

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53818

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.II.1964 (P 103 771)

Pierwszeństwo: 01.IV.1963 Włochy

Opublikowano: 15. IX. 1967

Kl. 12 o, 21

MKP C 07

UKD

121/30

Właściciel patentu: SNAM S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania nienasyconych nitryli, zwłaszcza nitrylu akrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nienasyconych nitryli, zwłaszcza nitrylu akrylowego z olefin, amoniaku i tlenu w obecności katalizatorów.

Znana jest reakcja, podczas której na olefiny w stanie gazowym działa się tlenem i amoniakiem w obecności odpowiednich katalizatorów, przy czym otrzymuje się związki, które przy odpowiednich warunkach reakcji stanowią w większości nienasycone nitryle.

Nitryl akrylowy otrzymuje się w powyższy sposób z propylenu, przy czym jako katalizatory stosuje się różne związki bizmutu, molibdenu i wolframu, zwłaszcza ich tlenki lub mieszaniny tych tlenków.

Jeżeli natomiast do tej samej reakcji zastosuje się olefiny o czterech atomach węgla (na przykład butyleny), wówczas należy je rozszcześcić, a następnie oczyścić mieszaninę reakcyjną w celu oddzielenia innych niepożądanych nitryli. Operacje te były dotychczas połączone z tak dużymi niedogodnościami, że nie miały praktycznego zastosowania w przypadku użycia jako materiału wyjściowego mieszanin propylenu z butylenem.

Stwierdzono, że można otrzymać nitryl akrylowy, wychodząc z mieszanin węglowodorów zawierających propylen i butyleny, przy czym następuje selektywne krakowanie olefin o czterech atomach węgla w cząsteczce.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mie-

2

szaniny węglowodorów zawierające propylen i butyleny poddaje się reakcji w fazie gazowej z tlenem i amoniakiem w obecności katalizatora molibdenowo-bizmutowego zawierającego dodatek wanadu, przy czym katalizator zawiera 0,5—3%, najkorzystniej 1,3 — 1,8% wanadu w stosunku wagowym.

W tych warunkach krakowaniu ulegają jedynie olefiny o czterech atomach węgla w cząsteczce, natomiast olefiny o trzech atomach węgla nie ulegają rozszczepieniu, tak że wszystkie olefiny zawierające trzy i cztery atomy węgla przeprowadza się w nitryl akrylowy.

Według wynalazku stosuje się korzystnie mieszaniny olefin, tlenu i amoniaku, w których łączna zawartość związków o 3 i 4 atomach węgla w cząsteczce jest mniejsza w stosunku molowym od ilości dostarczanego tlenu i odpowiada mniej więcej lub jest mniejsza od ilości wprowadzonego amoniaku.

Jako katalizator stosuje się mieszaninę tlenków molibdenu, wanadu i bizmutu, a zwłaszcza produkty kalcynowania soli bizmutowych heteropolikwasu wanadu i molibdenu zawierające 0,5 — 3% części wagowych wanadu.

Stosunek amoniaku do olefin nie musi być ściśle zachowany, ale nie należy podawać amoniaku mniej niż w stosunku stechiometrycznym do całkowitej zawartości olefin. Górną granicę tego stosunku wyznaczają względy ekonomiczne, gdyż nadmiar amoniaku jest później trudny do oddzielenia.

W praktyce górna granica stosunku molowego NH_3 do olefin wynosi 1,2. Tlen należy dostarczyć w ilości większej od całej ilości olefin, ale nieprzekraczającej podwójnej ich ilości. Korzystne jest aby tlen dostarczyć wraz z odpowiednim rozcieńczalnikiem, na przykład azotem lub dwutlenkiem węgla. W szczególności korzystne jest podawanie powietrza.

Wskazane jest prowadzenie reakcji w fazie gazowej, w obecności wody, którą można podawać w stosunku molowym nawet wiele razy wyższym od jednostki w stosunku do całkowitej zawartości olefin, na przykład do 20 moli wody na 1 mol olefin.

Czas reakcji nie musi być ściśle określony, ale reakcja przebiega najkorzystniej w czasie krótszym niż 30 sekund, a nawet krótszym niż 10 sekund, jednak nie mniej niż 0,5 sekundy. Obecność nasyconych węglowodorów nie stanowi przeszkody w reakcji.

Katalizator stosuje się przeważnie osadzony na nośniku z ziemi okrzemkowej, celitu lub karborundu. Przyrządza się go przez zmieszanie z nośnikiem, łączne ugniecenie i wysuszenie całości. Otrzymaną masę miele się na ziarna o odpowiedniej wielkości i tabletkuje po uprzednim dodaniu substancji wiążącej.

Tabletkowany katalizator umieszcza się w reaktorze i aktywuje w nim za pomocą tlenu lub powietrza w temperaturze 480 — 540°C, przy czym optimum znajduje się bliżej tej górnej granicy.

Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest brak jakiegokolwiek niebezpieczeństwa przy produkcji nitrilu akrylowego, gdyż nie stwierdzono wytwarzania się akroleiny w takich ilościach, aby jej mieszaniny z powietrzem mogły powodować wybuchy. Oczywiście jest, że w sposób tu opisany można przeprowadzać w nitryle nie tylko mieszaniny olefin, ale również poszczególne olefiny, które normalnie wchodziły w skład tych mieszanin.

Wynalazek objaśniają podane poniżej przykłady, które jednak nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. 2700 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1200 g molibdenianu amonowego i 70 g metawanadanu amonowego kalcynuje się osobno w retortie w temperaturze 450—500°C, a następnie miesza. W ten sposób otrzymuje się katalizator składający się z mieszaniny tlenków wanadu, molibdenu i bizmutu, który miesza się z 1 kG celitu, ugniata z wodą, wytłacza przez dyszę i kształtuje w małe kulki. Tak przygotowany katalizator po wysuszeniu wprowadza się do reaktora w postaci rury stalowej i aktywuje w reaktorze powietrzem w ciągu 8 godzin w temperaturze 500°C.

Do reaktora utrzymywanego w temperaturze 510°C wprowadza się mieszaninę propyleny, amoniaku, powietrza i wody w stosunku molowym 1:1:7,5:15 z prędkością 950 NI na liter katalizatora na godzinę i otrzymuje się następujące użyteczne produkty reakcji: nitril akrylowy w ilości 54,2%, acetonitril 3,5% i kwas cyjanowodorowy 8,5%, przy czym wydajność tych użytecznych produktów w stosunku molowym do użytego propyleny wynosi 80%.

Przykład II. Do reaktora zawierającego ka-

talizator według przykładu I wprowadzono gaz rafineryjny, powietrze i amoniak.

Gaz ten miał skład następujący:

5	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 = 1,3\%$	w stosunku molowym
	$\text{C}_3\text{H}_8 = 17,5\%$	" "
	$\text{C}_3\text{H}_8 = 21,1\%$	" "
izo	$\text{C}_4\text{H}_{10} = 18,6\%$	" "
	$\text{C}_4\text{H}_8 = 8,2\%$	" "
10	$\text{C}_4\text{H}_{10} = 33,3\%$	" "

Objętościowe stosunki pomiędzy gazem rafineryjnym, amoniakiem, powietrzem i wodą wynosiły 1:0,5:3,5:20. Wprowadzając gazy z prędkością 99 NI na liter katalizatora na godzinę w temperaturze 510°C, otrzymano następującą ilość użytecznych produktów reakcji w stosunku do wprowadzonych związków nienasyconych o 3 i 4 atomach węgla:

20	nitril akrylowy	32,3%
	acetonitril	8,2%
	kwas cyjanowodorowy	15,2%

Wydajność molowa powyższych produktów w stosunku do wprowadzonych związków nienasyconych wyniosła 71%.

Przykład III. 2700 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 300 ml kwasu azotowego rozcieńczonego i litrem wody. Drugi roztwór przygotowuje się osobno przez rozpuszczenie 1200 g molibdenianu amonowego (81% MoO_3) oraz 70 g metawanadanu amonowego w 1 litrze wody nasyconej amoniakiem, następnie rozcieńcza się całość 1500 ml wody. Po ogrzaniu obydwóch roztworów do temperatury 80°C dodaje się drugi roztwór do pierwszego, dobrze mieszając. Otrzymuje się masę koloru brązowego, która po ostudzeniu, przemyciu wodą i osuszeniu wykazała skład następujący:

40	$\text{Mo} = 30,5\%$	w stosunku wagowym
	$\text{V} = 1,3\%$	" "
	$\text{Bi} = 50,1\%$	" "

Tlen przyjmuje się jako różnicę do 100%.

Analiza tego produktu promieniami X wykazuje pasmo jednego związku, którego skład odpowiada soli bizmutowej heteropolikwasu wanadu i molibdenu.

Otrzymany w ten sposób katalizator miesza się z jednym kG ziemi okrzemkowej z dodatkiem wody, a otrzymaną pastę wyciska się przez dyszę i kształtuje w małe kulki, które kalcynuje się w retortie w temperaturze 450—500°C w ciągu 12 godzin. Jeden liter w ten sposób przyrządzonego katalizatora wprowadza się do reaktora jak w przykładzie I i aktywuje go strumieniem tlenu w temperaturze 510°C w ciągu 8 godzin.

Do reaktora utrzymywanego w temperaturze 510°C wprowadza się mieszaninę propyleny, amoniaku, powietrza i wody w stosunku molowym 1:1:8:18 z prędkością 950 NI na liter katalizatora na godzinę. Otrzymuje się następujące produkty reakcji:

55	nitril akrylowy	= 70,4%
	acetonitril	= 2,5%
	kwas cyjanowodorowy	= 6,3%

Wydajność molowa powyższych produktów użytecznych w stosunku do wprowadzonych związków nienasyconych wynosi 85,6%.

Przykład IV. Nad katalizatorem według przykładu III przeprowadza się mieszaninę izobutyleny, amoniaku, powietrza i wody w wzajemnym stosunku molowym wynoszącym 1 : 1 : 6 : 20 z prędkością przepływu około 1000 NI na litr katalizatora na godzinę zmieniając temperaturę.

Otrzymane wyniki przedstawia poniższa tabela:

Temperatura °C	Konwersja molowa %			Łączna wydajność produktów użytecznych %
	nitryl akrylowy	acetonitryl	HCN	
460	34,1	13,5	8,8	60,5
480	47,5	8,2	10,3	69,8
500	50,1	7,3	12,0	65,0
520	49,8	6,7	13,2	67,5

Przykład V. W tych samych warunkach jak w przykładzie IV zastosowano butylen-2 zamiast izobutyleny otrzymując wyniki następujące:

Temperatura °C	Konwersja molowa %			Łączna wydajność produktów użytecznych %
	nitryl akrylowy	acetonitryl	HCN	
480	8,4	11,9	10,6	58,9
510	11,6	10,3	15,5	64,8
520	11,2	10,2	15,4	60,5

Przykład VI. W tych samych warunkach jak w przykładzie IV wprowadzono butylen-1 zamiast izobutyleny, otrzymując następujące wyniki:

Temperatura °C	Konwersja molowa %			Łączna wydajność produktów użytecznych %
	nitryl akrylowy	acetonitryl	HCN	
450	3,8	9,9	9,9	54,0
475	6,9	8,9	11,7	56,2
500	10,0	7,1	13,5	60,7
525	17,3	6,7	14,2	82,0

Przykład VII. Syntezę nitrylu akrylowego przeprowadza się na katalizatorze według przykładu III stosując amoniak, powietrze i gaz rafineryjny o następującym składzie:

$C_2H_4 + C_2H_6 = 1,3\%$ w stosunku molowym

$C_3H_6 = 17,5$ „ „
 $C_3H_8 = 21,1\%$ „ „
 izo $C_4H_8 = 18,6\%$ „ „
 $C_4H_{10} = 8,2\%$ „ „
 $C_4H_{10} = 33,3\%$ „ „

Objętościowy stosunek pomiędzy gazem rafineryjnym, amoniakiem, powietrzem i wodą wynosi 1 : 1 : 3,5 : 20.

Doprowadzając gazy z prędkością 983 NI na litr katalizatora na godzinę w temperaturze 515°C otrzymuje się następujące ilości użytecznych produktów reakcji w stosunku molowym do doprowadzonych nienasyconych związków o 3 i 4 atomach węgla.

nitryl akrylowy 48,5%
 acetonitryl 14,2%
 kwas cyjanowodorowy 20,8%

Łączna wydajność użytecznych produktów reakcji obliczona w stosunku do doprowadzonych związków nienasyconych wyniosła 79%.

Przykład VIII. W warunkach identycznych jak w przykładzie VII przeprowadza się syntezę nitrylu akrylowego stosując amoniak, powietrze, wodę i gaz rafineryjny o następującym składzie:

$C_2H_4 + C_2H_6 = 0,6\%$ w stosunku molowym

$C_3H_6 = 22,1\%$ „ „
 $C_3H_8 = 19,2\%$ „ „
 izo $C_4H_8 = 15,3\%$ „ „
 $C_4H_{10} = 20,1\%$ „ „
 $C_4H_{10} = 22,7\%$ „ „

Otrzymuje się następujące ilości użytecznych produktów reakcji w stosunku molowym do doprowadzonych nienasyconych związków o 3 i 4 atomach węgla:

nitryl akrylowy 45,3%
 acetonitryl 15,6%
 kwas cyjanowodorowy 15,8%

Łączna wydajność tych użytecznych produktów reakcji wyniosła 86%.

Przykład IX. Przeprowadza się syntezę nitrylu akrylowego w warunkach według przykładu VII, wprowadzając gaz rafineryjny rozcieńczony olefinami. Skład wprowadzonego gazu był następujący:

$C_2H_4 + C_2H_6 = 3,7\%$ w stosunku molowym

$C_3H_6 = 11,8\%$ „ „
 $C_3H_8 = 28,9\%$ „ „
 izo $C_4H_8 = 12,5\%$ „ „
 $C_4H_{10} = 15,2\%$ „ „
 $C_4H_{10} = 27,9\%$ „ „

Otrzymano następujące ilości produktów reakcji w stosunku do doprowadzonych ilości nienasyconych związków o 3 i 4 atomach węgla

nitryl akrylowy 42,3%
 acetonitryl 15,9%
 kwas cyjanowodorowy 14,2%

Łączna wydajność tych użytecznych produktów reakcji wyniosła 75%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nienasyconych nitryli zwłaszcza nitrylu akrylowego w fazie gazowej na drodze reakcji olefin z tlenem i amoniakiem

w obecności katalizatorów molibdenowo-bismutowych, **znamienny tym**, że olefiny o trzech i czterech atomach węgla w cząsteczce lub ich mieszaniny poddaje się reakcji w obecności katalizatora molibdenowo-bismutowego zawierającego dodatek wanadu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający 0,5—3%, najkorzystniej 1,3 — 1,8% wagowych wanadu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator stanowiący mieszaninę tlenków molibdenu, wanadu i bizmutu.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 **znamienny tym**, że stosuje się katalizator stanowiący produkt kalcynacji soli bizmutowej heteropolikwasu molibdenu i wanadu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności tlenu w ilości przekraczającej stechiometryczną w stosunku do mieszaniny olefin.
- 5 6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności amoniaku w ilości stechiometrycznej lub przekraczającej stechiometryczną w stosunku do mieszaniny olefin.
- 10 7. Sposób według zastrz. 1—6 **znamienny tym**, że reakcji poddaje się mieszaninę olefin zawierającą głównie propylen i butyleny.
8. Sposób według zastrz. 1—7 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności wody.
- 15 9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w czasie 0,5 — 10 sekund.