. Страничните тръби 3 са

метални и с по-малък диаметър и представляват разклонения, които излизат от колектора 2. Накрайниците 4 обикновено се състоят от дюзи 10 и предпазни клапани 11, излизащи от страничните тръби 3 и са с по-голяма дължина от страничните тръби 3 за равномерно разпределяне на постъпващите реагенти в реактор 1.

Фигури 2 и 3 илюстрират предпочитан аспект съгласно настоящето изобретение. Съгласно Фигура 2, показаният (Фигура 1) колектор 2 се състои от първа тръба 5 с втора тръба 6, разположена отвътре и пространствено отделена от тръба 5. Тръби 5 и 6 са затворени от единия край. Пространството между тръби 5 и 6 е запълнено с термична изолация 7 за да се поддържа температурата на вътрешната повърхност на тръба 6 под температурата, при която металната тръба 6 може да взаимодейства с атомния азот, присъстващ в тръба 6 и да се образува нитрид. Във фигура 3, страничните тръби 3 (показани на Фигура 1) се състоят също така от първа тръба 8 и втора тръба 9, където тръба 9 е разположена отвътре и пространствено отделена от тръба 8. Тръби 8 и 9, подобно на тръби 5 и 6, са затворени в единия край и пространството между тръби 8 и 9 е запълнено с изолация 7 по описан по-горе начин. Дюзите 10 са конвенционални и осигуряват разпределянето на амоняка и пропилена в кипящия слои на реактор 1. При предпочитания аспект съгласно изобретението, накрайниците 4 се състоят от дюзи 10, които могат да включват защитни предпазни клапани 11 и, които направляват надолу потока в кипящия слои.

Корпусът на реактора за производство на акрилонитрил се изработва от конвенционални метални сплави, известни преди. Типичните захранващи разпръсквателя (тръби) са

конструирани като безшевни от марка 40 или 80 никелохромна стоманена сплав.

При друг аспект съгласно настоящето изобретение, предпазните клапани могат да бъдат изработени от материал, устойчив на нитриди като Inconel, Alonized въглеродна стомана, Alonized стоманена сплав с ниско съдържание на хром и т.н. За предпочитане е Inconel. Тези материали могат да се използват за предпазни клапани тъй като се съдържат в толкова малка част в целия разпръсквател, така че използването на тези материали не оскъпява много производството.

През време на процеса на получаването на акрилонитрил, амонякът и пропиленът постъпват в реактора 1 през колектора 2 в страничните тръби 3 и се диспергират посредством накрайниците 4. Кислородът под формата на въздух се пропуска от дъното на реактора по конвенционален начин (не е показан). Температурата, съотношението на пропилена и амоняка и скоростта на зареждане са конвенционални и са показани в патент на САЩ U.S. 4,801,731, който е даден за сравнение. Температурата на амоняка вътре в колектора 2 и страничните тръби 3 се поддържа под температурата на дисоциация на амоняка. Следователно, амонякът не трябва да бъде и не трябва да се дисоциира на атомен азот и водород за да се елиминира значително, а за предпочитане да се елиминира напълно възможността за азотиране на вътрешната повърхност на тръба 6 на колектора 2 и вътрешната повърхност на тръба 9 на страничните тръби 3. Освен това, температурата на вътрешната повърхност на тръби 6 и 9 се поддържа под температурата, при която свободен азот може да взаимодейства с металната повърхност на тръби 6 и 9 и да се образува

нитрид. Това се постига чрез обвиване на тръби 6 и 9 със слои от термичен изолатор, последвано от вторите тръби, съответно 5 и 8 около тръби 6 и 9 за предпазване на изолацията от износване на повърхностите от катализатора в кипящ слой.

Предишното описание на предпочитания аспект съгласно настоящето изобретение е представено посредством илюстрация и описание. Те не са предназначени да изчерпят или да ограничат изобретението в неговата точна формулировка и, очевидно, в светлината на гореописаното, са възможни редица модификации и варианти. Аспектите са избрани и описани за да се обяснят в най-голяма степен принципите на изобретението и неговото практическо приложение на специалистите, които ще използват изобретението в различните му аспекти и различните модификации, които могат да се очакват. Предметът на изобретението се дефинира съгласно приложените по-долу патентни претенции.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ 10.93

1. Метод за производство на ненаситен нитрил от съответния ненаситен олефин, характеризиращ се в това, че се въвежда газообразен пропилен, амоняк и кислород в реактор с кипящ слой през поне една тръба, които взаимодействат в присъствие на катализатор в кипящия слой до получаване на съответния нитрил, при който подобрението се състои в поддържане на температурата на амонячните пари в тръбата под температурата на дисоциация на амоняка.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че температурата на вътрешната повърхност на споменатата тръба, която се намира в контакт с амоняка, се поддържа под температурата, при която азотът може да взаимодейства със споменатата тръба и да образува нитрид.

3. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че споменатата захранваща тръба представлява разпръсквател, притежаващ поне една колекторна тръба, свързана с поне една странична тръба, притежаваща поне един накрайник.

4. Метод съгласно претенция 3, характеризиращ се с това, че споменатият накрайник притежава поне една дюза и поне един предпазен клапан, свързан с всяка от споменатите дюзи.

5. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че температурата на споменатите амонячни пари, които контактуват с вътрешната повърхност на тръбата се поддържа по-ниска от температурата на дисоциация на амоняка, чрез обвиване на външната повърхност на тръбата с термична изолация.

6. Метод съгласно претенция 5, характеризиращ се с това, че втората тръба се обвива отвън с термична изолация за да се осигури защитаване на повърхността на термичната изолация.

12.10.93

7. Метод съгласно претенция 2, характеризираш се с това, че температурата на споменатата вътрешна повърхност на споменатата тръба се поддържа по-ниска от температурата, при която дисоциираният азот може да взаимодейства със споменатата тръба чрез обвиване на външната повърхност на тръбата с термична изолация.

8. Метод съгласно претенция 7, характеризираш се с това, че втората тръба се обвива отвън с термична изолация за да се осигури защитаване на повърхността на термичната изолация.

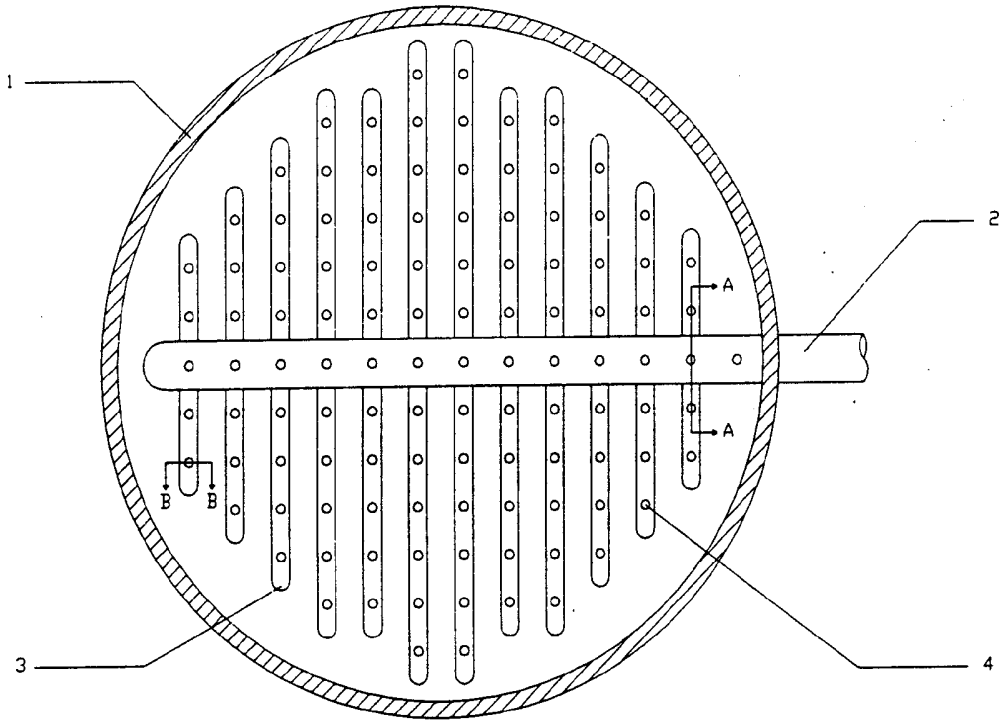
9. Метод за производство на ненаситен нитрил от съответния ненаситен олефин, характеризираш се в това, че се въвежда газообразен пропилен, амоняк и кислород в реактор с кипящ слои през поне една тръба, които взаимодействат в присъствие на катализатор в кипящия слои до получаване на съответния нитрил, при които подобрението се състои в поддържане на температурата на вътрешната повърхност на споменатата тръба, която се намира в контакт с амоняка, се поддържа под температурата, при която азотът може да взаимодейства със споменатата тръба и да образува нитрид.

10. Метод съгласно претенция 9, характеризираш се с това, че температурата на споменатата вътрешна повърхност на споменатата тръба се поддържа по-ниска от температурата, при която дисоциираният азот може да взаимодейства със споменатата тръба чрез обвиване на външната повърхност на тръбата с термична изолация.

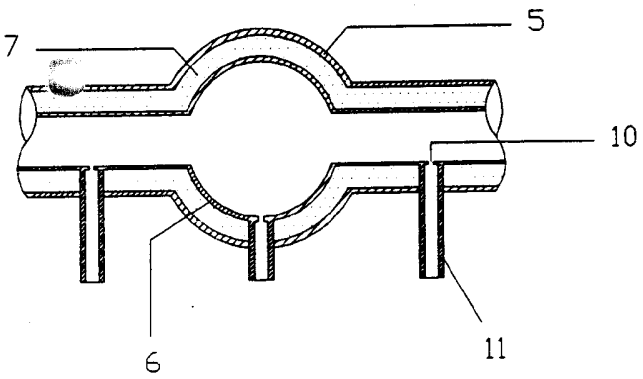
11. Метод съгласно претенция 10, характеризираш се с това, че втората тръба се обвива отвън с термична изолация за да се осигури защитаване на повърхността на термичната изолация.

ФИГУРА 1

12.10.93



ФИГУРА 2



ФИГУРА 3

