



COAc 121/16

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43062

Kl. 12 o, 21

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania propionitrylu

Patent trwa od dnia 27 stycznia 1959 r.

Znane jest wytwarzanie propionitrylu przez katalityczne uwodornienie nitrilu kwasu akrylowego pod zwykłym albo podwyższonym ciśnieniem w fazie ciekłej albo gazowej. Jako katalizatory dla tej reakcji stosuje się miedź metaliczną i nikiel Raney'a. Wprawdzie za pomocą tych katalizatorów można otrzymać propionitryl, jednak przy ciągłym sposobie prowadzenia procesu w fazie gazowej obserwuje się stosunkowo szybki spadek działania katalitycznego tych, dotychczas znanych z literatury jako jedynych katalizatorów miedziowych i niklowych. Fakt ten jest niekorzystny dla technicznego przeprowadzania reakcji uwodorniania, ponieważ przez to konieczne jest bardziej częste, kłopotliwe i kosztowne wymywanie i wkładanie masy katalizatora i związane z tym przerywanie procesu pracy.

Stwierdzono obecnie, że wady te można usunąć, jeżeli jako katalizatory do uwodorniania nitrilu kwasu akrylowego do propionitrylu zastosuje się produkty, które jako czynne składniki zawierają siarczki metali 6 i 8 grupy układu okresowego pierwiastków. Korzystnie prowadzi się proces w sposób ciągły,

przeprowadzając pary nitrilu kwasu akrylowego zmieszane z dużym nadmiarem wodoru przez katalizatory wymienionego rodzaju w postaci kawałków, pod zwiększonym ciśnieniem np. 50 i więcej atmosfer w temperaturach 130 – 200°C, korzystnie w temperaturze 150 – 160°C.

Jako tego rodzaju katalizatory można zastosować np. związki jak WS_2 i MoS_2 same albo połączenia jak np. $2NiS \cdot WS_2$, $NiS \cdot MoS_2$ i $CoS \cdot MoS_2$. Katalizatory o tym składzie otrzymuje się stosunkowo łatwo, np. przez przepuszczanie siarkowodoru przez wolframian niklu, molibdenian kobaltu itd. Ponieważ przy tym sposobie wytwarzania H_2S zostaje najczęściej pobrany w nadmiarze, zaleca się poddawanie katalizatorów przed ich zastosowaniem obróbce za pomocą strumienia wodoru pod zwykłym albo zwiększonym ciśnieniem w temperaturach 400 – 500°C tak długo, aż w uchodzącym wodorze nie znajduje się siarkowodoru w ilościach znaczniejszych.

Ponieważ nitril kwasu akrylowego zastosowany jako materiał wyjściowy zdolny jest do polimeryzacji i przy jego wprowadzeniu

następuje zatykanie się aparatury często już we wstępnej strefie ogrzewania, celowe jest dodawanie do nitrilu kwasu akrylowego niewielkiej ilości stabilizatora np. hydrochinonu. Następnie korzystne jest prowadzenie procesu w obecności środków rozcieńczających, które w warunkach reakcji nie zmieniają się, np. w obecności nasyconych alifatycznych albo cykloalifatycznych węglowodorów albo alkoholi, jak np. n-butanolu, izo-butanolu, iso-propanolu itp. Obecność tego rodzaju związków ułatwia z jednej strony odprowadzenie znacznej ilości ciepła reakcji, a z drugiej strony przyczynia się także do stabilizacji nitrilu kwasu akrylowego, to znaczy do zahamowania reakcji polimerizacji tego nitrilu. W ten sposób udaje się w opisanych warunkach i przy zastosowaniu wymienianych katalizatorów utrzymać reakcję uwodornienia nitrilu kwasu akrylowego do propionitrylu przez bardzo długi okres czasu bez zmniejszenia się aktywności katalizatora. Obserwowane przy stosowaniu metalicznych katalizatorów początkowe tworzenie się amin, wywołane przez dalsze uwodornianie grupy nitylowej, nie występuje przy stosowaniu opisanych katalizatorów siarczkowych.

Do uwodornienia nie trzeba koniecznie stosować dokładnie oczyszczonego wodoru, lecz można stosować również wodór techniczny, który oprócz gazów obojętnych zawiera jeszcze nieznaczne ilości substancji, oznaczających się tym, że stanowią trwały kontakt, jak np. CO albo H_2S .

Nitril kwasu akrylowego można stosować w postaci produktu technicznego otrzymywanego zarówno z cyjanohydryny etylenowej przez odwodnienie jak też z acetylenu przez pogłazczenie kwasu cyjanowodorowego. Małe ilości dwuwynylaoacetylenu zawarte w tym ostatnim, powstające często przy wytwarzaniu, nie wpływają ujemnie na uwodornianie nitrilu kwasu akrylowego do propionitrylu.

Oczyszczenie wytworzonego propionitrylu z produktów uwodornienia przeprowadza się koniecznie przez rektyfikację, szczególnie w tych przypadkach, kiedy stosuje się środki rozcieńczające, jak np. n-butanol. Otrzymany propionitryl można stosować do wytwarzania herbicydów, produktów farmaceutycznych itd.

Przykład I. Pionową rurę wysokociśnieniową ze stali chromowej napełnia się kawałkami katalizatora o składzie $2NiS \cdot WS_2$. Następnie przez katalizator przepuszcza się wodór w temperaturze $450^\circ C$ i przy ciśnieniu 200 at-

mosfer tak długo, aż w gazie odlotowym nie będzie większych ilości siarkowodoru. Po obniżeniu temperatury w przestrzeni katalitycznej do $150^\circ C$ wtłacza się do aparatury pod ciśnieniem 200 atmosfer na godzinę na 1 część objętościową katalizatora 0,44 części objętościowych mieszaniny składającej się z 45% objętościowych nitrilu kwasu akrylowego i 55% objętościowych n-butanolu, który zawiera 0,2% hydrochinonu jako stabilizatora. Równocześnie na 1 część objętościową katalizatora wprowadza się 3750 części objętościowych wodoru (mierzony bez ciśnienia), tak że w warunkach reakcji wszystkie składniki są w postaci gazu. Gazy reakcyjne chłodzi się do temperatury $20^\circ C$, przy czym wytworzony propionitryl wydziela się razem z n-butanolem w postaci ciekłej. Po odprężeniu ciekłego produktu do ciśnienia atmosferycznego można łatwo oddzielić propionitryl (Kp 97°) od n-butanolu (Kp 117°) na drodze destylacji rektyfikującej. Wydajność propionitrylu jest praktycznie ilościowa. N-butanol można zastosować z powrotem jako rozpuszczalnik dla nitrilu kwasu akrylowego. Nadmiar wodoru zwraca się z powrotem do procesu za pomocą pompy obieguowej. Po okresie pracy 160 dni nie obserwuje się spadku czynności katalizatora.

Przykład II. W warunkach reakcyjnych opisanych w przykładzie I uwodornia się w sposób ciągły mieszaninę składającą się z 65% objętościowych nitrilu kwasu akrylowego i 35% objętościowych n-butanolu (z 0,2% hydrochinonu jako stabilizatora). Wydajność propionitrylu jest również prawie ilościowa. Po 120 dniach reakcji nie obserwuje się żadnego spadku aktywności katalizatora.

Przykład III. Nienasycenony nitril kwasu akrylowego stabilizowany 0,2% hydrochinonu uwodornia się w sposób ciągły w opisanym urządzeniu wysokociśnieniowym w takich samych warunkach temperatury i ciśnienia, jak podano w przykładach I i II, przy czym przez przetrzymanie reakcyjną przepuszcza się na godzinę na 1 część objętościową katalizatora 0,37 części objętościowych nitrilu kwasu akrylowego (mierzone w stanie ciekłym) i 3750 części objętościowych wodoru (mierzonego nie pod ciśnieniem). Otrzymuje się propionitryl z wydajnością 90% teorii. Po 50 dniach pracy nie obserwuje się jeszcze spadku aktywności katalizatora.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania propionitrylu przez katalityczne uwodornianie nitrylu kwasu akrylowego pod ciśnieniem, znamienny tym, że jako katalizatory stosuje się produkty, które jako składniki czynne zawierają siarczki me-

tali 6 i 8 grupy układu okresowego pierwiastków.

**VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“**

**Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy**

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej