[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 132319

NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl.² C 07 C 121/30, B 01 J 23/76

(21) Patentsøknad nr. 2943/71
(22) Inngitt 05.08.71
(23) Løpedag 05.08.71

(41) Alment tilgjengelig fra 08.02.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 14.07.75

(30) Prioritet begjært 07.08.70, Italia, nr. 28404 A/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for katalytisk fremstilling av umettede nitriler og katalysator for utførelse av fremgangsmåten.

(71)(73) Søker/Patenthaver SNAM PROGETTI S.p.A.,
Corso Venezia 16, Milano, Italia.

(72) Oppfinner NOTARI, Bruno,
FATTORE, Vittorio, San Donato Milanese, Italia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 5100/68
Britisk patent nr. 957022, 1154029
Fransk patent nr. 1360915
BRD utl. skrift nr. 1211155
US patent nr. 3338952, 3542842, 3544616, 3551470

132319

Den foreliggende oppfinnelse vedrörer en fremgangsmåte for fremstilling av umettede nitriler og en katalysator for utförelse av denne fremgangsmåte.

Det er tidligere kjent fremgangsmåter for fremstilling av umettede nitriler ut fra olefiner, ammoniakk og oksygen, ved prosesser som er basert på spesielle katalysatorer. Disse katalysatorer er vesentlig en kombinasjon av elementer, i praksis metalloksyder eller mer generelt oksyderte forbindelser av spesielle metaller. Hittil har imidlertid bare noen få katalytiske sammensetninger med hell blitt benyttet i industrien, og disse har hovedsakelig bestått av elementene molybden og vismut. Mange andre sammensetninger er beskrevet i litteraturen, men de har ikke fått noen industriell utnyttelse. Dette skyldes sannsynligvis de ulemper som er oppdaget under forsök med de nevnte sammensetninger i industriell eller halv-industriell skala.

Oppfinnelsen vedrörer således en fremgangsmåte for fremstilling av umettede nitriler ved hjelp av en katalysator, hvor et olefin, ammoniakk og oksygen tilföres hver for seg eller i form av en gassblanding som inneholder komponentene i motforhold i området fra 1/0.7/1 til 1/1.3/3 og ved temperaturer i området 350° - 550°C, fortrinnsvis 440° - 530°C, under et trykk i området 1 - 5 atmosfærer, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at det anvendes en katalysator med sammensetningen

$$W_a M_b Me_c^{VIII} O_d$$

hvori W står for wolfram, M står for aktivatorer for ammoksydasjons-

reaksjonen bestående av tellur og/eller vismut og Me^{VIII} står for Fe, idet a=1; b=0.04 - 0.8; c=0.08 - 0.8 og d=2.5 - 9.5.

Oppfinnelsen vedrörer også en katalysator for utförelse av den fremgangsmåte som er angitt ovenfor, og det særegne ved katalysatoren i henhold til oppfinnelsen er at den har följende sammensetning

$$W_aM_bMe_c^{VIII}O_d$$

hvori W står for wolfram, M står for aktivatorer for ammoksydasjons-reaksjonen bestående av tellur og/eller vismut og Me^{VIII} står for Fe, idet a=1, b=0.04 - 0.8, c=0.08 - 0.8 og d=2,5 - 9.5.

For å definere disse tallene må det presiseres at de kan velges over et stort område, men det må alltid være minst tre metall-elementer til stede og blant disse en relativt stor mengde av wolfram som enten må være lik eller större enn mengden av hver av de gjenværende metallelementene eller også lik eller större enn summen av disse, idet mengdene angis som gramatom-mengder.

Oksygen må være tilstede i en slik mengde at elementene som utgjör katalysatoren er i form av oksyderte forbindelser.

Hvis således a er 1, har b en verdi som velges i området 0,04 til 0.8 og c har en verdi i området mellom 0.08 og 0.8, mens d er det tilsvarende nödvendige antall oksygenatomer og derfor er d i området mellom 2.5 og 9.5.

De nye sammensetningene viser meget overraskende og uventet en evne til å fremstille umettede nitriler med höy selektivitet og omdannelse sammenlignet med sammensetninger som ikke består av de samme elementene eller inneholder disse i andre kombinasjoner og mengdeforhold.

Foretrukne sammensetninger ifölge oppfinnelsen er slike hvor M velges slik at Bi er tilstede.

Med hensyn til mengdene som i det minste disse tre elementene må være tilstede i, er det som ovenfor nevnt at wolfram må være tilstede i en större mengde og minst vismut og/eller tellur henhv. jern i en mengde av minst 4 henhv. 8 hundredels gramatom pr gramatom av det tilstedeværende W og opptil 80 hundredels gramatom av det tilstedeværende wolfram for vismut og/eller tellur henhv. jern.

Mengdene av Bi og/eller av Fe lavere enn de av Fe er foretrukket.

Fremstillingen av katalysatoren ifölge oppfinnelsen er meget lett for en fagmann.

En slik fremstilling består vesentlig av å löse et salt, anhydrid eller en syre av wolfram, et salt av jern, fortrinnsvis et nitrat, karbonat, acetat og et salt eller et oksyd av de andre elementene (tellur og/eller vismut) som er en del av den katalytiske sammensetning.

Deretter blir de fremstilte lösninger blandet for derved å utgjöre en enkel opplösning eller masse, som kan törkes enten ved forstövningstörring eller ved en annen passende metode. Den dannede lösning kan alternativt underkastes en samutfelling, etterfölgende filtrering og törking av utfellingen. Deretter, om nödvendig, fremstilles katalysatoren ved ekstrudering eller dannelse av tabletter for å gi den en mer passende bruksform for reaksjonen og katalysatoren kalsineres ved en temperatur i området fra 400°C til 800°C, fortrinnsvis fra 500°C til 650°C, i en muffelovn i luft eller i en kontrollert atmosfære, idet kalsineringstiden er i området fra 1 time til 60 timer.

Katalysatorene kan også være dannet av blandinger av oksyder eller av meget oksygenholdige forbindelser.

Karakteristiske trekk ved katalysatorene er at de inneholder forbindelser med höye smeltepunkter, som gjör katalysatoren mer motstandsdyktig overfor termiske omdannelser og sikrer derfor en lang levetid for katalysatoren, og de utsettes for lite

eller intet tap av materialer under den industrielle prosess, og videre har katalysatorene slike mekaniske egenskaper at deres bruk er mulig både i stasjonære og i fluidiserte lag.

Dessuten sikrer de, som tidligere nevnt, en selektivitet og omdannelse som kan sammenlignes med de beste katalysatorer som hittil har vært anvendt i industriell skala.

Katalysatorenes forhold under drift er uten vanskeligheter, og eksperimentelt er det funnet at katalysatorene er aktive og selektive også ved temperaturer som er noe høyere enn dem som benyttes for katalysatorer hvor Bi er hovedbestanddelen.

Videre er det meget overraskende at vann ikke er et kritisk element, idet det er kjent at i andre katalytiske system har vann en stor betydning. Det er antatt at vann ikke bare har en fysikalsk oppgave ved fjerning av varme, men også den oppgave å gi katalysatoren en bedre selektivitet.

I industriell målestokk vil det således være mulig å benytte vann for bedre å fjerne den utviklede varme.

En annen fordelaktig effekt er at reaksjonsproduktene er nesten fri for akrolein og dette forenkler driften i renseseksjonen av anlegget i vesentlig grad.

Sammensetningene utgjör en aktiv katalytisk del som tilsettes tilsetningsstoffer etter kjent måte.

Katalysatorene er således uten videre brukbare som de er eller understöttet på en bærer, og i dette tilfellet er bæreren ikke noe problem idet den kan velges blant kjente materialer for dette formål, som for eksempel silisiumoksyd, aluminiumoksyd og lignende.

Katalysatorene kan anvendes i svært forskjellige mengdeforhold i forhold til bæreren. Som eksempel på anvendelse kan de nevnte mengder være i området fra 5% til 90% av summen av vektene av bæreren og katalysatoren.

Med hensyn til fremstillingsprosessen for umettede nitriler, hvor det benyttes katalysatorsammensetninger ifölge oppfinnelsen, består den i å tilföre olefin, oksygen (eller en gass som inneholder oksygen) og ammoniakk, til katalysatoren som tidligere definert.

Prosessen kan utföres i et stasjonært eller fluidisert lag. Molforholdet mellom olefin, ammoniakk og oksygen som sådant eller i en gass som inneholder oksygen, er i området fra 1/0.7/1 til 1/1.3/3.

Reaksjonstemperaturene kan variere over et stort område og utgjör fra 350°C til 550°C, fortrinnsvis höyere enn 440°C og lavere enn 530°C.

Trykket varierer i området fra 1 til 5 atmosfærer. Kontakttiden varierer i området fra 0.1 til 20 sekunder, fortrinnsvis fra 0.5 sekunder til 10 sekunder.

Med kontakttid menes antall sekunder hvorunder volumet av gassblandingen som skal behandles, tilfört pr tidsenhet, er i kontakt med en volumenhet katalysator, idet volumet av gassblandingen måles ved romtemperatur og atmosfærisk trykk.

Utgangsolefinet velges i overensstemmelse med det umettede nitril som önskes fremstilt. Således benyttes propylen for fremstilling av akrylnitril, isobutylen for metakrylnitril og höyere olefiner for tilsvarende höyere nitriler.

I den foreliggende beskrivelse er uttrykkene selektivitet og omdannelse uttrykt ved följende formler:

$$\text{Propylen-omdannelse:} \frac{\text{mol } C_3H_6 \text{ tilfört} - \text{mol } C_3H_6 \text{ ureagert}}{\text{mol } C_3H_6 \text{ tilfört}} \times 100$$

Selektivitet for akrylnitril : $\frac{\text{mol fremstilt akrylnitril}}{\text{mol } C_3H_6 \text{ tilfört - mol } C_3H_6 \text{ ureagert}} \times 100$

Selektivitet for acetonitril : $\frac{\text{mol fremstilt acetonitril}}{\text{mol } C_3H_6 \text{ tilfört - mol } C_3H_6 \text{ ureagert}} \times 100$

For bedre å illustrere oppfinnelsen gis følgende eksempler:

Eksempel 1. (Sammenlikningsforsök)

31 g ammonium-wolframat, 5 $(NH_4)_2O$. 12 WO_3. $4H_2O$ utveies og helles i små doser over i et glass hvor det finnes 50 ml 35 vektprosent H_2O_2.

Blandingen oppvarmes under omröring. Tilsetningene av ammonium-wolframat ble gjort når de tidligere tilsatte fraksjoner var fullstendig opplöst. For seg selv i et begerglass som inneholdt 100 ml H_2O, ble 40 g jern-nitrat Fe $(NO_3)_3$. $9H_2O$ opplöst.

Den andre lösningen ble etter avkjöling tilsatt til den förste lösningen. 90 g silikagel "Ludox" (40% SiO_2) ble oppveid og blandet med en lösning av wolfram- og jern-saltene.

Den dannede lösning oppvarmes på en elektrisk kokeplate, under omröring inntil törrhet.

Massen ble kalsinert i en muffelovn ved 550°C i löpet av 4 timer. Deretter ble katalysatoren malt, siktet og en fraksjon med en störrelse mellom 65 og 120 ASTM mesh ble samlet.

Til en sylinderformet syrefast mikro-reaktor av stål ble det tilfört 6 ml katalysator. Mikro-reaktoren ble oppvarmet i en liten, elektrisk ovn. Et termo-element i midten av reaktoren gjorde det mulig å kontrollere katalysator-temperaturen. Gjennom passende rör ble kontrollerte mengder av ammoniakk, propylen og luft tilfört til katalysatoren i et molforhold 1.2/1/12 og det

oppnås derved en volumhastighet på 50 pr time, beregnet ved atmosfærisk trykk og romtemperatur.

Analysene av reaksjonsproduktene ble utfört ved å ta ut en pröve etter reaktoren og å innföre pröver i en gasskromatograf med en flammeioniserende detektor.

Ved 480°C var det en omdannelse på 52,7% av propylen og en selektivitet til akrylnitril på 25%.

Ved 500°C var omdannelsen 61,3% og selektiviteten 23,2%. For dette eksemplet bemerkes den lave selektivitet og aktivitet for katalysatoren, som bare består av oksygenholdige forbindelser av jern og wolfram.

Eksempel 2. (Sammenlikningsforsök).

Ved å gå frem på samme måte som i eksempel 1, ble det fremstilt en katalysator som var basert på oksygenforbindelser av vismut og wolfram utfelt på SiO_2. For dette formål ble det benyttet 31 g $(NH_4)_2\,0,12WO_3.5H_2O$, 50 ml H_2O_2 (35 vektprosent), 48 g $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ og 128 g av en silikagel ("Ludox") ved 40%.

Denne katalysator ga följende resultater når den ble undersökt under samme eksperimentelle betingelser som i det foregående eksempel: Ved 450°C var omsetningen av propylen 61% og selektiviteten til akrylonitril 33%. Ved 480°C var omdannelsen 76% og selektiviteten 38%. Ved 500°C var omdannelsen 85% og selektiviteten 30%. Dette eksemplet viser at en katalysator basert på oksygenforbindelser av vismut og wolfram utfelt på SiO_2 ikke er særlig aktiv og har en meget liten selektivitet.

Eksempel 3.

87 g $5(NH_4)_20,12WO_3.\,5H_2O$ utveies og löses i 200 ml H_2O_2 (35 vektprosent).

For seg selv opplöses 107 g Bi $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ og 22 g Fe $(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ i 20 ml HNO_3 ved 65 vektprosent og 200 ml H_2O.

Lösningene blandes i kald tilstand og 230 g silikagel ("Ludox") ved 40% tilsettes. Den dannede opplösning oppvarmes til 100°C på en elektrisk kokeplate under omröring. Katalysatoren aktiveres ved 550°C i löpet av 12 timer.

6 ml av katalysatoren med en störrelse mellom 45 - 140 ASTM mesh tilföres til en mikro-reaktor og reaktoren kjöres med samme betingelser som beskrevet i eksempel 1.

Ved 470°C var omdannelsen av propylen 90% med en selektivitet til akrylnitril på 58% og til acetonitril på 65%. Mengden av akrolein ble ikke bestemt.

Eksempel 4.

Under oppvarming ble 56 g av wolfram-trioksyd löst i 200 ml vandig konsentrert lösning av ammoniakk og lösningen ble deretter fortynnet til 1000 ml med destillert vann.

For seg selv ble 20 g av vismut-nitrat og 65 g jern-nitrat löst i vann og salpetersyre.

Den andre lösningen ble tilsatt til den förste og deretter nöytralisert til pH 7 og utfellingen ble filtrert og vasket flere ganger med vann. Utfellingen ble helt over i vann for å danne en masse med 10% faststoff og den ble törket ved forstövnings-törring. Det dannede pulver ble komprimert til tabletter, aktivert ved 550°C i löpet av 12 timer og deretter malt.

En fraksjon på 6 ml ble tilsatt til mikro-reaktoren, og propylen, ammoniakk og luft i forholdet 1/1.2/10 tilföres under samme driftsbetingelser som i eksempel 1.

Ved 480°C er omdannelsen 70% av C_3H_6 og selektiviteten 68% regnet på akrylnitril.

Ved 490°C er omdannelsen 80% av C_3H_6 og selektiviteten 71,6% med hensyn til akrylnitril.

Eksempel 5.

En katalysator ble fremstilt ifölge metoden som beskrevet i foregående eksempel, men uten bærer.

6 ml av katalysatoren ble undersökt ved 445°C med et molforhold propylen-ammoniakk-luft-vann som tilsvarte 1/1.3/11/10 med en volumhastighet av propylen på 50 ml pr ml katalysator pr time. Omdannelsen av propylen ble bestemt til 97,1% og selektiviteten til akrylnitril var 55,3%.

Eksempel 6.

En katalysator fremstilt som i eksempel 4 ble undersökt ved å utföre reaksjonen i et fluidisert lag.

Til en syrefast stålreaktor med en indre diameter lik 4,5 cm og oppvarmet på utsiden ved hjelp av passende elektrisk varmetråd tilföres 500 ml av katalysatoren med en störrelse mellom 100 og 270 ASTM mesh. I reaktoren understöttet en sintret stålplate katalysatoren og bevirket en fordeling av reaksjonskomponentene som ble innfört ved bunnen. Et termoelement var plassert i en passende skjerm langs den vertikale akse av reaktoren for å kontrollere reaksjonstemperaturene.

Propylen, ammoniakk og luft ble tilfört i molforholdene 1/1.2/10 med en slik hastighet at det ble oppnådd en kontakttid på 5 sekunder beregnet ved romtemperatur. Ved en temperatur på 470°C var omdannelsen av propylen lik 92,5% og selektiviteten til akrylnitril lik 62,6%, og selektiviteten til acetonitril var 4,6% og det ble påvist spor av akrolein.

Eksempel 7.

28,4 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ble löst sammen med 6,9 g H_6TeO_6 i H_2O.

Til lösningen ble det tilsatt en annen opplösning, som oppnås ved å opplöse 31.3 g $5(NH_4)_2$ 0.12 WO_3. $5H_2O$ i H_2O_2 (120 volumdeler).

Ved slutten av den resulterende lösning ble det tilsatt 100 g kolloidal SiO_2 (40% SiO_2).

Blandingen ble inndampet til törrhet og etter spalting av nitratene ved en temperatur mellom 200 og 250°C, ble det resulterende faste stoff aktivert ved 530°C i 4 timer i nærvær av luft.

6 ml av den dannede katalysator, knust til en partikkelstörrelse mellom 50 og 100 mesh, ble tilsatt til en mikro-reaktor. Det ble tilfört en blanding som bestо av:

$$C_3H_6/NH_3/luft \text{ i molforhold } 1/1,3/9,0$$

med en volumhastighet på 50 ml/ml t. ved en temperatur på 465°C. Det ble oppnådd en omdannelse av C_3H_6 på 85,0% med en selektivitet til akrylnitril på 67,0%.

Eksempel 8.

6 cc av en katalysator fremstilt i henhold til eksempel 3 ble anordnet i en mikroreaktor. Det ble tilfört en blanding bestående av isobutylen, ammoniakk, luft og vann i forholdet:

$$i\text{-}C_4H_8/NH_3/Luft/Vann = 1/1,3/14/2$$

Kontakttiden var 4,6 sekunder og temperaturen 420°C. Isobutylen-omdannelsen var 82% og selektiviteten til metakrylnitril var 54,5%.

Eksempel 9.

6 cc av en katalysator fremstilt i henhold til eksempel 7 ble anbragt i en mikroreaktor. Det ble tilfört en blanding bestående av $i\text{-}C_4H_8$, ammoniakk og luft i forholdet:

$i\text{-}C_4H_8/NH_3/Luft$ = 1/1,3/15 med en kontakttid på 6 sekunder, idet temperaturen var 400°C.

Det ble oppnådd en isobutylenomdannelse på 81% idet selektiviteten til metakrylnitril var 56,2%.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av umettede nitriler ved hjelp av en katalysator, hvor et olefin, ammoniakk og oksygen tilföres hver for seg eller i form av en gassblanding som inneholder komponentene i molforholdet i området fra 1/0.7/1 til 1/1.3/3 og ved temperaturer i området 350° - 550°C, fortrinnsvis 440° - 530°C, under et trykk i området 1 - 5 atmosfærer, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator med sammensetningen

$$W_aM_bMe_c^{VIII}O_d$$

hvori W står for wolfram, M står for aktivatorer for ammoksydasjonsreaksjonen bestående av tellur og/eller vismut og Me^{VIII} står for Fe, idet a=1; b=0.0 - 0.8; c=0.08 - 0.8 og d=2.5 - 9.5.

2. Katalysator for utförelse av den fremgangsmåte som er angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har följende sammensetning

$$W_aM_bMe_c^{VIII}O_d$$

hvori W står for wolfram, M står for aktivatorer for ammoksydasjonsreaksjonen bestående at tellur og/eller vismut og Me^{VIII} står for Fe, idet a=1, b=0.04 - 0.8, c=0.08 - 0.8 og d=2.5 - 9.5.