



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **205 159 B1**

4(51) **C 07 C 121/32**
C 07 C 120/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C / 240 011 3

(22) 20.05.82

(45) 09.07.86

(44) 21.12.83

(71) VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt, 1330 Schwedt (Oder), DD

(72) Schütze, Winfried, Dr. Dipl.-Chem., DD; Kleinschmidt, Günter, Dr. Dipl.-Chem., DD; Bordes, Ernst, Dr. Dipl.-Chem., DD; Zigahn, Harry, Dipl.-Ing., DD; Knaack, Karl-Ernst, Dipl.-Ing., DD; Grunow, Joachim, Dipl.-Math., DD; Marschner, Rolf, Dipl.-Ing., DD; Mai, Hans-Georg, Dipl.-Ing., DD; Brokof, Volker, DD; Höpfner, Rolf, DD; Heibisch, Heinz, Dipl.-Chem., DD; Schaller, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD; 3 Erfinder werden auf Antrag nicht genannt

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Acrylnitril

ISSN 0433-6461

Seiten

Erfindungsanspruch

- 1 Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril durch Ammoxidation von Propen an einem Metalloxidkatalysator in einer Wirbelschichtanlage, die als Einbauten Luftverteiler, Rohstoffverteiler und einen oder mehrere Zyclone enthält, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Kompensation des betriebsbedingten Katalysatorverlustes ein Katalysator verwendet wird, der neben einem sehr geringen Kornanteil $< 20 \mu\text{m}$ einen Anteil von 30 bis 80 Ma -% der Korngröße zwischen 20 und $40 \mu\text{m}$ enthält, wobei zur Festlegung der anwendbaren unteren Korngröße g und der oberen Korngröße G dieses Katalysatoranteils die Beziehung

$$g = \frac{80}{K} (u + 0,15)^2 \text{ und } G = g + 20$$

mit K in der Bedeutung als Korndichte des Katalysators in g/cm^3 und u in der Bedeutung als Gasgeschwindigkeit im Reaktor bei Reaktionsbedingungen in m/s gilt

- 2 Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1, bestehend aus einem Wirbelschichtreaktor mit Luftverteiler, Rohstoffverteiler und Zyclonen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die unteren Auslauföffnungen 10 der Zyclonfallrohre 4 zwischen Ebene 6-7 und 8-9 und damit im Bereich zwischen den Unterkanten der Luftverteilerdusen und den Oberkanten der Luftverteilerrohre liegen, daß der horizontale Durchmesser d von Luft- und Rohstoffverteiler 85 bis 97% des horizontalen inneren Reaktordurchmessers D entspricht, daß die Austrittsebene 14 der Ausblasöffnungen 13 der peripheren Dusen 12 des Luft- und Rohstoffvertellers mit der Horizontalen einen Winkel α von 10 bis 50° einschließen, daß die senkrechten Projektionen 15 der Mittelsenkrechten dieser Ausblasöffnungen in das Reaktorinnere zeigen und mit der horizontalen Verbindungslinie 16 zwischen Ausblasöffnung 12 und Reaktormitte einen Winkel β zwischen 0 und 80° einschließen

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft das Verfahren und die Vorrichtung zur Herstellung von Acrylnitril durch Ammoxidation von Propen mittels Metalloxid-Wirbelschichtkatalysatoren sie betrifft insbesondere die Senkung des Katalysatorverbrauches durch Verlängerung der Katalysatorlaufzeit und die Erhöhung der durchschnittlichen Ausbeute an Zielprodukt für die gesamte Katalysatorlaufzeit

Die Erfindung eignet sich auch für die analoge Rationalisierung anderer Wirbelschicht-Ammoxidations- oder Partialoxidationsprozesse

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Acrylnitril wird vorwiegend katalytisch aus Propen, Ammoniak und Luft in Wirbelschichtreaktoren erzeugt. Diese Reaktoren enthalten im unteren Teil einen Luft- und Rohstoffverteiler, darüber Wärmetauscher und einen oder mehrere Zyclone zur Abtrennung von Katalysator aus dem gasförmigen Strom der Reaktionsprodukte, wahlweise auch noch weitere Einbauten. Bei der Synthese von Acrylnitril nach diesem Verfahren zeigen hochaktive Katalysatoren mit zunehmender Betriebszeit abnehmende Nitrilausbeute sowie sinkende Selektivität und fallende Aktivität der Olefinumwandlung. Eine Ursache dafür ist zum Beispiel die von Laufzeit und Gasdurchsatz durch den Reaktor abhängige, unerwünschte Veränderung der Korngrößenverteilung des Katalysators, verbunden mit Verschlechterung der Wirbelbett-Eigenschaften als Folge des Austrages feinkorniger Katalysatoranteile aus dem Reaktor. Das bisher übliche Nachfüllen von Portionen des handelsüblichen frischen Katalysators mit etwa optimaler Korngrößenverteilung oder das Zugeben von feingemahlenem Katalysator ist nicht geeignet, die ursprüngliche und erforderliche günstige Korngrößenverteilung in der gesamten Reaktorfüllung wiederherzustellen.

Demzufolge mußte bisher bei Erreichen eines ökonomisch nicht mehr vertretbaren unteren Niveaus der Nitrilausbeute die gesamte Katalysatorfüllung des Wirbelschichtreaktors gegen eine neue Füllung ausgetauscht werden, obwohl der Katalysator sehr teuer ist und sich zum Beispiel die chemische Analyse der auszuwechselnden Füllung kaum von der neuen Füllung unterscheidet. Dabei ist schon das Betreiben des Wirbelschichtreaktors bis zum Erreichen des genannten unteren Niveaus mit ökonomischen Verlusten verbunden.

Hinzu kommt, daß bisher unmittelbar nach jeder Katalysator- Neu- oder -Nachfüllung ein vorübergehender erheblicher Anstieg des Katalysator-Austrages auftrat, der ebenfalls zu ökonomischen Verlusten führte. Daneben gibt es noch weitere, von den Betriebsbedingungen und der Laufzeit der Katalysatorcharge abhängige Ursachen für das Absinken der Nitrilausbeute. Dazu gehört die Veränderung des Redox- und Phasenzustandes sowie der Metallverteilung an der Katalysatoroberfläche. Auch davon wird die Wirtschaftlichkeit der großtechnischen Nitrilsynthese erheblich beeinträchtigt. Deshalb wurden bereits eine Reihe von Verfahren zur Regeneration der ursprünglichen katalytischen Aktivität von gebrauchten Katalysatoren vorgeschlagen. So zum Beispiel die Zugabe molybdanoxidhaltigen Materials gemäß USP 3882159 oder die Behandlung mit Lösungen von Metallsalzen oder Basen gemäß DD-WP 137889.

Weitere solche Erfindungen betreffen das Schaffen oder Nutzen von relativ sauerstoffreichen Regenerationszonen innerhalb des Reaktors, zum Beispiel nach USP 3691224 durch Zugabe von Sauerstoff oder Luft in die Zyclonfallrohre, oder gemäß DE-AS 1493224, USP 3427343 oder 3472898 durch Nutzung des Raumes im Reaktor zwischen Luft- und Rohstoffverteiler. Als Größenordnung für diese Regenerationszone nennt die DE-AS 1493224 mindestens 5, vorzugsweise 10 bis 60% des Reaktor-

volumen Zur Verbesserung des Katalysatorumlaufes im Reaktor und zur Erhöhung der Wirksamkeit der Regenerationszone wird mit DE-OS 2 119 061 die Anordnung zusätzlicher zyklonunabhängiger Fallrohre vorgeschlagen deren untere Enden in die Regenerationszone reichen sollen
Dabei wird für einen Reaktordurchmesser von zum Beispiel 90 cm ein Fallrohrdurchmesser von mindestens 5 cm genannt Das steht im Widerspruch zur verbreiteten Praxis und zum Beispiel solcher Patentliteratur wie der DE OS 2 641 354 nach der die Fallrohre der 2. und 3. Zyklonstufen wesentlich kürzer gehalten werden als das Fallrohr der 1. Zyklonstufe Als Nachteil der Regenerationszone im Reaktorunterteil wird im USP 3 944 592 die Zunahme der Olefinverluste durch verstärkte CO₂- und CO-Bildung in dieser Zone angeführt, als Gegenmaßnahme wird vorgeschlagen, 10 bis 30 % des zur Nitrilsynthese insgesamt erforderlichen Ammoniaks bereits zur Regenerationszone zuzugeben, um bereits hier den Umsatz des am Katalysator absorbierten Olefins zum gewünschten Nitril zu ermöglichen

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, durch ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Acrylnitril eine Erhöhung der Ausbeute an Zielprodukt und eine Senkung des Katalysatorverbrauches zu erreichen

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu entwickeln, die es ermöglichen die Korngrößenverteilung des Katalysators sowie durch konstruktive Neugestaltung wichtiger Teile der Reaktoreinbauten auch den chemischen, den Redox- und Phasenzustand des Katalysators im Dauerbetrieb zu verbessern

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe wie folgt gelöst

1 Als Ausgleich für den durch Abrieb und Austrag entstehenden unvermeidlichen Verlust an Katalysator der bei jedem Wirbelschichtprozeß entsteht ist Katalysator nachzufüllen, der für übliche Reaktorbauart und Betriebsbedingungen keinen oder nur einen vernachlässigbaren Kornanteil im Bereich $< 20 \mu\text{m}$, dafür jedoch 30 bis 80 % seiner Masse Kornanteil im Bereich 20 bis $40 \mu\text{m}$ enthält Allgemein und für Abweichungen von den üblichen Betriebsbedingungen gilt die folgende Beziehung für die untere Grenze g und die obere Grenze G der Korngröße der auf 30 bis 80 % anzureichernden Fraktion in μm

$$g = \frac{30}{K} (u + 0,15)^2 \quad G = g + 20$$

K = Korndichte des Katalysators in g/cm^3

u = Gasgeschwindigkeit im Reaktor bei Reaktionsbedingungen in m/s

Beispielsweise erhält man für $u = 0,60 \text{ m/s}$ und $K = 1,7 \text{ g/cm}^3$ nach Abrundung die Werte

$g = 26 \mu\text{m}$ und $G = 46 \mu\text{m}$

Obwohl damit zum Nachfüllen Katalysatorchargen verwendet werden, die nicht die bisher handelsübliche und optimale Korngrößenverteilung enthalten, gelingt es nur auf dem erfindungsgemäßen Wege, in der gesamten Reaktorfüllung die optimale Korngrößenverteilung wiederherzustellen und zu gewährleisten Außerdem reduziert diese Methode der Nachfüllung wesentlich den erheblichen Katalysatoraustrag, der bisher immer im Anschluß an das Nachfüllen von Katalysatorchargen mit normaler Kornverteilung auftrat Ein weiterer positiver Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die anhaltende Verbesserung des Umsatzes sowie der Ausbeute an Zielprodukten Beispiel 1 erläutert diesen Teil der Erfindung

2 Ein analoger und zusätzlicher Effekt wird erreicht bei ständiger Gewährleistung des optimalen chemischen Zustandes des Katalysators Erfindungsgemäß ist dafür eine spezielle Gestaltung der in Wirbelschichtreaktoren für Ammoxidations- und Partialoxidationsprozesse üblichen Regenerationszone erforderlich Diese Gestaltung wird in Beispiel 2 erläutert und ist gekennzeichnet durch

- Verlängerung der bisher kurzen Fallrohre der 2. und 3. Zyklonstufe des Wirbelschichtreaktors, so daß ihre unteren Auslauföffnungen im Bereich zwischen der in Figur 1 beschriebenen Ebene 6–7 der Unterkanten der Luftverteilerdusen und der Ebene 8–9 der Oberkanten der Luftverteilerrohre liegen Damit kommen im Gegensatz zur bisher üblichen technischen Lösung auch die von der 2. und 3. Zyklonstufe abgeschiedenen und für die katalytische Reaktion besonders wichtigen feinkörnigen Katalysatoranteile immer vollständig in den Bereich der Regenerationszone In der Patentliteratur vorgeschlagene zusätzliche Fallrohre ohne Zykclone reichen dafür nicht aus
- Verkürzung des horizontalen äußeren Durchmessers d in Figur 2 von Luft- und Rohstoffverteiler auf 85 bis 97 % des horizontalen inneren Reaktordurchmessers D
- eine solche Ausrichtung der Ausblasöffnungen 13 der Dusen 12 an der Peripherie des Luft- und Rohstoffverters gemäß Figur 1 und 3, daß die Austrittsebene 14 dieser Ausblasöffnungen 13 mit der Horizontalen einen Winkel α von 10 bis 50° bildet, und daß gemäß Figur 4 die senkrechten Projektionen 15 der Mittelsenkrechten der Ausblasöffnungen 13 in das Reaktorinnere zeigen und mit der horizontalen Verbindungslinie 16 zwischen der Ausblasöffnung 13 und der Reaktormitte einen Winkel β zwischen 0 und 80° einschließen Damit wird die Bewegung und Verweilzeit des Katalysators im Bereich dieser Verteiler günstig beeinflußt,
- Entfernung aller anderen die Katalysatorbewegung beeinflussender Einbauten zwischen der Ebene 6–7 und der Ebene der Oberkanten des Rohstoffverters im Reaktor Der bisher häufige Einsatz zusätzlicher Gasverteiler- oder gelochter Boden in diesem Bereich behindert den notwendigen Katalysatorumlauf und den Wärmetransport und begünstigt damit die schnelle Katalysatoralterung sowie das damit verbundene Absinken der katalytischen Aktivität der gesamten Katalysatorfüllung des Reaktors

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne ihren Umfang einzuschränken

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zum Ausgleich des Katalysatorverlustes, der in einem industriellen Acrylnitril-Wirbelschichtreaktor im Laufe längeren Betriebes entstanden war, wurde frischer Ammonoxidationskatalysator nachgefüllt. Diese Nachfüllung machte 10% des Katalysatorbestandes im Reaktor aus. Der zugegebene frische Katalysator enthielt 39% seiner Masse mit der Korngröße $\leq 40 \mu\text{m}$. Im Ergebnis dieser Nachfüllung wurden folgende wesentliche Veränderungen im Vergleich zum Zustand vor dem Nachfüllen gemessen.

Parameter	Veränderung infolge Nachfüllung
1 Anteil der Kornfraktion $\leq 40 \mu\text{m}$ an der gesamten Reaktorfüllung	+4 %
2 Acrylnitril-Ausbeute	+2 %
3 Acrolein-Ausbeute	-2,3 %
4 Kohlendioxid-Bildung	-0,5 %
5 Propenumsatz	+1,4 %
6 Restpropen	-1,4 %

Außerdem stieg aber der Katalysatoraustrag aus dem Reaktor für einige Tage von $\leq 0,1\%$ auf etwa 1% des Katalysatorbestandes im Reaktor pro Tag an. Erst nachdem für die Nachfüllung ein Katalysator verwendet wurde, der weniger als 1% der Kornfraktion $\leq 20 \mu\text{m}$ bei erfindungsgemäß erhöhtem Anteil im Bereich 20 bis $40 \mu\text{m}$ enthielt, unterblieb der Anstieg des Katalysatoraustrages. Im Anschluß an das Nachfüllen des Katalysators, trotzdem wurden wieder positive Effekte erhalten, die denen in vorstehender Tabelle etwa entsprachen.

Beispiel 2

In einem herkömmlichen Acrylnitril-Wirbelschichtreaktor, der dem Stand der Technik entsprach, wurden im Laufe der mehrjährigen Nutzung der Katalysatorfüllung folgende unerwünschte Ausbeuteveränderungen festgestellt:

Reaktionsprodukt	Ausbeuteveränderung während der mehrjährigen Katalysatornutzung
Acrylnitril	-7,6 %
Acetonitril	-2,6 %
Acrolein	+0,7 %
Blausäure	+1,8 %
Kohlendioxid	+5,1 %
Kohlenoxid	+1,8 %

Diese Angaben zeigen, in welchem erheblichen Ausmaß die Katalysatoralterung die Ausbeute an Zielprodukten bisher beeinträchtigt. Nach der üblichen Praxis mußte diese Katalysatorfüllung durch eine frische Füllung ersetzt werden. Darauf konnte jedoch verzichtet werden, nachdem im Ergebnis der nachfolgend genannten Maßnahmen wieder eine hohe Ausbeute an Zielprodukt erreicht werden konnte. Die Figuren 1 bis 4 sollen diese Maßnahmen verständlich machen.

Figur 1 zeigt den vereinfachten vertikalen Querschnitt durch einen Wirbelschichtreaktor mit Luftverteiler 1, Rohstoffverteiler 2, mehrstufigen Zyklon 3, Zyklonfallrohren 4, Gasausgang 5 aus dem Reaktor, der Ebene 6-7 der Unterkanten der Luftverteilerdusen, der Ebene 8-9 der Oberkanten der Luftverteilerrohre, die unteren Auslauföffnungen 10 der Zyklonfallrohre, die Peripherie 11 des Luft- und Rohstoffverters und die an dieser Peripherie liegenden Dusen 12.

Figur 2 zeigt den vereinfachten horizontalen Reaktorquerschnitt mit der Peripherie 11 des Luft- und Rohstoffverters und dem äußeren Durchmesser d dieser Verteiler sowie den inneren Durchmesser D des Wirbelschichtreaktors.

Figur 3 zeigt den vergrößerten Querschnitt durch die Varianten a bis c von Dusen 12 mit den Ausblasöffnungen 13, der Austrittsebene 14 dieser Öffnungen 13 und dem Winkel α , den diese Ebene 14 mit der Horizontalen bildet.

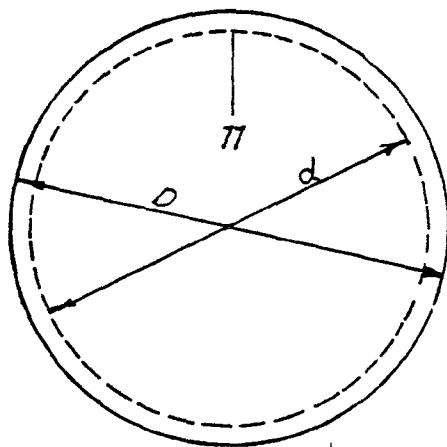
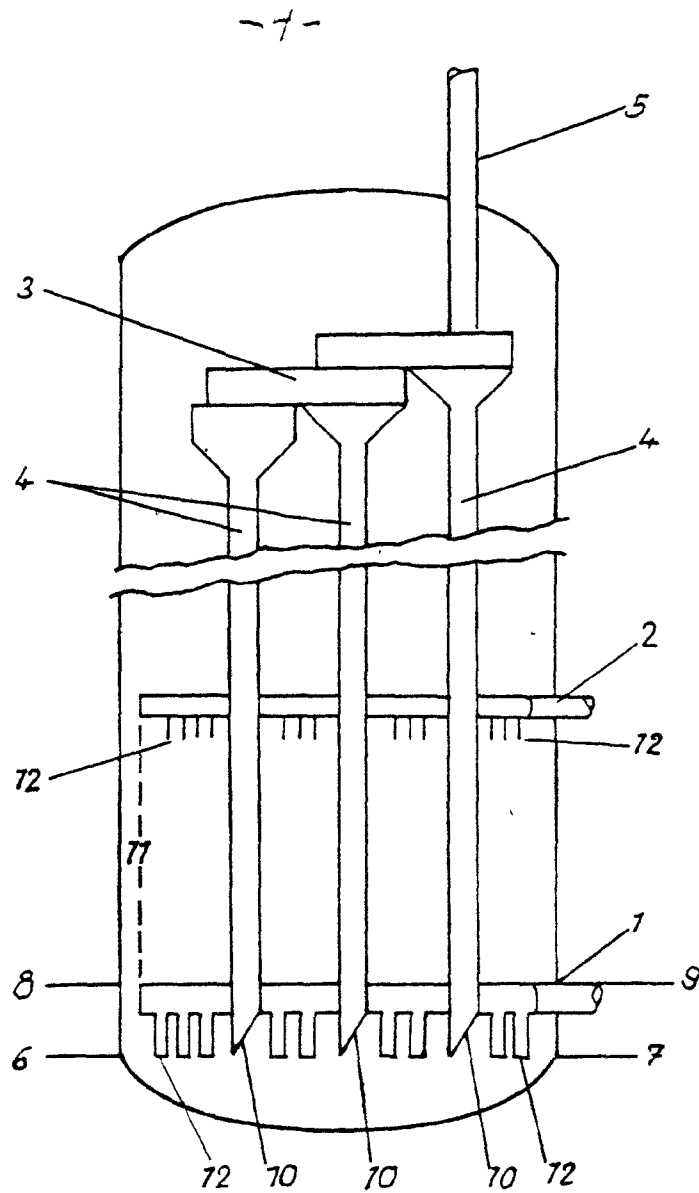
Figur 4 zeigt die vereinfachte Peripherie 11 der Luft- und Rohstoffverters mit drei Varianten von Ausblasöffnungen 13, deren Mittelsenkrechten 15, den horizontalen Verbindungslinien 16 zwischen den Ausblasöffnungen 13 und der Reaktormitte sowie die Winkel β zwischen den Linien 16 und den senkrechten Projektionen der Mittelsenkrechten 15.

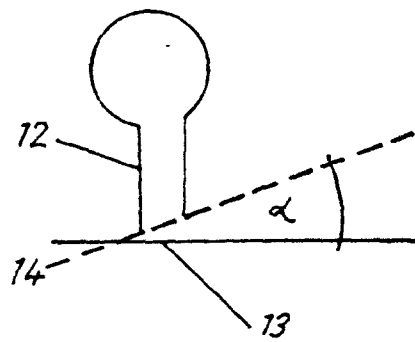
Folgende Veränderungen wurden vorgenommen:

- Ein Siebboden oberhalb des Luftverters wurde demontiert.
- alle Zyklonfallrohre 4 wurden so weit verlängert, bis ihre unteren Auslauföffnungen 10 im Bereich zwischen Ebene 6-7 und Ebene 8-9 lagen,
- durch Verschließen von Dusen 12 an der Peripherie des Luft- und Rohstoffverters wurde der mit funktionsfähigen Dusen besetzte Teil dieser Verteiler auf Kreisflächen reduziert, deren äußerer horizontaler Durchmesser d nur noch 94% des inneren Reaktordurchmessers D ausmachte,
- die Ausblasöffnungen der an der neuen Peripherie der Luft- und Rohstoffverters liegenden Dusen 12 wurden so geändert, daß ihre Austrittsebenen 14 mit der Horizontalen einen Winkel von 50° einschlossen und daß gemäß Figur 4 die senkrechte Projektion 15 der Mittelsenkrechten der Ausblasöffnungen 13 mit der horizontalen Verbindungslinie 16 zwischen Ausblasöffnung und Reaktormitte einen Winkel β von 30° bildete.

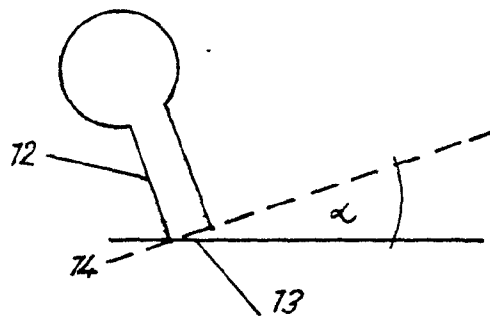
Außerdem wurde die Kornverteilung in der Katalysatorfüllung durch Nachfüllen von Katalysator mit der erfindungsgemäßen Kornverteilung analog zum Beispiel 1 verbessert.

205 159

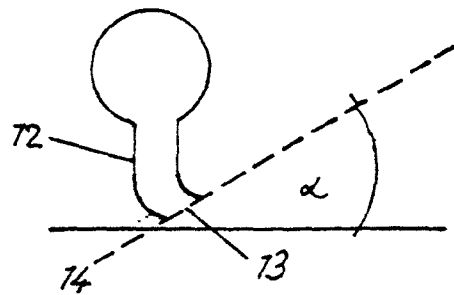




a)



b)



c) Fig. 3

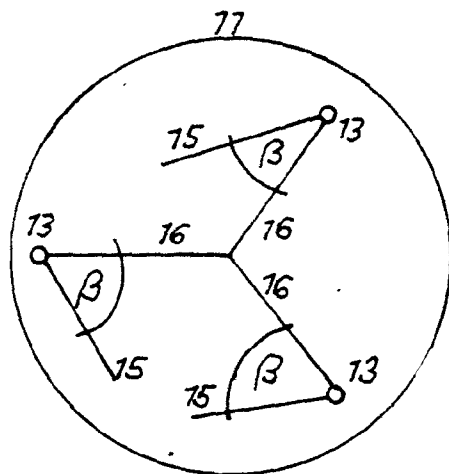


Fig. 4