



## ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

## ИЗОБРЕТЕНИЕ

## ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

- (21) Регистров № 98453  
 (22) Заявено на 11.02.94  
 (24) Начало на действие  
 на патента от:

## Приоритетни данни

(31) 104752 (32) 11.08.93 (33) US

- (41) Публикувана заявка в  
 бюлетин № 5 на 31.05.95  
 (45) Отпечатано на 29.05.98  
 (46) Публикувано в бюлетин № 2  
 на 27.02.98  
 (56) Информационни източници:  
 US 3911089  
 US 4485079  
 JP 74-87474  
 JP 79-08655  
 JP 78-35232  
 JP 74-87874

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):  
 THE STANDARD OIL CO., CLEVELAND, OH(US)

(72) Изобретател(и):  
 Wilfrid G. Shaw, Lyndhurst, OH  
 Louis R. Trott, Solon, OH  
 Vincent G. Reiling, Shaker Heights, OH  
 Dev D. Suresh, Hudson, OH  
 Paul E. Bott, Victoria, TX  
 Albert R. Shuki Jun., Sagamore Hills, OH  
 Frank J. Kocjancic, Independence, OH  
 Keneth L. Bigler, Aurora, OH  
 Steve J. Miko, Hudson, OH  
 Michael J. Seely, Twinsburg, OH  
 Maria S. Friedrich, Lyndhurst, OH  
 Edward J. Sockell, Port Lavaca, TX  
 Kenneth P. Keckler, Lima, OH  
 Steven J. Rowe, Medina, OH (US)

(74) Представител по индустриална  
 собственост:  
 Аспарух Михайлов Антонов, 1797 София,  
 жк "Младост" бл. 91, вх. 5, ап. 78

(86) № и дата на PCT заявка:

(87) № и дата на PCT публикация:

**(54) МЕТОД ЗА НАМАЛЯВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИТЕ МАТЕРИАЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО  
 НА АКРИЛОНИТРИЛ**

(57) Изобретението се отнася до метод за значително намаляване или пълно отстраняване на амониевия сулфат, образуван при производството на акрилонитрил, чрез пряка амоксидация (взаимодействие с амоняк и кислород) на пропилен/пропан, амоняк и съдържащ кислород газ (например въздух) върху катализаторен кипящ слой. Усъвършенстването се състои във въвеждането на метанол в горната част на реактор в местоположение, където влиза в реакция с остатъчния амоняк, без това да влияе върху добива на акрилонитрила. За предпочитане органичното вещество е метанол, който се въвежда в реактора при температура, под точката на овъгляването му. Поспециално, когато се използва катализатор за кипящ слой, беден на кислород, се въвежда допълнително кислородсъдържащ газ в реакцията на разстояние между 203 и 305 mm от мястото на подаване на метанола.

24 претенции

(54) МЕТОД ЗА НАМАЛЯВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИТЕ МАТЕРИАЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА АКРИЛОНИТРИЛ

Област на техниката

Изобретението се отнася до значителното намаляване на нереагиралия амоняк и съответно на амониевия сулфат и в резултат на това и на получаваните отпадъци, получени от нереагиралия амоняк при производството на акрилонитрил чрез взаимодействие на пропилен едновременно с амоняк и кислород (амоксидация) на ненаситен или наситен въглерод за предпочитане пропилен или пропан, амоняк и кислород в реактор с кипящ слой, съдържащ амоксидационен катализатор. По-специално изобретението се отнася до прибавянето на съдържащо кислород съединение, за предпочитане метанол, на определено място в реактора с кипящ слой при производството на акрилонитрил, за да се намали значително или да се отстрани оставащото количество амоняк в газовия изтичащ поток, който напуска реактора с кипящ слой, което се изразява в пълно или значително намаление на получаването на амониев сулфат при добиването и пречистването на така получения акрилонитрил. Това значително намаление или пълно отстраняване на амониев сулфат по време на метода на производството на акрилонитрил води до значителни постижения в областта на опазване околната среда и на икономичността на производството. В друго приложение на изобретението в практиката количеството на невлезлия в реакция амоняк може да бъде напълно елиминирано, което води до пълното отстраняване на получаването на амониев сулфат при извличането и пречистването на акрилонитрила.

Предшестващо състояние на техниката

Има известен брой патенти, насочени към въпроса за впръскването на метанол в реактор с кипящ слой за производството на циановодород. В допълнение, в тези публикации се посочва впръскването на метанол в реактор с кипящ слой от акрилонитрил за получаването на циановодород паралелно с производството на акрилонитрил. Например US патентите 3911089 и 4485079 препоръчват амоксидация на мета-

нола за получаването на циановодород чрез впръскването на метанол в реактор с кипящ слой, съдържащ подходящ катализатор за амоксидация за получаването на акрилонитрил. В допълнение, във всеки от тези източници се посочва, че впръскването на метанол може да се извършва успоредно с производството на акрилонитрил. В допълнение на това JP 74-87 474, JP 79-08 655 и JP 78-35 232 се отнасят по подобни методи за увеличаване или за получаване на циановодород при производството на акрилонитрил. В JP 74-87 874 също така се предлага като вторичен резултат на технологичния метод да се стига до намаление на количеството на сярна киселина, използвана за неутрализация. Всички тези патенти се отнасят главно до получаването на допълнително количество циановодород.

20 Техническа същност на изобретението

Изобретението е насочено към конкретна технология за впръскването на окисляващо съединение или съединения, или смес, или органични материали, способни да влязат в реакция с амоняка, за предпочитане метанол, в реактора с кипящ слой на определено място и в определена посока за получаването на значително намаление и при желание пълно отстраняване на невлезлия в реакция  $\text{NH}_3$ , напускащ реактора с кипящ слой, с намаление или отстраняване на получаването на амониев сулфат при производството, извличането и пречистването на акрилонитрила без каквото и да е намаление на добива на акрилонитрил.

35 Главната задача на изобретението е да се отстрани или да се намали значително количеството на амониев сулфат, образуван при производството на акрилонитрил.

40 Друга задача на изобретението е значително да се намали количеството на нереагиралия амоняк, изтичащ с отпадните потоци от реактора при производството на акрилонитрил. Друга задача е да се отстрани невлезлият в реакция амоняк, намиращ се в съществуващите отпадъчни води в реактора при получаването на акрилонитрил.

45 Друга задача на изобретението е да се елиминира амониевият сулфат, получаван при производството на акрилонитрил.

50 Допълнителните задачи, предимства и нови особености на изобретението ще се изло-

жат отчасти в следващото описание, а отчасти ще станат разбираеми за специалистите в тази област, когато се запознаят със следващото изложение, или ще станат известни от приложението на изобретението. Целите и предимствата на изобретението може да се разберат чрез методите и съчетаването им, посочени по-специално в патентните претенции.

За постигане на тези цели и задачи съгласно с целите и задачите на изобретението както е посочено в описанието, методът съгласно изобретението се състои в това, че при въвеждането в долната част на реактор с кипящ слой на въглеродород от групата, състояща се от пропилен и пропан, амоняк и кислород-съдържащ газ, който да реагира в присъствието на катализатор на кипящия слой за получаването на акрилонитрил, се въвежда и най-малко едно съдържащо кислород съединение, способно да влиза в реакция с амоняка в горната част на реактора с кипящ слой в посока нагоре в точка, при която съдържащото кислород съединение няма да окаже значително влияние върху реакцията между въглеродорода, амоняка и съдържащия кислород газ за получаването на акрилонитрил, но ще влиза в реакция със значителна част от нереагиралия амоняк в реактора, което до значителна степен ще намали количеството на свободен амоняк в изтичащия от реактора поток.

В друго изпълнение на метода съгласно изобретението съдържащото кислород съединение се въвежда в достатъчно количество, за да може да влезе в реакция с почти целия невлязъл в реакция амоняк, за да се отстрани до голяма степен нереагиралият амоняк от отпадъчните части на реактора, прекарвайки излизащия от реактора поток, съдържащ акрилонитрил и почти свободен от невлязъл в реакция амоняк в охлаждащата колона за охлаждането на излизащия от реактора поток с вода в отсъствието на сярна киселина за отстраняване на нежелани онечиствания и за извличане на акрилонитрила от охлаждащата колона.

В едно предпочитано изпълнение на метода съгласно изобретението окисляващото съединение се подбира от групата, съдържаща формалдехид и метанол или от тяхна смес, за предпочитане метанол.

В друго предпочитано изпълнение на метода съгласно изобретението окисляващо съединение (оксигенат), за предпочитане метанол,

се въвежда в реактора при температура под точката на овъгляване (около 360-370°C).

В едно друго предпочитано изпълнение на метода съгласно изобретението окисляващото съединение, за предпочитане метанол, се въпръсква в реактора през тръбопровод, който е в състояние да поддържа температурата на метанола под точката на овъгляването му, преди да навлезе в реактора. За предпочитане е тръбопроводът да се състои от изолиран разпръсквател, съставен от най-малко една колекторна тръба, съединена към най-малко една напречна тръба, която има най-малко една дюза и/или повърхностно защитен, керамичен или облицован разпръсквател.

В едно друго предпочитано изпълнение на метода съгласно изобретението точката на въпръскване на окисляващото съединение в реактора се намира най-малко на 70% от изчислената височина на слоя, за предпочитане над 85%, като по-специално предпочитаното възлиза на повече от 90%.

При един друг аспект на изобретението методът съгласно изобретението включва въвеждането на въглеродород, избран от групата, състояща се от пропилен и пропан, на амоняк и съдържащ кислород газ в долната част на реактора с кипящ слой, който съдържа също така катализатор за амоксидацията на кипящия слой, за да реагират в присъствието на споменатия катализатор, за да се получи акрилонитрил, при което подобрението се състои във въвеждането на най-малко едно окисляващо съединение, което може да влиза в реакция с амоняка в горната част на реактора с кипящ слой, при температура под температурата на овъгляване на окисляващото съединение в точка, при която окислителят не би повлиял съществено на реакцията между въглеродорода, амоняка и съдържащия кислород газ за получаването на акрилонитрил, но влиза в реакция с почти всички нереагирал амоняк в реактора, като до голяма степен намалява количеството на амоняка, намиращ се в излизащия от реактора поток.

При едно предпочитано изпълнение на изобретението окисляващото съединение се въпръсква в горната част на реактора в точка, поне на 70% от изчислената височина на експандирания каталитичен кипящ слой. За предпочитане тази точка е на 85%, специално за предпочитане е да бъде на повече от 90% от

тази височина.

При друго предпочитано изпълнение на изобретението окисляващото съединение се впръсква в горната част на реактора с кипящ слой през тръбно съоръжение, което е в състояние да поддържа температурата на окислителя, за предпочитане метанол, под температурата на овъгляването му, преди да навлезе в реактора.

При последващо предпочитано изпълнение на изобретението тръбното устройство за окислителя се състои от разпръсквател, състоящ се от най-малко една колекторна тръба, свързана най-малко към една напречна тръба, която съдържа най-малко една дюза.

При още едно предпочитано изпълнение на изобретението вътрешността на тръбата за метанол се поддържа при температура под овъгляването на метанола, като се осигурява термоизолация около външната страна на тръбопровода. За предпочитане се осигурява втори тръбопровод по външната повърхност на термичната изолация, за да се осигури защитно покритие на изолацията.

Характерни окисляващи съединения, които могат да се окажат подходящи при прилагане на изобретението, са алдехиди, карбонови киселини, кетони, алкохоли, естери или техните смеси. Задължително изискване при наситеността с кислород съединение е то да реагира с излишния амоняк в реактора, за да може да се ликвидира до голяма степен свободният амоняк при напускане на реактора и да не се конкурира с протичането на първичната реакция за получаването на акрилонитрил. Предпочитаните наситени с кислород съединения са формалдехид и метанол, като по-специално се предпочита метанолът.

При друго предпочитано изпълнение на метода съгласно изобретението в реактора се въвежда смес от органични съединения, която съдържа поне едно съединение, което да може да влиза в реакция с почти всички излишни амоняк в реактора, но без да повлиява върху ефикасността на първичната реакция на получаването на акрилонитрил. Пример за подобни смеси могат да бъдат органични или водни отпадъчни потоци, съдържащи олефинни съединения, заместени ароматични вещества и/или окисляващи съединения.

Предимство на метода съгласно изобретението е, че той дава проста и икономична технология за значително намаление и, ако се

желае, значително отстраняване на преминаването на амоняка (т.е. на нереагиралния  $\text{NH}_3$ ) в реактора с кипящ слой заедно със съпътстващото предимство за намаление или за отстраняване на амониевия сулфат като страничен продукт при получаването на акрилонитрила. Намалението или отстраняването на амониевия сулфат от отпадъчния поток при получаване на акрилонитрила означава, че отпадъчният поток не съдържа никакво или съдържа само минимално количество неорганична сол. Това води до големи икономически предимства в практиката на технологичния метод за производство на акрилонитрил, когато не може да се използва дълбоко порникващо впръскване. В момента отпадъчният поток, който напуска охладителната колона, съдържа  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при сравнително висока концентрация, което затруднява изхвърлянето на тези потоци по икономичен и приемлив за околната среда начин. Отстраняването или свеждането до минимум на амониевата сол от този поток може да направи тези потоци приемливи за пречистване с технологични процеси за обработване на отпадъците, които не изискват тежки условия или скъпи материали за построяване (като напр. чрез изгаряне) или когато няма дълбоко впръскване което да доведе до икономически предимства или предимства в областта на опазване на околната среда.

#### Подробно описание на изобретението

Изобретението свежда до минимум образуването на амониев сулфат, който се получава при производството на акрилонитрил, като се прибавя окисляващо съединение (за предпочитане метанол), което може да влиза в реакция с амоняка в реактора с кипящ слой на място, което да позволява протичането на голяма част или на цялата реакция с излишния амоняк в реактора и с окисляващото съединение, без това да оказва особено влияние върху резултатността на производството на акрилонитрил. Значителното намаление или пълното отстраняване на амониевия сулфат от отпадъчния поток, който се изпуска от охладителната колона на инсталацията за акрилонитрил в много голяма степен подобрява въздействието върху околната среда и икономичността, свързани с производството на акрилонитрил, ако няма на разположение инстала-

ция за дълбоко впръскване ("deep-well").

В предпочитаната практика на изобретението метанолът се впръсква в реактора с кипящ слой в зоната на катализатора или над нея (т.е. на височина около 100% над височината на експандирания катализаторен слой) с разпръсквател в положение и при условия, при които се създава възможност за реакция със значителна част или с всички излишен амоняк, без обаче да конкурира главната амоксидационна реакция на пропилен, която настъпва в долната част на катализаторния слой. За целта на изобретението терминът реактор с кипящ слой включва не само традиционните реактори с кипящ слой, но също така и всеки реактор, който има възможност да поддържа катализатора в състояние на флуид, като напр. реактори на транспортни линии, реактори на ректификационна колона или рециркуляционни реактори.

При друго предпочитано изпълнение на изобретението разполагането на подаването на метанола трябва да бъде на ниво, изчислено като 70% от височината на експандирания катализаторен слой, за предпочитане 80 до 90% от височината на експандирания катализаторен слой. Терминът на височина на експандирания катализаторен слой, използван в изобретението, означава височината на катализаторния слой, когато катализаторът се намира в състояние на кипящ слой. Или с други думи - височина на слоя, когато има наличност на газообразни компоненти в реактора с кипящ слой, които се смесват с катализатора.

Окисляващото съединение (за предпочитане метанол) може да се впръска чисто или в присъствието на други газове, като например азот, пара, въздух, рециркуляционен газ и други или техни съчетания. Той може да се впръсква в течна форма или като пара чрез едно или повече средства, като напр. разпръсквател или пръскачка в каквато и да е посока, за предпочитане в посока нагоре. Захранващите тръби могат да влизат в реактора на съответното ниво, по-високо или по-ниско с разпръсквател с подходяща конструкция или от тръба от долната страна, или близо до дъното през обикновени решетки.

Използваното количество метанол може да варира, но трябва да бъде достатъчно да неутрализира всякакво количество излишен амоняк, проникващ в отпадните потоци на потока. Вся-

ко количество метанол, което не е влязло в реакция, останало в отпадния поток, може да се възстанови и рециркулира към реактора или да се изхвърли чрез традиционни методи (напр. чрез окисляване).

При едно друго предпочитано приложение на изобретението метанолът се въвежда в слоя на катализатора при температура под тази на овъгляването му (около 360 - 370°C). За предпочитане това се извършва чрез използване на разпръсквател с конвенционална конструкция (голяма колекторна тръба, средно големи напречни тръби, излизащи от колектора и равномерно разпределени дюзи по напречните тръби), с модификация, която да не позволява температурата на метанола да достигне температурата на овъгляването му, преди да се впръсне в катализаторния слой. Разпръсквателят се подобрява, като се постави пласт изолация около външната му повърхност, за да не се позволи температурата на вътрешните повърхности на тръбите и дюзите да достигнат температурата на овъгляване на метанола. Най-добре е разпръсквателят да се изпълни така, че да включва първа тръба, която да има разположена отвътре втора тръба, разделена от първата. Разстоянието между тръбите се запълва с традиционна топлоизолация. Тази конструкция предпазва изолацията от износване чрез триене на повърхнината от катализатора на кипящия слой.

Всеки катализатор за амоксидация на пропилен/пропан работи при сравнително различни съотношения на подаване и на различни работни условия за получаването на максимален рандеман от акрилонитрил и/или по икономически съображения. Количеството на излизация от реактора за пропиленова амоксидация излишен амоняк варира в известни граници в зависимост от използвания катализатор.

Количеството на подавания метанол също варира съобразно с видовете катализатори и естеството на реактора. Съответно с това, в практиката на изобретението впръскването в реактора количество метанол се определя от условията и от използвания катализатор. По отношение на катализатор, който работи при бедна кислородна фаза (съотношение на пропилен: въздух под 1:9,5), може да се наложи да се прибави кислород в реактора. Обаче, за катализатора, който би работил при излишък на кислород, няма да е необходимо да се доба-

вя кислород в реактора. Обикновено при прилагане на изобретението може да се използван всякакъв катализатор за амоксидация. Например, катализатори като тези, посочени в US патенти 3 642 930, 4 485 079, 3 911 089, 4 873 215, 4 877 764, и в заявки за патент в Япония 74-87 474 и 78-35232, са подходящи за използване в изобретението.

Както бе посочено, всеки пропилен/пропанов катализатор за амоксидация работи при различни съотношения на подаване и различни работни условия. При използването на технологичния метод съгласно изобретението не трябва да се изменят стандартните работни условия, при които се е работило със съществуващия пропилен/пропанов катализатор, но те могат да се променят в зависимост от условията на катализатора. Традиционните работни условия и съотношения на подаване при производството на акрилонитрил, както е посочено в US патентите 3 911 089 и 4 873 215, са подходящи. Обаче, ако използваният катализатор работи в среда с ниско или минимално съдържание на кислород в средата, може да се окаже необходимо да се увеличи количеството на кислорода в реактора, за да се осигури най-ефикасното действие на метода съгласно изобретението. Това може да се извърши, като се увеличи съдържанието на кислорода в подавания материал или като се подаде по някакъв начин пряко кислород в реактора.

По-специално, прибавеният допълнителен кислород при използването на катализатор, който работи в бедна на кислород среда, трябва да се подава към реактора с отделен разпръсквател, разположен в непосредствена близост до средството за подаване на метанола. За предпочитане, допълнителният кислород (за предпочитане във форма на въздух) се впръсква в реактора, като се използва конвенционална разпределителна тръба, разположена на около 203-356 mm под повдигнатия, изолиран от метанола разпръсквател. Разпределителната тръба за кислород/въздух може да впръсква допълнителен въздух в реактора във всяка посока. Обаче за предпочитане е разпределителната тръба на въздух да е разположена обърната надолу около 203-330 mm под горния метанолов разпръсквател, като по-специално се предпочита да бъде на 254-305 mm под метаноловия разпръсквател. В допълнение, оптималната фаза на разредане (молове или въздух/молове на MeOH),

когато се работи в беден на кислород амоксидационен катализаторен обхват, е от повече от нула до около 6 в зависимост от количеството на амоняка, който трябва да се отстрани от газообразните отпадъци, изтичащи от реактора. Например, въздушното съотношение в разредена фаза (ВСРФ) за 25% намаление на амоняка ще варира от около повече от 0,5 до 2,0, при 50% намаление на ВСРФ може да варира между 2,5 и 3,5, за предпочитане 3,0, а за 75% намаление, ВСРФ ще варира между 3,4 и 4,5, за предпочитане 4,0, и за 100% амонячна редуция ВСРФ ще варира между 4,6 и 6,0, за предпочитане между 5 и 5,6.

#### Примери за изпълнение на изобретението

Пример 1. Реактор с диаметър 38,1 mm се зарежда с 550 g промоторен катализатор  $\text{ViMOFeO}$  за амоксидация на пропилен. През катализаторния слой се прекарва поток от пропилен /въздух/ амоняк в молно съотношение 1:10,5:1,15 при температура 443°C, налягане 0,08436 mPa и масов дебит 0,045 WWH обемна часова скорост. След 2 h продухване превръщането на пропиленна възлиза на 98,3%, превръщането за едно преминаване (PPC) на AN е 76,3%, за HCN 7,1%, като около 15% от подадения амоняк достига критичната точка на адсорбционно насищане. Подобни проби при същите условия на 27-ия час дават съответно превръщания от 97,8%, 75,1% и 8,7% на C3, AN и HCN, а след 42 h-съответно 99,1% 73,8% и 8,3%, и при двата случая се достига преминаване на амоняка от около 15%.

Пример 2. Работи се както в пример 1, с изключение на това, че метанолът се въвежда с катализаторния слой на 75% от горната част на слоя на експандирания катализатор при молна част на пропилен от 0,18 до 1,0. Провежда се цикъл на регенерация при 75 h продухване (общ работен цикъл) и се постига превръщане на пропилен от 98,4%, превърне PPC за AN от 72,1%, за HCN от 10,1% и около 9% от подадения амоняк достига критичната точка на адсорбционния цикъл (намаление с 6% в сравнение с пример 1).

Пример 3. Работи се както в пример 2, с изключение на това, че метанолът се впръсква към 70% от височината на експандирания слой в посока нагоре, като се получава добив от 96,3% пропилен, 73,3% AN, 9,4% HCN и

преминалият амоняк (в отпадъчния поток) възлиза само на 2% от подаденото в реактора количество.

Пример 4. Зарежда се реактор с диаметър 38,1 mm с 550 g промоторен катализатор  $\text{BiMoFeO}$  за пропиленова амоксидация с различен състав от този, използван в примери 1-3. Към катализатора се подава пропилен /въздух/ амоняк с молно съотношение 1/9,3/1,15 при 440°C и при налягане 0,08436 mPa при масов дебит WWH 0,075 обемна часова скорост. След 283 h продухване се провежда цикъл на регенерация, за да се определи количеството на образуваните продукти. Установява се, че общото превръщане на пропилен възлиза на 96,9%, превръщане за цикъл (PPC) към акрилонитрил - 78,7% и към циановодород - 5,6%, като 5,4% от амоняка е преминал.

Пример 5. Работи се както в пример 4, с изключение на това, че към катализаторния слой се въвежда метанол при молно съотношение 0,09: 1,0 към пропилен, на 30% от горната част на слоя разширен катализатор в посока нагоре. Провежда се цикъл на добив при 332 h третиране, като общото превръщане на пропилен възлиза на 96,9%, превръщането PPC на акрилонитрила - 87,1%, HCN - 5,8% и 0% преминаване на амоняка. Превръщането на метанола е 100%.

Пример 6. Работи се при същите условия на подаване на материалите и при използване на същото зареждане на катализатора, посочени в пример 5, като се провежда допълнителна проба при редуващи се условия на молно съотношение на пропилен: въздух: амоняк: метанол от 1:9,3:1,08:0,09, превръщането на пропилен възлиза на 96,1%, при PPC акрилонитрил - 77,9%, HCN - 4,9% и 0% премина-

ване на амоняка. И тук превръщането на метанола е 100%.

Пример 7. Приблизително 18 t пропиленов катализатор (промоторен  $\text{BiMoFeO}$ ) се зарежда в един по-голям акрилонитрилов реактор. През слоя на катализатора се прекарва пропилен :въздух : амоняк при молно съотношение 1 : 10,0.1,2 при 450°C и при налягане 0,08436 mPa. След 24 h продухване превръщането на пропилен възлиза на 99,8%, PPC-превръщане за AN - 75,3% и за HCN - 8,2%. Трябва да се отбележи, че 12% от преминалия амоняк и използването на сярна киселина в последващото охлаждащо действие на метода при тези условия възлиза на 127 l/min, за да се неутрализира излишният амоняк в реактора. След 3 дни продухване при същите условия при катализатора има превръщане, възлизащо на 99,6%, 75,7% PPC при AN и 8,2% PPC при HCN на пропилен, при около 14% преминаване на амоняка.

Пример 8. Същият реактор работи при същите условия както в пример 7, като чисти прегрети метанолови пари се впръскват при приблизително 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 и 0,26 mol на mol  $\text{C}_3=$ , въведени в слоя на катализатора на 95% от височината на слоя на експандирания катализатор в реактора. Пробните партиди при метанолови съотношения от 0 до 2,26 MeOH/C = дават средно превръщане на пропилен от 99,6%, на AN PPC превръщане от 76,1% и 7,2% HCN от пропилен. Общото метанолово превръщане възлиза средно на 99,9%, а превръщането на метанола в HCN-PPC възлиза средно на 65%. зависимостта между съотношението на метанола към пропилен, преминаването на амоняка и използването на сярна киселина е показано на таблица 1.

Таблица 1

Съотношение MeOH/C <sub>3</sub> =	Сярна кисел. (l/min)	NH <sub>3</sub> В.Т. (% от подаденото)	Акрило (% PPC)	HCN от C <sub>3</sub> = (% PPC)	HCN от MeOH (% PPC)
0,05	1,25	14,1	75,9	7,2	0,0
0,05	0,83	7,2	76,5	7,6	66,9
0,1	0,61	2,7	76,1	7,5	69,7
0,16	0,23	0,6	75,9	7,1	69,4
0,22	0,0	0,0	77,0	6,7	58,9
0,23	0,0	0,0	75,3	7,8	62,9
0,25	0,0	0,0	76,3	7,5	60,6

Това показва получаване на 0% амониев сулфат (последните три проби на таблица 1), без да има неблагоприятно влияние върху нормалното получаване на акрилонитрил.

Пример 9. Изпробването се повтаря при подобни условия като тези в пример 8, с изключение на това, че метанолът се въвежда в катализаторния слой на 90% от височината на слоя на експандирания катализаторен слой в реактора и при различни проценти на подаване на амоняка. Количеството на пропиленовия амoxidационен катализатор се увеличава с около 1 t, така че метаноловият разпръсквател се намира на около 90% от височината на експандирания слой. През катализаторния слой при тези условия се прекарват количества от пропилен : въздух : амоняк с молно отношение от 1 : 10,0.1,1. При 14 дни третиране превръщането на пропилен възлиза на 99,8%, PPC на AN - на 74,4%, а PPC на HCN - на 8,3%. Нерагираният амоняк е 8,4% от подадения в реактора амоняк. Използването на сярна киселина в последващата охлаждаща операция на метода възлиза на 0,98 l/min, за да може да се неутрализира остатъчният амоняк в реактора. Този пример показва, че относителното местоположение на впръскването на метанола може лесно да се управлява просто като се променя количеството, заредено в реактора.

Метаноловите пари се въвеждат на 90% от височината на реакторния слой при по-горните условия. Проведените възстановителни цикли при съотношение на MeOH/C3= от 0,09 дава общо превръщане от 99,7%, 78,8% PPC при AN, 8,0% PPC при HCN от пропилен, общо превръщане на метанола от 99,8% и PPC на метанол в HCN от 58%, като се намалява преминаването на амоняк до 4,1% от подаденото, а също се намалява разхода на сярна киселина на 0,26 l/min. Проведените цикли за възстановяване при съотношение от 0,12 на MeOH/C3= дават общо превръщане от 99,7%, 74,9% PPC за AN и 7,9% PPC за HCN от пропилен, с общо превръщане на метанола от 99,8%, на превръщане на едно преминаване (PPC) към HCN от 53%, със съответно намаление на преминаването на амоняка до 0% от подадения амоняк, без да е нужна сярна киселина и без да се образува никакъв амониев сулфат.

Пример 10. Като се повтори начинът на изпитания при еднакви условия с дадените в

примери 8 и 9, с изключение на това, че метанолът се впръсква на височина 85% от височината на нормално експандирания слой на реактора, се стига до намаление процента на преминаване на подадения амоняк в реактора от 11% на 1,8%, с последващо намаление на образувания амониев сулфат, но също така и до покачване на селективността на метанола пред HCN, като същевременно се понижава добивът на AN, съпоставено с впръскването на височина 90% над височината на експандирания слой.

Пример 11. В реактор (с диаметър 38,1 mm) се зарежда 550 g различен катализатор за амонячно окисление от бисмутово молибдентен тип. През катализаторния слой се прекарва количество, състава от пропилен : въздух : амоняк с молно съотношение 1 : 9,5 : 1,2 при 450°C и при налягане 0,0703 mPa 0,060 WWH теглова часова обемна скорост. В слоя на катализатора се прекарва вода във формата на пара при молно съотношение от 0,3 до 1,0 за пропилен. Превръщането на акрилонитрила възлиза на 72,6%, на циановодорода на 4,3% при 89,4% превръщане на пропилен, с преминаване на 6,4% от амоняка.

Пример 12. Работи се както в пример 11, с изключение на това, че в слоя на катализатора се въвеждат воден (59% обмен вода) поток при молно съотношение от 0,3 органично вещество към 1,0 пропилен при 70% от височината на експандирания слой. Той се състои в mol.% от 0,5 акролеин, 4,3 етанол, 0,4 оксалова киселина, 3,4, ацетон, 6,9 метилов формиат и 1,8 акрилова киселина, както и следи от други елементи. След 5 h третиране се прави проба в потока, за да се определи реактивността и се установи превръщането на пропилен от 89,7%. PPC-превръщане на акрилонитрил от 68,2%, в циановодород - 3,9% и намаление на преминалия амоняк на 2,8% от подадения. Този отпадъчен поток очевидно оказва влияние върху намалението на оставащия амоняк в реакторната течност с повече от 50%, което довежда и до по-малка необходимост от неутрализация и/или до образуването на по-малко количество амониев сулфат, без да се образува допълнително циановодород, като същевременно се използва един рисков отпадъчен продукт, като напр. акрилова киселина, която се превръща в по-ценен продукт.

Пример 13. Работи се както в пример 12 с използване на неводен разтвор при 0,5 mol отпадъчни органични материали до 1 mol пропилен. Той съдържа следните компоненти в mol%: 5,3 n-пропанол, 3,3 изобутилформиат, 11,0 етиленгликол, 12,8 изобутанол, 1,5 етилов етер, 0,6 m-ксилол, 0,5 1-метил-1-циклохексан и следи от други компоненти, за които се предполага, че могат да влизат в реакцията с амоняк при катализатор от бисмутен молибденатен тип. Анализът на изтичащия от реактора поток показва, че тези съставки се превръщат в много случаи в ценни продукти, като напр. акрилонитрил, ацетонитрил или метакрилонитрил, със съответно намаляване на техните органични отпадъци. Дицианобезнени се откриват от m-ксилола, което показва, че това е приложимо при отбрани ароматични вещества при отпадъчни разтвори, като напр. нитрилово производно на олефинзаместен циклохексан.

В пример 14 е показана практическата страна на изобретението, при което метанолът се впръсква над височината на каталитичния слой.

Пример 14. Метанол при молно съотношение 0,4 към 1,0 за пропилен се въвежда в реактора над плътната фаза на катализатора (>100% от височината на слой на експандирания катализатор) в зоната на разреждането. Сравнителният анализ на продуктите и на изтичащия поток преди и след въвеждането на метанола показва намаление на амоняка с 15% в сравнение с изтичащия преди използването на метанола.

Примерите ясно показват голямо подобрене при приложението на метода съгласно изобретението. Всеки от тях показва значително намаление (най-малко с 15%) на количеството на преминаващия  $\text{NH}_3$ , с което се отстранява значителна част от  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , образувано без съществено влияние на добива на акрилонитрил. Тези примери илюстрират приложението на изобретението, без да го ограничават, и негови варианти могат да се използват съгласно посочените принципи.

#### Патентни претенции

1. Метод за значително намаление на преминаването на амоняка при производството на акрилонитрил, включващ въвеждането

на въглеродород, подбран от групата, състояща се от пропан и полиетилен, амоняк и съдържащ кислород газ в по-ниската част на реактор с кипящ слой, съдържащ амоксидационен катализатор на кипящия слой, който да влиза в реакцията в присъствието на посочения катализатор за получаването на акрилонитрил, характеризира се с това, че се въвежда в посока нагоре най-малко едно, способно да окислява вещество, което е в състояние да влезе в реакцията с амоняка в горната част на кипящия слой на реактора в точка, където окислението няма да оказва значително влияние върху реакцията между въглеродорода, амоняка и съдържащия кислород газ за получаването на акрилонитрил, но влиза в реакцията най-малко с част от нереагиращия амоняк, намиращ се в реактора, като се намали до голяма степен количеството на наличния амоняк, съдържащ се в изтичащия от реактора поток.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че избраният въглеродород е пропилен.

3. Метод съгласно претенция 2, характеризира се с това, че окислителят се състои главно от метанол.

4. Метод съгласно претенция 3, характеризира се с това, че метанолът се впръсква в горната част на реактора с кипящ слой на място, намиращо се най-малко на 85% от изчислената височина на експандирания течен каталитичен слой.

5. Метод съгласно претенция 4, характеризира се с това, че метанолът се впръсква в горната част на реактора с кипящ слой на място, намиращо се най-малко на 90% от изчислената височина на експандирания течен каталитичен слой.

6. Метод съгласно претенция 4, характеризира се с това, че метанолът се впръсква в реактора с кипящ слой през тръбна част, която поддържа температурата на метанола под температурата на овъгляването му, преди да постъпи в реактора.

7. Метод съгласно претенция 6, характеризира се с това, че вътрешността на тръбната част за метанола поддържа температура под температурата на овъгляване на метанола, като се осигурява покритие от термоизолация по външната повърхност на тръбната част.

8. Метод съгласно претенция 6, харак-

теризираш се с това, че се осигурява втора тръбна част около външната повърхност на термоизолацията, която създава допълнително защитно покритие на споменатата изолация.

9. Метод за намаляване на преминаването на амоняк при производството на акрилонитрил, състоящ се във въвеждането на избран въгледород от група, съставена от пропан и пропилен, на амоняк и съдържащ кислород газ в долната част на реактора с кипящ слой, съдържащ катализатор за амоксидация в кипящ слой, способен да работи в бедна на кислород среда, който при наличието на катализатора влиза в реакция за получаването на акрилонитрил, характеризираш се с това, че в горната част на реактора с кипящ слой се въвежда (1) поне едно окисляващо съединение, което може да реагира с амоняк и (2) допълнително съдържащ кислород газ в достатъчно количество, което да може да спомогне посоченото окисляващо съединение да влезе в реакция поне с част от амоняка в точка, при която окисляващото съединение и допълнителният кислород не оказват съществено влияние върху реакцията на пропилен, амоняка и съдържащия кислород газ за получаването на акрилонитрил и което влиза в реакция поне с част от нереагиращия амоняк в реактора за значително намаляване количеството на амоняка в изходящия от реактора поток.

10. Метод съгласно претенция 9, характеризираш се с това, че избраният въгледород е пропилен.

11. Метод съгласно претенция 10, характеризираш се с това, че съдържащото кислород съединение се впръсква в горната част на реактора с кипящ слой през тръбно съоръжение, което поддържа температурата на окисляващото съединение под температурата на неговото овъгляване, преди то да влезе в реактора.

12. Метод съгласно претенция 11, характеризираш се с това, че окисляващото съединение се впръсква в реактора с кипящ слой в посока нагоре.

13. Метод съгласно претенция 12, характеризираш се с това, че окисляващото съединение се състои основно от метанол.

14. Метод съгласно претенция 13, характеризираш се с това, че допълнителният кислород се прибавя към реакцията в кипящия слой между точката на впръскване на метанола и

точката на впръскване на въгледорода, амоняк и съдържащия кислород газ.

15. Метод съгласно претенция 14, характеризираш се с това, че съдържащият кислород газ се въвежда в реактора на разстояние между 203 и 355 mm от точката на въвеждане на метанола.

16. Метод съгласно претенция 14, характеризираш се с това, че съдържащият кислород газ се въвежда в реактора в посока надолу.

17. Метод съгласно претенция 16, характеризираш се с това, че съдържащият кислород газ се въвежда в реактора в точка, намираща се между 254 и 305 mm от мястото на впръскване на метанола.

18. Метод съгласно претенция 16, характеризираш се с това, че молното съотношение между съдържащия кислород газ и метанола варира от повече от 0 до 6.

19. Метод съгласно претенция 18, характеризираш се с това, че съдържащият кислород газ е въздух.

20. Метод за значително намаляване на преминаването на амоняк при производството на акрилонитрил, състоящ се от въвеждането на подбран въгледород от група, състояща се от пропан и пропилен, на амоняк и съдържащ кислород газ в долната част на реактор с кипящ слой, съдържащ амоксидационен катализатор за кипящ слой, за влизане в реакция в присъствието на катализатора за получаването на акрилонитрил, характеризираш се с това, че се въвежда поне едно окисляващо съединение, което може да влезе в реакция с амоняка под точката на овъгляването му в горната част на реактора с кипящ слой в точка, при която окисляващото съединение не оказва значително влияние върху реакцията на въгледорода, амоняка и съдържащия кислород газ за производството на акрилонитрил и влиза в реакция с поне част от нереагиращия амоняк, намиращ се в реактора, за значително намаление на количеството на амоняка, намиращ се в напускащата реакторна течност.

21. Метод съгласно претенция 20, характеризираш се с това, че избраният въгледород е пропилен.

22. Метод съгласно претенция 21, характеризираш се с това, че окисляващото съединение се състои основно от метанол.

23. Метод съгласно претенция 22, харак-

теризиращ се с това, че метанолът се впръсква в горната част на реактора с кипящ слой в точка, намираща се над поне 85% от изчислената височина на експандирания катализаторен кипящ слой.

24. Метод съгласно претенция 6, харак-

теризиращ се с това, че метанолът се впръсква в горната част на реактора с кипящ слой на място, намиращо се най-малко на 90% от изчислената височина на експандирания катализаторен кипящ слой.

5

---

Издание на Патентното ведомство на Република България  
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: А. Антонова

Редактор: А. Семерджиева

Пор. № 38910

Тираж: 40 ЗС