

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55830

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 11

Zgłoszono: 08.VIII.1966 (P 115 998)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 c 121/32

Opublikowano: 10.VIII.1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Janusz Bereś, mgr Jan Perkowski, prof.
dr Józef Obłój, mgr Alicja Szostak, dr inż.
Jerzy Wasilewski

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Katalizator do otrzymywania akrylonitrylu i metakrylonitrylu

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do otrzymywania akrylonitrylu i metakrylonitrylu przez utlenianie olefin C_3-C_4 w obecności amoniaku, w fazie gazowej i w podwyższonej temperaturze, zapewniający przebieg reakcji z wysoką wydajnością.

Znane są sposoby wytwarzania nienasyconych nityrli przez reakcję alkenów z amoniakiem i tlenem wobec katalizatorów najczęściej typu soli heteropolikwasów, na przykład kwasu fosfomolibdenowego lub fosforowolframowego, kwasu ceromolibdenowego lub cerowolframowego, a także tak zwanych stałych kwasów fosforowych uaktywnionych związkami miedzi, bizmutu, lub innych pierwiastków metalicznych względnie solami kwasów molibdenowego i wolframowego. Jako przykład tego rodzaju katalizatorów można podać katalizator o empirycznym wzorze $Bi_4PMo_{12}O_{52}$, układy tlenków cyny i antymonu, forforan boru aktywowany związkami miedzi, ceru, bizmutu, uranu.

Wymienione katalizatory stosuje się same lub na nośnikach, którymi najczęściej są krzemionka, nieaktywne formy tlenku glinu, węgiel krzemu lub pumeks. Katalizatory te stosuje się w złożu stacjonarnym lub ruchomym. Proces syntezy nienasyconych nityrli, a zwłaszcza akrylonitrylu, wobec wymienionych katalizatorów przeprowadza się w fazie gazowej, w temperaturach 250–700°C, najkorzystniej 400–550°C i pod ciśnieniem zbliżo-

2

nym do atmosferycznego lub nieco podwyższonym.

Proporcje molowe reagentów mogą się przy tym zmieniać w dość szerokich granicach, a mianowicie stosunek molowy tlenu (stosowanego jako 5 czynnik utleniający) do propylenu może wynosić 0,3–10:1, najkorzystniej 1,5–5:1, stosunek molowy amoniaku do alkenu 0,05–5:1, najkorzystniej 1:1, a pary wodnej do alkenu 1–20:1, najlepiej jednak 1–6:1.

Pozorny czas kontaktowania mieszaniny reagentów z katalizatorem nie jest ściśle określony i może być zmieniany w zależności od rodzaju alkeny i pozostałych parametrów procesu w szerokim 15 zakresie 0,1–50 sekund, jednak najczęściej stosuje się czasy kontaktu 0,5–15 sekund.

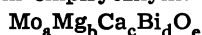
Omawiane katalizatory stosowane do syntezy nienasyconych nityrli nie są jednak całkowicie 20 zadawalające. Ich wadami są stosunkowo niska selektywność procesu, a także niezbyt duże wydajności katalizatora i procesu względem nienasyconych nityrli, tworzenie się dużych ilości acetonitrylu i cyjanowodoru jako produktów ubocznych oraz znacznych ilości tlenków węgla w 25 wyników procesów spalania.

Na przykład wydajność akrylonitrylu z zastosowaniem dotychczas znanych katalizatorów wynosi 30 w przeliczeniu na doprowadzony propylen najwyższej 53%, co świadczy, że przereagowanie propylenu i selektywność procesu wahają się w grani-

cach około 72%, a wydajność katalizatora wynosi około 20 g akrylonitrylu z 1 litra na godzinę. Jednocześnie tworzą się znaczne ilości acetonitrylu i cyjanowodoru wynoszące po 10–20% w stosunku do masy otrzymanego akrylonitrylu. Powoduje to znaczne trudności z utylizacją tych kłopotliwych substancji ze względu na ich toksyczność. Stosowane katalizatory wykazują też inne wady, do których zaliczają się trudności w ich formowaniu oraz mała wytrzymałość mechaniczna to znaczy duża ścieralność i nieznaczna odporność na ściskanie.

Wady te w znacznym stopniu zostały usunięte dzięki wytworzeniu nowego złożonego katalizatora tlenkowego. Pozwala on na osiągnięcie wysokiej wydajności nienasyconych nitryli, odznacza się dobrą stabilnością i wysoką wytrzymałością mechaniczną i daje się łatwo formować.

Katalizator według wynalazku wykazuje skład określony wzorem empirycznym:



w którym

a wynosi 9–15

b + c " 0,1–12

d wynosi 1–16

e wynosi 28,6–105

przy czym zawiera on dodatkowo aktywatory w postaci tlenków manganu i tytanu w ilościach po 0,05–0,60% wagowych. Katalizatory tego typu można stosować same lub w mieszaninie z odpowiednimi nośnikami, na przykład krzemionką, nieaktywnymi formami tlenku glinu, węglikiem krzemu i innymi katalitycznie obojętnymi materiałami.

Stwierdzono, że w obecności wyżej określonego katalizatora według wynalazku otrzymuje się akrylonitryl z wydajnością procesu rzędu 65% w przeliczeniu na propylen, a wydajność katalizatora dochodzi do 100 gramów akrylonitrylu na godzinę z 1 litra kontaktu. Ponadto w obecności katalizatora tworzy się znikoma ilość acetonitrylu, stanowiącego główny produkt uboczny w przypadku zastosowania znanych kontaktów i powodującego duże trudności przy rozdziale i oczyszczaniu akrylonitrylu.

Katalizator według wynalazku można stosować w złożu ruchomym jak i stacjonarnym, ponieważ daje się on formować w pastylki o wytrzymałości mechanicznej na ściskanie dochodzącej do 600 kg/cm².

Katalizator według wynalazku sporządza się w zwykły przyjęty sposób przez rozpuszczenie lub zawieszenie tlenków lub soli metali wchodzących w skład katalizatora, korzystnie w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego o pH ≤ 2, następnie odparowanie i wysuszenie w temperaturze około 105°C oraz kolejne wstępne prażenie w temperaturze do 300°C.

Tak przygotowany katalizator formuje się i aktywuje przez prażenie w atmosferze powietrza w temperaturze 400–600°C.

Przykład. Do 700 ml 3% roztworu kwasu azotowego o pH około 0,3 wprowadza się następujące związki (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O—121,3 g TiO₂—0,45 g, Mn(NO₃)₂·6H₂O—1,76 g, Bi(NO₃)₃·5H₂O—250 g, Mg(NO₃)₂·6H₂O—190 g, Ca(NO₃)₂·4H₂O—8,8 g, oraz

96,5 g nieaktywnego tlenku glinu (α-Al₂O₃) jako nośnika. Otrzymaną zawiesinę miesza się energicznie w ciągu 1 godziny, a następnie nie przerywając mieszania, podgrzewa przez odparowanie do półstałej konsystencji i suszy w temperaturze 105°C. Wysuszoną masę praży się w temperaturze 200–300°C w celu rozłożenia związków azotowych. Po wyprażeniu katalizator rozdrabnia się, dodaje 0,5% wagowych grafitu i pastylkuje mechanicznie. Pastylki katalizatora (Ø 5 mm) praży się następnie w temperaturze 540°C w ciągu 15–20 godzin w atmosferze powietrza. Wytrzymałość na ściskanie przygotowanego w ten sposób katalizatora wynosi średnio 442 kg/cm².

212 g (125 ml) przygotowanego katalizatora umieszcza się w reaktorze rurowym, w którym prowadzi się proces współutleniania propylenu i amoniaku w temperaturze 490°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, przepuszczając przez katalizator w ciągu 1 godziny 101,3 l gazu syntezowego o składzie molowym C₃H₆:NH₃:O₂:N₂:H₂O = 1,0:1,0:1,9:7,2:6,3.

Otrzymuje się 8,79 g akrylonitrylu, 0,05 g acetonitrylu, 1,02 g cyjanowodoru, 1,85 g dwutlenku węgla i 0,82 g tlenku węgla.

Stopień przereagowania propylenu wynosi 86,5%, a selektywność utleniania 80,2%. Wydajności molowe akrylonitrylu, acetonitrylu, dwutlenku węgla i tlenku węgla wynoszą odpowiednio 69,4%, 0,5%, 15,8%, 17,6%, 12,2%. Wydajność katalizatora wynosi 70,3 g akrylonitrylu na 1 litr katalizatora na godzinę.

W celu upewnienia się, że acetonitryl występuje w produktach reakcji tylko w nieznacznych ilościach, postanowiono zwiększyć dokładność doświadczeń na drodze wykroplenia produktów syntezy przez wymrożenie i zanalizowanie tak otrzymanego stężonego kondensatu. Analiza chromatograficzna wykazała w nim zawartość 84,3% wagowych akrylonitrylu, około 0,3% wagowych acetonitrylu oraz aldehyd octowy i propionowy a także i akroleinę w ilościach poniżej 0,01% wagowych. Metodą miareczkową oznaczono cyjanowodor w ilości 8,3% wagowych. Zamknięcie bilansu analizy do 100% stanowiła woda zawarta w analizowanej próbce.

Ten sam katalizator w ilości 209 g (125 ml) zastosowany w procesie syntezy akrylonitrylu na drodze utleniania izobutyleny w obecności amoniaku pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 460°C, przy przepuszczaniu przez katalizator w ciągu 1 godziny 87 l gazu syntezowego o składzie molowym: izo-C₄H₈:NH₃:O₂:N₂:H₂O = 1:1:4,4:16,6:6 pozwala na otrzymanie metakrylonitrylu z wydajnością 28,3 g na 1 litr kontaktu na godzinę przy niemal całkowitym przereagowaniu izobutyleny. Obliczona stąd wydajność molowa metakrylonitrylu wynosi 42,6%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do otrzymywania akrylonitrylu i metakrylonitrylu na drodze utleniania propylenu lub izobutyleny **znamienny tym**, że zawiera układ tlenków metali odpowiadający wzorowi Mo_aMg_bCa_cBi_dO_e, w którym a wynosi 9–15, b + c = 0,1–12, d = 1–16, e = 28,6–105, akty-

wowany tlenkami manganu i tytanu w ilości po 0,05—0,60% wagowych, ewentualnie z dodatkiem nośnika.

2. Katalizator według zastrz. 1 **znamienny tym, że** jako nośnik zawiera krzemionkę, nieaktywowany tlenek glinu lub węgiel krzemu.