



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.03.1969 (P. 132099)

Pierwszeństwo: 05.03.1968 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 120,21

MKP C07c 121/30



Twórcy wynalazku: Philippe Reulet, Alain Pfister, Jaques Tellier, Jean Henry Blanc, Kirsten Borre Jorgensen, Hans Bohlbro

Uprawniony z patentu: Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Courbevoie (Francja)

Sposób utleniania olefin w obecności amoniaku do nitryli

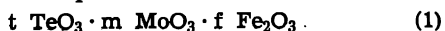
1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nitryli, zwłaszcza akrylonitrylu, w reakcji utleniania olefin w obecności amoniaku i w obecności odpowiedniego katalizatora.

Utlenianie olefin w obecności amoniaku, zwłaszcza zaś utlenianie propyleny, było przedmiotem licznych prac. Wśród stosowanych w reakcji katalizatorów, znajdują się i takie, których podstawę stanowią molibdenianofosforany różnych metali, takich jak tellur, bizmut, itd.

W opisie patentowym NRD nr 59 088 przedstawiono sposób wytwarzania nitryli w reakcji olefin z O_2 i NH_3 w obecności katalizatora zawierającego jeden lub więcej metali takich jak bizmut, molibden, żelazo, telur itd., przy czym te metale występują w postaci tlenków, soli lub innych związków.

Sposób według wynalazku polega na utlenianiu olefin w stanie gazowym do nitryli za pomocą tlenu w obecności amoniaku, w temperaturze 300—600°C w obecności katalizatora zawierającego MoO_3 , TeO_3 i Fe_2O_3 pod postacią polianionów, to jest pod postacią molibdenianotelluranu żelaza. Połączenie katalityczne stosowane w sposobie według wynalazku można przedstawić wzorem:



w którym m/t może się zmieniać od 0,1 do 10, korzystnie od 4 do 7, m/f od 1 do 10, korzystnie od 5 do 7.

Część aktywna katalizatora stanowi połączenie 10—0,1 moli TeO_3 i 0,1—1 mola, Fe_2O_3 na 1 mol

2

MoO_3 , pod postacią molibdenianotelluranu żelaza. Korzystnie stosuje się katalizator, w którym część aktywna składa się z 0,35 do 0,14 moli TeO_3 i 0,14—0,2 moli Fe_2O_3 na 1 mol MoO_3 .

5 Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku osadzony jest na znanym nośniku porowatym, takim jak na przykład kaolin, tlenek glinu, ziemia okrzemkowa, a zwłaszcza krzemionka utworzona z wodnego jej kaloidu. Stosunek wagowy nośnika do całkowitej masy katalitycznej wynosi zazwyczaj 25—75%, korzystnie 40—60%. Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku otrzymuje się przez wytworzenie molibdenianotelluranu żelaza i następne naniesienie go na nośnik, będący w stanie uwodnionym, to jest pod postacią koloidu wodnego. Korzystnie dodaje się do koloidalnej krzemionki zawierającej 5—10% SiO_2 , żądanej ilości molibdenianotelluranu żelaza; otrzymaną ciecz suszy się w temperaturze 120°C przez czas potrzebny do przekształcenia jej w porowate ciało stałe, co trwa przeważnie 24 godziny, po czym masę porowatą kalcynuje się w temperaturze 400—500°C przez 24 godziny; najlepiej kalcynacja zachodzi w temperaturze 450°C.

25 Szczególnie korzystnym nośnikiem dla omawianego katalizatora jest specjalny nośnik, utworzony z krzemionki zawierającej do 5% tlenku glinu, zwłaszcza 0,5 do 5% Al_2O_3 w stosunku do wagi kalcynowanego nośnika. Nośnik ten przygotowuje się przez dodanie wodorotlenku glinowego do koloidal-

nej krzemionki, najlepiej przez hydrolizę mieszaniny krzemianu sodu i glinianu sodu. Zastosowanie tak otrzymanego katalizatora prowadzi do znacznie większej wydajności akrylonitrylu na jednostkę objętości katalizatora i na godzinę. Nawet jeżeli absolutne wielkości konwersji i wydajności są nieco słabsze niż przy zastosowaniu nośnika z samej krzemionki, to jednak z przemysłowego punktu widzenia, zwiększenie produkcji godzinowej stanowi poważną zaletę tej metody. W ten sposób, przy użyciu omówionego katalizatora specjalnego, można osiągnąć szybkość przemiany rzędu 40% na 1 sekundę, przy użyciu zaś samej krzemionki szybkość ta wynosi 46 do 86% w ciągu 6 sekund;

Reakcję utleniania olefiny w obecności amoniaku przeprowadza się przeważnie w warunkach znanych dla tej reakcji, pozwalających na dość swobodny wybór zawartości olefiny, tlenu i amoniaku w mieszaninie przepływającej nad katalizatorem. Ilość olefiny korzystnie wynosi 1–15% objętościowych, amoniaku 1–15% objętościowych, tlenu 2–14% objętościowych, podczas gdy resztę stanowi jeden lub kilka gazów obojętnych. Tlen cząsteczkowy można stosować w postaci czystej lub jako tlen rozcieńczony gazem obojętnym takim jak azot czy para wodna razem bądź osobno. Można też z powodzeniem stosować powietrze, mieszaninę powietrza i tlenu lub mieszaninę powietrza i obojętnego gazu rozcieńczającego.

Ograniczenie ilości tlenu do wartości nie przekraczającej 15% objętościowych mieszaniny gazowej ma ważne znaczenie dla bezpieczeństwa pracy tj. dla uniknięcia wybuchów. Z tych samych względów zawartość 5 do 25% pary wodnej w tej mieszaninie jest szczególnie pożądana.

Tak jak w podobnych procesach, reakcję tlenu i amoniaku z olefiną prowadzi się w temperaturze 300–600°C, korzystnie od 380–450°C. Czas zetknięcia z katalizatorem może być zmieniany w szerokich granicach w zależności od zastosowanej temperatury i wynosi 0,15–15 sekund.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I i II. Wytwarzanie akrylonitrylu prowadzi się w rurze o średnicy 12 mm, zawierającej ładunek 10 ml masy katalitycznej utrzymanej w temperaturze 400°C. Przez rurę przepuszcza się mieszaninę propylenu, amoniaku, tlenu i pary wodnej, w której stosunek objętościowy O_2/C_3H_6 wynosi 1,5, a $C_3H_6/NH_3 = 1$, ciśnienie cząstkowe pary wodnej wynosi 0,125 atmosfery.

Przy końcu rury z katalizatorem ustala się ilość utworzonego akrylonitrylu, akroleiny i acetonitrylu; uchodzące gazy zawierają również tlenek węgla oraz gaz węglowy. Dla otrzymania masy katalitycznej miesza się wodny roztwór molibdenianotelluranu żelaza z wodnym koloidem krzemionki. Następnie suszy się mieszaninę w temperaturze 120°C w ciągu 24 godzin i kalcynuje w temperaturze 450°C w ciągu 24 godzin. Po oddzieleniu wody z roztworów, mieszanina służąca do przygotowania katalizatora zawiera 50% wagowych soli heteropoli kwasu $Fe_2(TeMo_6O_{24})$ i 50% SiO_2 , jako nośnik.

Wyniki zebrano w następującej tabeli

Przykład nr	I	II
Czas zetknięcia w sekundach	3	6
Konwersja propylenu w %	42	52
Selektywność w %:		
Akrylonitryl	79	84
Akroleina	4	4
Acetonitryl	3	0

Przykłady III i IV. Wytwarzanie akrylonitrylu prowadzi się jak w poprzednich przykładach, przy zastosowaniu czasu zetknięcia 3 i 6 sekund.

Katalizator będący molibdenianotelluranem żelaza przygotowuje się jak w przykładach I i II, ale z dodatkiem kwasu tellurowego. Stosunki wagowe składników, bez uwzględnienia wody z roztworów, wynoszą:

Substancja aktywna:

25% molibdenianotelluranu żelaza

$Fe_2(TeMo_6O_{24})$ i

25% kwasu ortotellurowego (H_6TeO_6)

Nośnik:

50% SiO_2

Substancja aktywna zawiera więc, na 1 mol MoO_3 , 1,03 mola TeO_3 i 0,186 mola Fe_2O_3 , co odpowiada stosunkowi m/t = 0,97 i m/f = 6 w wyżej podanym wzorze (1).

Otrzymywane wyniki zestawiono w następującej tablicy:

Przykład nr	III	IV
Czas zetknięcia w sekundach	3	6
Konwersja propylenu w %	28,5	46
Selektywność w %:		
Akrylonitryl	69	81
Akroleina	6	5
Acetonitryl	4	2,5

Przykłady V i VI. Przykłady te pokazują jak przez zmianę warunków technologicznych można zwiększyć konwersję i selektywność dla katalizatora z przykładów I i II.

Gazowa mieszanina reakcyjna, która przepływa nad katalizatorem ma następujący skład wyrażony w % objętościowych:

C_3H_6 6
 NH_3 6
 O_2 12
 H_2O 12,5
 N_2 63,5

W następującej tablicy podano wyniki prób przeprowadzonych z molibdenianotelluranem żelaza jako katalizatorem, który przygotowano zgodnie z przykładami I i II.

Temperatura wynosi tu 400°C, a czasy zetknięcia z katalizatorem 6 i 8 sekund.

Przykład nr	V	VI
Czasy zetknięcia w sekundach	6	8
Konwersja propylenu w %	71	77
Selektywność w %:		
Akrylonitryl	86	86
Acetonitryl	4	3,5
Wydajność liczona na akrylonitryl w %	61	66

Przykład VII. Reakcję przeprowadza się w rurze o średnicy 20 mm zawierającej 160 ml katalizatora w temperaturze 415°C. Nad tym katalizatorem przepuszcza się mieszaninę propylenu, amoniaku, tlenu i pary wodnej, w której stosunek objętościowy $O_2/C_3H_6 = 2$, a $NH_3/C_3H_6 = 1$.

Ciśnienie cząstkowe propylenu w mieszaninie wynosi 0,06 atmosfery a pary wodnej 0,10 atmosfery. Czas zetknięcia wynosi 6 sekund. Po 500 godzi-

w 120°, przez 24 godziny, następnie kalcynuje w 450° przez 24 godziny.

Przykłady IX—XIV. Reakcję prowadzi się przy zastosowaniu katalizatora, który zawierał tlenki molibdenu, żelaza i telluru, ze zmiennymi ilościami telluru.

Przykład IX	— 6 $MoO_3 \cdot Fe_2O_3$ · (brak telluru)
X	— 6 $MoO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 0,8 TeO_3$
XI	— 6 $MoO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 1 TeO_3$
XII	— 6 $MoO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 1,15 TeO_3$
XIII	— 6 $MoO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 1 TeO_3$
XIV	— 6 $MoO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 2 TeO_3$

Sposób przygotowywania katalizatora był analogiczny do podanego w przykładzie VIII.

Warunki doświadczalne przy próbach tych katalizatorów były takie same jak w przykładzie VIII wyniki otrzymane po 150 godzinach pracy zesta-

Przykład nr	% Te w katalizatorze	Konwersja propylenu w %	Selektywność w % akrylonitrylu	Wydajność liczona na akrylonitryl	Wydajność liczona na akroleinę + akrylonitryl
IX	0	58	30	17,5	17,5
X	4,3	76,5	82	63	63
XI	5,3	78	88,5	69	70
XII	5,95	86	80,5	69	72
XIII	5,95	86	82	70,5	72
XIV	9,3	79,5	75,5	60	63

nach ciągłej pracy otrzymuje się konwersję propylenu równą 81,5% i następujące selektywności: akrylonitryl 88%, acetonitryl 0,5%, akroleina 1%, przy czym resztę stanowi tlenek węgla. Odpowiada to wydajności na akrylonitryl równej 71,5%. Katalizator przygotowano jak w przykładach I i II ale nadano mu kształt cylindrycznych pastylek 4×4 mm.

Wyniki są tu lepsze niż w przykładach I i II, a zatem okazuje się, że korzystniej jest nadawać katalizatorowi kształt pastylek.

Przykład VIII. Reakcję przeprowadza się w rurze o średnicy 12 mm zawierającej 10 ml katalizatora w temperaturze 412°C. Warunki są zbliżone do zastosowanych w przykładzie VII, gazy wchodzące do reakcji: $O_2/C_3H_6 = 2$; $NH_3/C_3H_6 = 1$. Ciśnienie cząstkowe propylenu w mieszaninie wynosi 0,06 atmosfery, a pary wodnej 0,125 atmosfery. Czas zetknięcia wynosi 6 sekund. Po 150 godzinach pracy ciągłej otrzymuje się: konwersję propylenu 88% przy selektywności w kierunku akrylonitrylu 78,5%, co odpowiada wydajności na akrylonitryl równej 69%.

Katalizator ma ten sam wzór sumaryczny co w przykładach I i II, ale przygotowano go z tlenków telluru i molibdenu, a nie z molibdenianotelluranu. Do koloidalnej krzemionki „Ludox” dodaje się żądaną ilość tlenków molibdenu i telluru oraz tlenku bądź azotanu żelaza. Otrzymany roztwór suszy się

wiono w następującej tablicy. W wynikach można prześledzić wpływ zawartości telluru w masie katalizatora.

Przykłady XV—XVIII. Reakcję prowadzi się w temperaturze 412°C, stosując mieszaninę gazową zawierającą 5% objętościowych propylenu, 5% NH_3 , 10% tlenu, 12,5% pary wodnej i 67,5% azotu. Czas zetknięcia mieszaniny gazowej z katalizatorem wynosi 1 sekundę.

Otrzymane wyniki zestawiono poniżej, porównując je z wynikami z przykładu XV, który wykonano tak jak inne z tą różnicą, że koloidalna krzemionka nie zawierała tlenku glinu.

Przykład nr	% Al_2O_3	Konwersja propylenu w %	Wydajność liczona na akrylonitryl w %
XV	0	21,5	18
XVI	1	39	31
XVII	3	39	32
XVIII	5	42	32,5

Widać stąd, że obecność 1 do 5% tlenku glinu w krzemionce stanowiącej nośnik katalizatora, prowadzi do dwukrotnie większej konwersji w ciągu 1 sekundy, w porównaniu do konwersji jaką daje ten sam katalizator na nośniku z samej krzemionki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania olefin w stanie gazowym do nitryli, tlenem w obecności amoniaku, przez przepuszczenie mieszaniny gazowej w temperaturze 300—600°C, nad katalizatorem zawierającym tlenek molibdenu, tlenek teluru i tlenek żelaza, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności katalizatora, w którym część aktywną stanowiącą 75—25% wagowych katalizatora stanowi połączenie 10—0,1 moli TeO_3 i 0,1—1 mola Fe_2O_3 na 1 mol MoO_3 , pod postacią molibdenianotelluranu żelaza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym część aktywna składa się z 0,35 do 0,14 moli TeO_3 i 0,14 do 0,2 moli Fe_2O_3 na 1 mol MoO_3 .

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się z mieszaniną gazową zawierającą 1—15% objętościowych olefiny, 1—15% amoniaku, 2—14% tlenu przy czym pozostałą część stanowią gazy obojętne, w szczególności azot i/lub para wodna.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że w przypadku utleniania propylenu, reakcję prowadzi się w temperaturze 380—450°C, przy czasie zetknięcia gazu z katalizatorem 0,15—15 sekund.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator otrzymany przez zmieszanie roztworu molibdenianotelluranu żelaza z koloidalną krzemionką i późniejsze suszenie tej mieszaniny oraz kalcynację.