



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 12 o, 21

Zgłoszono: 29.XI.1966 (P 117 657)

Pierwszeństwo: 24.XII.1965 Włochy

MKP C 07 c, ~~140/00~~ 424/3

Opublikowano: 10.VII.1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: Nicola Giordano, Enrico Cavaterra, Vittorio Fattore

Właściciel patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

### Sposób otrzymywania katalizatora stosowanego do wytwarzania nienasyconych nitryli

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania katalizatora stosowanego do wytwarzania nienasyconych nitryli na drodze reakcji katalitycznej olefin, amoniaku i tlenu w fazie gazowej.

Znane są różne sposoby otrzymywania nienasyconych nitryli w fazie gazowej. Np. w celu otrzymywania akrylonitrylu lub metakrylonitrylu stosuje się odpowiednio propylen albo izobuten, amoniak, powietrze albo tlen i często parę wodną.

Reakcję prowadzi się w fazie gazowej w temperaturze 350—550°C pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym, przy użyciu katalizatora zawierającego jeden lub kilka z takich pierwiastków jak bizmut, cyna, antymon, molibden fosfor, wolfram, kobalt, tellur, chrom, arsen, wanad, mangan, miedź, żelazo, cer itp. Pierwiastki te w postaci tlenków, soli albo związków o różnym składzie są osadzone na podłożu z odpowiedniego materiału, jak na przykład dwutlenek krzemu, tlenek glinu, glinki ogniotrwałe itp.

Z pomiędzy różnych czynników wpływających na wydajność i selektywność przebiegu reakcji przeważający wpływ wywiera katalizator i jego nośnik.

Sposób przygotowania nośnika i jego właściwości wpływają w sposób zasadniczy na aktywność katalizatora i okres jego trwałości. Właściwy wybór tych cech pozwala na przeprowadzenie reakcji w najbardziej korzystnych warunkach.

Jak wynika z literatury, najczęściej stosowane

2

nośniki są otrzymywane z zolu i aerożelu krzemionkowego. Stosowanie tych nośników wymaga skomplikowanych metod przygotowania katalizatorów. Na przykład w przypadku zolu krzemionkowego normalne suszenie mieszaniny ze składnikami stanowiącymi część aktywną katalizatora prowadzi do otrzymania masy, która musi być następnie przerabiana w sposób dość uciążliwy, to znaczy przez kruszenie, mielenie, prasowanie w postaci pastylek, w celu otrzymania katalizatora w postaci nadającej się do zastosowania w stałym złożu. W przypadku zastosowania katalizatora w złożu fluidalnym mieszaninę poddaje się suszeniu w stanie rozpylonym, w celu otrzymania mikrosferoidalnych cząstek. W przypadku zastosowania aerożelu konieczne jest zmieszanie z aktywną częścią katalizatora, po czym następuje wyciskanie, prasowanie w pastylki, granulacja itp.

W każdym powyżej opisanym przypadku otrzymuje się katalizator nie wykazujący dostatecznej mechanicznej odporności szczególnie potrzebnej przy zastosowaniu go w złożu fluidalnym.

Celem wynalazku jest przygotowanie mikrosferoidalnego katalizatora oznaczającego się znaczną twardością i szczególnie odpowiedniego do zastosowania w złożu fluidalnym w procesie syntezy nienasyconych nitryli z olefin, amoniaku i tlenu w fazie gazowej.

Stwierdzono, że można otrzymać katalizator wykazujący z jednej strony wysoką selektywność i za-

pewniający wysoki stopień konwersji olefin, a z drugiej strony odznaczający się wysoką odpornością mechaniczną, jeżeli jako nośnik katalizatora zastosuje się wstępnie uformowaną krzemionkę o określonej charakterystyce, a mianowicie o średniej średnicy porów, wynoszącej 40–200 Å, korzystnie 50–150 Å. Nośnik taki nasycy się roztworem związku lub związków zawierających znane składniki aktywne katalizatora.

Jak wiadomo, średnią średnicę porów określa się w angstromach przez stosunek  $\bar{A} = \frac{4Vg}{Sg} = 10^8$  gdzie  $Vg$  jest całkowitą objętością porów w  $\text{cm}^3/\text{g}$  i  $Sg$  jest powierzchnią w  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Wartości średniej średnicy porów zawarte w wyżej wymienionej granicy mogą wynikać z różnych kombinacji wartości objętości porów i powierzchni.

Szczególnie odpowiedni nośnik zgodnie z wynalazkiem, stanowi krzemionka o średniej średnicy porów w granicach 50–150 Å i o powierzchni zawartej w granicach 250–700  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Krzemionka odznaczająca się wyżej wymienioną charakterystyką i mikrosferoidalną postacią okazała się szczególnie odpowiednią dla przygotowania katalizatora przeznaczonego do zastosowania w złożu fluidalnym.

Katalizatory o różnych aktywnych składnikach przygotowane przy zastosowaniu jako podłoża krzemionki o charakterystyce średnich średnic porów leżących w wyżej wymienionych granicach w zastosowaniu do syntezy nienasyconych nityryli z olefin, amoniaku i tlenu odznaczają się doskonałą selektywnością przy otrzymywaniu nienasyconych nityryli.

Jednocześnie te same nośniki odznaczające się powierzchnią leżącą w wyżej wymienionych granicach umożliwiają otrzymanie katalizatorów odznaczających się specyficzną aktywnością odnośnie konwersji olefin.

Katalizatory przygotowane na nośnikach odznaczających się średnią średnicą porów mniejszą od wyżej wymienionych wartości w przeciwieństwie do katalizatora według wynalazku charakteryzują się niską selektywnością w procesie wytwarzania nienasyconych nityryli i prowadzą do otrzymania znacznych ilości produktów niepożądanych.

**Przykład I.** Katalizator o składzie 18% —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 1,45% —  $\text{CeO}_2$ , 14,8% —  $\text{MoO}_3$  i 65,8% —  $\text{SiO}_2$  przygotowano w następujący sposób: 18 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczono w 8,5  $\text{cm}^3$  wody i 8,5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$  — 35%. Oddzielnie przygotowano roztwór przez rozpuszczenie 37,3 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i 3,7 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w 8,50  $\text{cm}^3$  65%  $\text{HNO}_3$  i 15,0  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ . Roztwór molibdenowy powoli dołano do roztworu zawierającego oer i bizmut.

Otrzymany roztwór rozcieńczono  $\text{HNO}_3$  do objętości równej całkowitej objętości porów w nośniku. Następnie 65,8 g wybranego i scharakteryzowanego w poniższej tabeli nośnika nasycano tym roztworem.

Otrzymany produkt suszono w ciągu 12 godzin w temperaturze 110°C, następnie aktywowano w

ciągu 8 godzin ogrzewając przy dostępie powietrza w temperaturze 550°C.

5 katalizatorów oznaczonych A, B, C, D i E przygotowano przy użyciu nośników o różnych charakterystykach jak wskazano w tabeli 1. Każdy z wyżej wymienionych katalizatorów użyto do syntezy akrylonitrylu postępując następująco:

4,5  $\text{cm}^3$  katalizatora umieszczono w reaktorze ze stali nierdzewnej i ogrzewano do temperatury 430°C regulowanej termoelektrycznie.

Mieszanie propylenu, amoniaku i powietrza przepuszczono nad katalizatorem pod ciśnieniem atmosferycznym w stosunku cząsteczkowym jak 1:1:10 w takiej ilości, aby czas kontaktu wynosił 2,5 sekundy.

Produkty reakcji zanalizowano na drodze chromatografii gazowej.

Stopień konwersji propylenu oraz wydajności akrylonitrylu i tlenków węgla podano w tabeli 1.

Konwersja olefin wyrażona w procentach określa przy tym stosunek cząsteczkowy olefin przebiegających do olefin wprowadzonych do reakcji i pomnożony przez 100. Wydajność akrylonitrylu oraz  $\text{CO} + \text{CO}_2$  wyrażona w procentach określa stosunek wagowy węgla, zawartego w otrzymanym produkcie, do węgla, zawartego w przereagowanych olefinach, pomnożony przez 100.

TABELA 1

| Katalizator | Nośnik                                 |                | Konwersja propylenu w % | Wydajność    |                           |
|-------------|----------------------------------------|----------------|-------------------------|--------------|---------------------------|
|             | Powierzchn. Sg w $\text{m}^2/\text{g}$ | Średnica d w Å |                         | Akrylonitryl | $\text{CO} + \text{CO}_2$ |
| A           | 150                                    | 230            | 37,4                    | 61,7         | 24,4                      |
| B           | 412                                    | 114            | 95,6                    | 85,6         | 10,7                      |
| C           | 600                                    | 66             | 79,1                    | 78,3         | 10,5                      |
| D           | 926                                    | 32             | 91,8                    | 66,7         | 24,8                      |
| E           | 600–800                                | 20             | 23,9                    | 60,8         | 31,0                      |

**Przykład II.** Katalizator o następującym składzie:

1,4% —  $\text{TeO}_2$ , 7,8% —  $\text{CeO}_2$ , 15,9% —  $\text{MoO}_3$  i 75,6% —  $\text{SiO}_2$  przygotowano w następujący sposób:

19,2 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczono w 6,5  $\text{cm}^3$  wody i 6,5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$  35%. Drugi roztwór przyrządzono oddzielnie przez rozpuszczenie 2,1 g  $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i 19,7 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  w 25  $\text{cm}^3$  wody i w 9,6 g 65%  $\text{HNO}_3$ .

Roztwór molibdenowy powoli dołano do roztworu zawierającego tellur i cer. Otrzymany roztwór rozcieńczono wodą do objętości równej całkowitej objętości porów nośnika i następnie 75,6 g wybranego nośnika nasycano uzyskanym roztworem.

7 katalizatorów oznaczonych F, G, H, I, L, M i N przygotowano przy użyciu nośnika, który stanowiła krzemionka o różnych wartościach średnich średnic porów, jak to podano w tabeli 2.

Syntezę akrylonitrylu przeprowadzono przy użyciu każdego z powyższych katalizatorów według sposobu podanego w przykładzie I.

Wyniki podane są w tabeli 2.

TABELA 2

| Katalizator | Nośnik                              |                | Konwersja propylenu w % | Wydajność    |                    |
|-------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------------|
|             | Powierzchnia Sg w m <sup>2</sup> /g | Średnica d w Å |                         | Akrylonitryl | CO+CO <sub>2</sub> |
| F           | 350                                 | 206            | 94.8                    | 75.0         | 17.6               |
| G           | 322                                 | 114            | 98.9                    | 81.3         | 12.5               |
| H           | 411                                 | 114            | 97.8                    | 80.7         | 11.7               |
| I           | 350                                 | 82             | 97.5                    | 81.0         | 13.5               |
| L           | 600                                 | 66             | 91.3                    | 70.0         | 17.0               |
| M           | 677                                 | 62             | 98.0                    | 78.0         | 14.8               |
| N           | 926                                 | 32             | 57.0                    | 20.2         | 52.4               |

W celu zobrazowania wynalazku przygotowano znane z literatury katalizatory na nośnikach z krzemionki o różnych charakterystykach.

Czasem kontaktu nazwany jest czas, podczas którego jednostka objętości wprowadzonej mieszaniny gazowej mierzona w warunkach średniej temperatury i ciśnień w reaktorze wchodzi w kontakt z jednostką pozorną objętości katalizatora.

Przykład III. Przygotowanie katalizatorów scharakteryzowanych w tabelach 3—8 i oznaczonych numerami 1—15. Katalizatory 1—3, składające się z fosforomolibdenianu bizmutu osadzonego na mikrosferoidalnej krzemionce o powierzchni 398 m<sup>2</sup>/g, całkowitej objętości porów 1,18 cm<sup>3</sup>/g i średniej średnicy porów 119 Å przygotowano w następujący sposób (patrz tabela 3) a g paramolibdenianu amonu (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O i b g jednofosforanu amonu NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> rozpuszczono w c cm<sup>3</sup> wody i c cm<sup>3</sup> nadtlenku wodoru 35% (120 vol).

Otrzymany roztwór powoli wiano, mieszając do roztworu d g azotanu bizmutu Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O w e cm<sup>3</sup> wody i f g 65% wagowych NHO<sub>3</sub>. Otrzymaną mieszaninę rozcieńczono kwasem azotowym 1:5 do ogólnej objętości g cm<sup>3</sup>. h g mikrosferoidalnej krzemionki nasyciono otrzymanym roztworem. Uzyskaną masę wysuszono w ciągu 10—12 godzin w temperaturze 110°C i zaktywowano przez ogrzewanie w ciągu 8 godzin w temperaturze 540°C przy dostępie powietrza.

TABELA 3

| Zawartość składników stosowanych do otrzymywania katalizatora (w jednostkach wagowych) |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Składniki                                                                              | 1     | 2     | 3     |
| a                                                                                      | 27.0  | 27.0  | 36.0  |
| b                                                                                      | 1.45  | 1.45  | 1.94  |
| c                                                                                      | 13.5  | 13.5  | 18.0  |
| d                                                                                      | 55.5  | 55.5  | 74.0  |
| e                                                                                      | 30.0  | 30.0  | 40.0  |
| f                                                                                      | 12.7  | 12.7  | 17.0  |
| g                                                                                      | 228.0 | 170.0 | 216.0 |
| h                                                                                      | 206.0 | 154.0 | 196.2 |
| Ilość aktywnych składników w katalizatorze osadzonym na nośniku w % (wagowych)         | 20    | 25    | 35    |

W celu porównania przygotowano katalizatory 4—6 składające się z fosforomolibdenianu bizmutu osadzonego na handlowym zolu krzemionki.

Zastosowano następujący sposób przygotowania (patrz tabela 4) a paramolibdenianu amonu (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O i b g jednofosforanu amonu NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> rozpuszczono w c cm<sup>3</sup> wody i c cm<sup>3</sup> nadtlenku wodoru 35% (120 vol). d g 30% zolu krzemionki (Ludox HS) zakwaszono szybko e g 65% (wagowo) HNO<sub>3</sub> i w tym roztworze rozpuszczono f g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O.

Pierwszy roztwór wiano powoli, mieszając do drugiego roztworu i mieszaninę wysuszono w ciągu 10—12 godzin w temperaturze 110°C i następnie zaktywowano przez ogrzewanie w ciągu 8 godzin w temperaturze 540°C przy dostępie powietrza.

TABELA 4

Zawartość składników a—f stosowanych do otrzymywania katalizatora w jednostkach wagowych

| Składniki                                                                  | 4     | 5     | 6     |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| a                                                                          | 27.0  | 27.0  | 36.0  |
| b                                                                          | 1.45  | 1.45  | 1.94  |
| c                                                                          | 13.50 | 13.50 | 18.0  |
| d                                                                          | 660.0 | 494.0 | 408.0 |
| e                                                                          | 70.0  | 60.0  | 50.0  |
| f                                                                          | 55.50 | 55.50 | 74.0  |
| Ilość aktywnych składników katalizatora osadzonych na nośniku w % wagowych | 20    | 25    | 35    |

Katalizatory 7—9, zawierające cer i antymon przygotowano w następujący sposób (patrz tabela 5): a g soli antymonu i b g chloru ceru (CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O) rozpuszczono w c cm<sup>3</sup> stężonego 35% kwasu chlorowodorowego i rozcieńczono roztwór 10% kwasem chlorowodorowym do objętości d cm<sup>3</sup>.

Otrzymanym roztworem nasyciono e g handlowej mikrosferoidalnej krzemionki o właściwościach podanych w opisie katalizatora i wysuszono nasyconą masę. Na otrzymany produkt podziałano wodą i amoniakiem do reakcji alkalicznej, wymyło starannie, znowu wysuszono w temperaturze 110°C i zaktywowano przez kalcynację w powietrzu przy f°C w ciągu 8 godzin i następnie w temperaturze 760°C w ciągu 12 godzin.

TABELA 5

Zawartość składników a—e stosowanych do otrzymywania katalizatora w jednostkach wagowych i f—temperatura w °C

| Składniki         | 7    | 8    | 9    |
|-------------------|------|------|------|
| SbCl <sub>3</sub> | 22.8 | —    | —    |
| a                 | —    | 29.9 | 34.2 |
| SbCl <sub>3</sub> | —    | —    | —    |
| b                 | 10.8 | 10.8 | 5.58 |
| c                 | 5.0  | 10.0 | 10.0 |
| d                 | 30.0 | 43.0 | 31.0 |
| e                 | 25.4 | 31.2 | 24.7 |
| f                 | 650  | 650  | 425  |

| Składniki                                                                  | 7    | 8    | 9    |
|----------------------------------------------------------------------------|------|------|------|
| Ilość aktywnych składników katalizatora osadzonych na nośniku w % wagowych | 44.4 | 44.4 | 50.0 |

Katalizatory 10 i 11 zawierające antymon i żelazo przygotowano w następujący sposób (patrz tabela 6): a g mikrosferoidalnej krzemionki o wyższej podanej charakterystyce nasycono roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie b g  $\text{SbCl}_3$  i c g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w d  $\text{cm}^3$  35% stężonego  $\text{HCl}$  i e  $\text{cm}^3$  wody. Z otrzymanego produktu otrzymano zawiesinę przez zmieszanie go z roztworem składającym się z f  $\text{cm}^3$  wody i g  $\text{cm}^3$  stężonego amoniaku.

Mieszaninę przesączono, wysuszone w  $100^\circ\text{C}$  w ciągu 24 godzin i następnie zaktywowano przez kolejne ogrzewanie w ciągu 16 godzin w temperaturze  $650^\circ\text{C}$  i następnie w ciągu 16 godzin w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  i 24 godzin w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ .

TABELA 6

Zawartość składników a—g stosowanych do otrzymywania katalizatora w jednostkach wagowych

| Składniki                                                                  | 10    | 11    |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| a                                                                          | 27.0  | 54.0  |
| b                                                                          | 34.2  | 34.2  |
| c                                                                          | 13.5  | 13.5  |
| d                                                                          | 10.0  | 10.0  |
| e                                                                          | —     | 45.0  |
| f                                                                          | 310.0 | 310.0 |
| g                                                                          | 50.0  | 50.0  |
| Ilość aktywnych składników katalizatora osadzonych na nośniku w % wagowych | 50.0  | 25.0  |

Katalizator 12 zawierający antymon i uran przygotowano w następujący sposób: 50 g  $\text{SbCl}_3$  i 10.2 g octanu uranylu  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczono w 10  $\text{cm}^3$  35% stężonego kwasu chlorowodorowego i 10  $\text{cm}^3$  wody. 35.5 g mikrosferoidalnej krzemionki opisanej w przykładzie 3 nasycono otrzymanym roztworem i otrzymaną masę wysuszone w temperaturze około  $100^\circ\text{C}$ . Na uzyskany produkt po działano rozcieńczonym amoniakiem do uzyskania alkalicznego roztworu, przesączono, wymyło starannie wodą, wysuszone w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  i zaktywowano przez ogrzewanie w ciągu 12 godzin w temperaturze  $425^\circ\text{C}$  i następnie w ciągu 12 godzin w temperaturze  $760^\circ\text{C}$ .

Katalizatory 13—15 zawierające antymon, uran, cer i molibden przygotowano w następujący sposób (patrz tabela 7): Do a g  $\text{SbCl}_3$  dodano kolejno b  $\text{cm}^3$  stężonego 35% kwasu chlorowodorowego, c  $\text{cm}^3$  wody, d g  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i e g  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Do powyższego roztworu dodano roztwór f

g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w g  $\text{cm}^3$  wody i g  $\text{cm}^3$  nadtlenu wodoru (120 vol).

Otrzymanym roztworem nasycono h g mikrosferoidalnej krzemionki.

Uzyskaną masę wysuszone w pokojowej temperaturze, następnie dodano do niej rozcieńczonego amoniaku do wartości  $\text{pH} = 8$ , przefiltrowano, wymyło starannie wodą, wysuszone w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  i zaktywowano przez ogrzewanie w ciągu 12 godzin w temperaturze  $425^\circ\text{C}$  i w ciągu 12 godzin w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ .

TABELA 7

Zawartość składników a—h stosowanych do otrzymywania katalizatora w jednostkach wagowych

| Składniki                                                                  | 13    | 14    | 15    |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| a                                                                          | 210.0 | 210.0 | 210.0 |
| b                                                                          | 50.0  | 50.0  | 50.0  |
| c                                                                          | 30.0  | 30.0  | 30.0  |
| d                                                                          | 58.8  | 58.8  | 58.8  |
| e                                                                          | 13.5  | 24.0  | 24.0  |
| f                                                                          | 9.7   | 4.58  | 2.29  |
| g                                                                          | 10.0  | 10.0  | 10.0  |
| h                                                                          | 161.0 | 162.0 | 160.0 |
| Ilość aktywnych składników katalizatora osadzonych na nośniku w % wagowych | 50    | 50    | 50    |

Porównanie katalizatorów 1—15. Powyższe katalizatory zastosowano w następujących warunkach: 4,5  $\text{cm}^3$  katalizatora umieszczono w stałym złożu w mikroreaktorze z nierdzewnej stali wyposażonym w przewód doprowadzający substraty i w przewód odprowadzający mieszaniny gazów poreakcyjnych oraz w termoparę dla kontroli temperatury katalitycznego złoża i w urządzenie ogrzewcze z termoregulatorem.

Do reaktora wprowadzono pod normalnym ciśnieniem mieszaninę gazową propylenu, amoniaku i powietrza w stosunku cząsteczkowym wskazanym w tabeli 8 w takiej ilości, aby czas kontaktu wynosił 2,5 sek.

Produkty reakcji zanalizowano bezpośrednio na drodze gazowej chromatografii.

Poniższa tabela 8 podaje warunki reakcji i uzyskane wyniki.

Konwersja propylenu wyrażona w procentach określa przy tym stosunek cząsteczkowy prze-reagowanego propylenu do propylenu wprowadzonego do reakcji i pomnożony przez 100. Wydajności netto wyrażone w procentach określają stosunek wagowy węgla zawartego w otrzymanym produkcie do węgla zawartego w przereagowanym propylenie i pomnożony przez 100. Wydajność brutto wyrażona w procentach określa stosunek wagowy węgla zawartego w otrzymanym akrylonitrylu do węgla zawartego w propylenie wprowadzonym do reakcji i pomnożony przez 100.

TABELA 8

| Kat. Nr | Powietrze<br>cm <sup>3</sup> | NH <sub>3</sub><br>cm <sup>3</sup> | t/sek | Temper.<br>°C. | Konwer-<br>sja propy-<br>lenu w % | Wydajność netto w % |                   |           |                    | Wydaj-<br>ność<br>brutto<br>akrylo-<br>nitrylu<br>w % |
|---------|------------------------------|------------------------------------|-------|----------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------|-----------|--------------------|-------------------------------------------------------|
|         |                              |                                    |       |                |                                   | Akrylo-<br>nitryl   | Acetro-<br>nitryl | Acroleina | CO+CO <sub>2</sub> |                                                       |
| 1       | 10                           | 1                                  | 2.5   | 400            | 70.6                              | 62.3                | 24.9              | —         | 12.7               | 44                                                    |
| 1       | "                            | "                                  | "     | 440            | 91.1                              | 67.8                | 15.0              | 2.4       | 14.7               | 61.7                                                  |
| 1       | "                            | "                                  | "     | 470            | 95.2                              | 65.7                | 14.8              | 0.9       | 18.6               | 62.5                                                  |
| 2       | "                            | "                                  | "     | 400            | 76.8                              | 65.2                | 22.8              | —         | 12.0               | 50.0                                                  |
| 2       | "                            | "                                  | "     | 440            | 96.1                              | 66.4                | 14.1              | 1.0       | 18.4               | 63.8                                                  |
| 2       | "                            | "                                  | "     | 470            | 96.8                              | 70.3                | 11.7              | 1.5       | 16.4               | 68.1                                                  |
| 3       | "                            | "                                  | "     | 400            | 86.2                              | 63.5                | 20.4              | —         | 16.2               | 54.7                                                  |
| 3       | "                            | "                                  | "     | 440            | 96.5                              | 68.2                | 16.0              | ślady     | 15.8               | 65.8                                                  |
| 3       | "                            | "                                  | "     | 470            | 97.0                              | 68.9                | 13.1              | —         | 17.1               | 66.9                                                  |
| 4       | "                            | "                                  | "     | 400            | 28.5                              | 67.3                | 15.6              | —         | 20.1               | 17.7                                                  |
| 4       | "                            | "                                  | "     | 440            | 49.1                              | 61.6                | 13.4              | —         | 24.4               | 30.7                                                  |
| 4       | "                            | "                                  | "     | 470            | 63.0                              | 58.1                | 9.8               | 4.5       | 27.6               | 36.6                                                  |
| 5       | "                            | "                                  | "     | 400            | 46.9                              | 53.7                | 16.1              | —         | 30.2               | 25.2                                                  |
| 5       | "                            | "                                  | "     | 440            | 60.3                              | 58.2                | 13.5              | 1.7       | 26.6               | 35.1                                                  |
| 5       | "                            | "                                  | "     | 470            | 72.0                              | 55.7                | 11.9              | 6.9       | 25.9               | 39.8                                                  |
| 6       | "                            | "                                  | "     | 400            | 44.0                              | 63.0                | 20.5              | 1.0       | 15.5               | 27.7                                                  |
| 6       | "                            | "                                  | "     | 440            | 75.4                              | 59.2                | 11.4              | 15.0      | 14.4               | 44.6                                                  |
| 6       | "                            | 1.3                                | "     | 470            | 91.9                              | 62.9                | 7.9               | 16.0      | 13.7               | 57.8                                                  |
| 7       | "                            | 1                                  | "     | 440            | 54.0                              | 63.1                | 6.6               | —         | 30.2               | 34.1                                                  |
| 7       | "                            | "                                  | "     | 480            | 71.8                              | 57.8                | 8.9               | —         | 34.3               | 41.5                                                  |
| 8       | "                            | "                                  | "     | 470            | 60.2                              | 69.8                | 4.9               | —         | 75.3               | 42.0                                                  |
| 8       | "                            | "                                  | "     | 490            | 68.5                              | 69.5                | 4.3               | —         | 26.7               | 47.6                                                  |
| 8       | "                            | "                                  | "     | 510            | 63.5                              | 60.2                | 4.4               | —         | 33.5               | 38.2                                                  |
| 9       | "                            | "                                  | "     | 470            | 44.4                              | 70.3                | 2.0               | 2.5       | 25.2               | 31.3                                                  |
| 9       | "                            | "                                  | "     | 480            | 44.1                              | 70.1                | 1.8               | 2.2       | 25.9               | 31.6                                                  |
| 10      | "                            | "                                  | "     | 440            | 52.6                              | 74.7                | 7.9               | —         | 17.4               | 39.5                                                  |
| 10      | "                            | "                                  | "     | 480            | 74.7                              | 65.5                | 7.0               | —         | 27.5               | 48.9                                                  |
| 11      | "                            | "                                  | "     | 440            | 43.5                              | 76.3                | 9.8               | —         | 13.9               | 33.2                                                  |
| 11      | "                            | "                                  | "     | 480            | 62.8                              | 69.4                | 6.7               | —         | 23.8               | 43.6                                                  |
| 12      | "                            | "                                  | "     | 470            | 49.1                              | 76.8                | 6.3               | 2.5       | 14.4               | 37.8                                                  |
| 12      | "                            | "                                  | "     | 460            | 47.9                              | 76.7                | 5.4               | 2.4       | 15.3               | 36.8                                                  |
| 12      | "                            | "                                  | 5.0   | 470            | 56.4                              | 71.7                | 6.1               | 1.7       | 20.5               | 40.5                                                  |
| 12      | "                            | "                                  | "     | 480            | 63.7                              | 71.7                | 5.3               | 1.8       | 21.1               | 45.7                                                  |
| 13      | "                            | 1.34                               | 2.5   | 490            | 60.0                              | 75.3                | 2.4               | —         | 22.3               | 45.1                                                  |
| 14      | "                            | "                                  | "     | 480            | 53.2                              | 76.0                | 1.5               | —         | 23.4               | 40.5                                                  |
| 15      | "                            | "                                  | "     | 480            | 55.0                              | 77.0                | 2.0               | —         | 21.0               | 41.4                                                  |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatora stosowanego do wytwarzania nienasyconych nitryli na drodze reakcji w fazie gazowej olefin z tlenem i amoniakiem w temperaturze 350—550°C, zawierającego składniki czynne osadzone na nośniku krzemionkowym, **znamienny tym**, że jako nośnik katalizatora stosuje się wstępnie

uformowaną mikrosferoidalną krzemionkę o średniej średnicy porów 40—200 Å, korzystnie 50—150 Å, którą nasycą się roztworem związku lub związków zawierających znane składniki aktywne, po czym uzyskany produkt suszy się i aktywuje w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik katalizatora stosuje się krzemionkę o powierzchni 250—700 m<sup>2</sup>/g.