



УКРАЇНА

(19) UA (11) 12360 (13) A

(51) 6 B 01 J 23/02, 23/04

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII 1993 р.Публікується
в редакції заявника(54) КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ ІЗОБУТИЛЕНУ В МЕТАКРИ-
ЛОНІТРИЛ

1

(21) 94063014

(22) 30.06.94

(24) 02.12.96

(46) 28.02.97. Бюл. № 1

(47) 02.12.96

(56) Lene Robert E. Catalyst for the oxidation and ammoxidation of olefine//Пат. США № 3649562, кл. 252-439 (B 01 J 11/74), заявл. 26.05.69, опубл. 14.03.72.- Экспресс-инф. "Промышленный органический синтез", 1972, № 40, реф. 489 (прототип).

(72) Жизневський Вячеслав Михайлович, Кожарський Володимир Анатолійович, Роксана Мухамед Ісмаїл

(73) Державний університет "Львівська політехніка" (UA)

2

(57) Каталізатор для окислювального амонілізу ізобутилену в метакрилонітрил, що містить залізо, телур, молібден, промотуючий метал та кисень, який відрізняється тим, що як промотор він містить лужний метал і склад каталізатору відповідає емпіричній формулі:



де М – лужний метал, наприклад калій або натрій;

х – 0,01–0,1;

у – кількість кисню, необхідна для насичення валентності елементів, що входять до складу каталізатора.

Винахід належить до нафтохімії, до процесів окислювального амонілізу олефінів у відповідні нітрили.

Для цих реакцій запропоновано велику кількість складних багатокомпонентних каталізаторів.

Відомий висмутфосформолібденовий каталізатор синтезу акрилонітрилу (АН) окислювальним амонізом пропілену (1. Далин М.А., Шендерова Р.И., Серебряков Б.Р., Мангасарян Н.А., Шахназарова И.Б., Акопова Г.К. Способ приготовления висмутфосформолібденового каталізатора//А.с. СССР, МКИ В 01 J 11/16, № 1018870, заявл. 19.07.75 г., опубл. 15.04.76 г., РЖХим. 1977,

реф. 1Л207) та каталізатор складу $\text{Co}_7\text{Fe}_8\text{Bi}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{K}_{0,01}\text{Mo}_{12}\text{O}_{50}$ для окислювального амонілізу ізобутилену в метакрилонітрил (МАН).

Вихід (АН) на першому каталізаторі складає 54,5% (конверсія-72%, а селективність – 80–81%).

На другому каталізаторі (2. Способ получения метакрилонитрила. Японский патент МКИ С 07 С 121/32, № 50/17047, заявл. 26.04.71) при співвідношенні ізобутилен:кисень: NH_3 :пари води = 1:1,8:1,6:11, температурі 350°C та часі контакту 3,9 с конверсія ізобутилену складає 97,5%, а селективність по МАН – 64%.

(19) UA (11) 12360 (13) A

Також відомим є каталізатор окислення та окислювального амонілізу олефінів (3. Lene Robert E. Catalyst for the oxidation and ammoxidation of olefine// Пат. США кл. 252-439 (В 01 J 11/74), № 3649562, заявл. 26.05.69, опубл. 14.03.72. Экспресс-инф. "Промышленный органический синтез", 1972, № 40, реф. 489), наступного складу: $Fe_x Mo_y Te_z M_x$, де x - змінюється від 0,5 до 1000; y - від 5 до 1500; z - від 0,1 до 200 та M - добавка ренію, марганцю або ванадію.

Найбільш переважним каталізатором є каталізатор складу $Fe_x Mo_y Te_z Re$, де x - змінюється від 50 до 700, y - від 500 до 1300 та z - від 20 до 80; крім Re , можуть бути введені оксиди Mn та/або V .

Каталізатор [3] працює в тих самих умовах, що і відомі оксидні каталізатори: при температурах від 200 до 500°C (переважно 300-400°C), з часом контакту 0,1-50 с (переважно 1-15 с) при тиску 0,5-15 атм (переважно 1-1,1 кг/см²) або при будь-якому іншому тиску, коли в газовій фазі утворюються потрібні продукти. Як інертні розбавлювачі реакційної суміші можуть служити азот, водяна пара, CO_2 , насичені вуглеводні, або надлишок олефіну. Молярне співвідношення кисню та олефіну можна міняти від 15/1 до 0,1/1, переважно від 0,5/1 до 6/1. Співвідношення розбавлювача та кисню може при цьому коливатися від 15 до 65 об.%. Молярне співвідношення NH_3 :олефін не мусить бути більшим за 0,5-10.

Для процесів, що розглядаються найбільш активними виявились каталізатори наступного складу:

$Mo_{12}Fe_{50}Te_{20}Mn_{0,5}V_{0,5}$

$Mo_{1000}Fe_{600}Te_{75}Re_1$

$Mo_{500}Fe_{500}Te_{50}Re_{0,5}V_{0,5}$

$Mo_{750}Fe_{200}Te_{30}V_1$

$Mo_{1300}Fe_{700}Te_{80}Re_{0,5}Mn_{0,5}$

$Mo_{100}Fe_{50}Te_{20}Mn_1$

$Mo_{600}Fe_{300}Te_{40}Re_{0,3}Mn_{0,4}V_{0,3}$

Носіями для каталізаторів можуть бути карборунд, вогнетривала цегла, SiO_2 , Al_2O_3 , алунд та ін.

Приготування каталізатора:

а) в 4-горлу колбу об'ємом 2 л, яка має холодильник, мішалку, термометр, вирівняльну склянку та азбестову оболонку, вносили 176,6 г кристалогідрату молібдату амонію ($4H_2O$) доливали 300 мл дистильованої води та перемішували суміш при 50°C. В колбу по краплям доливали розчин 242,3 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Після чого додавали розчин 0,25 г ренієвої кислоти в 10 мл та розчин 11,96 г оксиду телуру в 105 мл концентрованої соляної кислоти. Потім вміст колби нейтралізували при перемішуванні

розчином аміаку до нейтральної реакції ($pH = 6-8$).

Кашка, що утворилася переливається в скляну чашку та випаровується при постійному перемішуванні. Над чашкою була розташована інфрачервона лампа. Після затверднення суміш прожарюють при 550°C протягом 5 год. Після прожарювання утворилася зелена маса вагою 200 г, яку подрібнюють та формують у вигляді кульок;

б) кашку каталізатора готували так само як в способі а). До певної частини цієї кашки перед зневодненням додавали 48 г оксиду алюмінію у вигляді гранул розміром 6-8 мм. Потім суміш перемішували при нагріванні та обробляли як зазначалося вище;

в) каталізатор готували способом, аналогічним способу а), але замість $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ вводили 162,2 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, щоб отримати каталізатор з тою ж самою атомною долею заліза.

Окислення та окислювальний амоніліз проводили в сталевому реакторі довжиною 2 м та діаметром 9,5-12,7 мм. Реактор мав оболонку, яка була заповнена поліфеніловим ефіром, який нагрівали до занурення електронагрівних елементів. Температура реактора коливалась від 350 до 370°C в зоні контакту зовнішньої стінки з рідким поліфеніловим ефіром та від 335 до 360°C в зоні контакту з парами ефіру.

В патенті [3] представлені дані про температуру реакції, час контакту, конверсію олефінів та вихід продуктів окислення та окислювального амонілізу на запатентованих каталізаторах.

З представлених результатів видно, що для реакції окислювального амонілізу застосовували каталізатор, приготований по методиці б).

На цьому каталізаторі при 360°C, часі контакту 15 сек., складі реакційної суміші на вході (об.%): пропілен-2,0; повітря - 55,2; NH_3 - 4,65, степінь перетворення олефіну складала, 52,6%, а селективність по АН - 87,6%.

При окислювальному амонілізі ізобутилену при 360°C, часі контакту 15 сек. та складі суміші на вході (об.%): ізобутилен - 1,72; повітря - 58,9; NH_3 - 9,76 конверсія олефіна 69,9% та селективність по МАН на пропущений ізобутилен 47,12%.

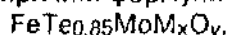
Таким чином, приготований за вказаною методикою каталізатор є мало активним в реакції окислювального амонілізу пропілену та ізобутилену, та незважаючи на дуже високу концентрацію NH_3 (співвідношення $NH_3 / I C_4 = 5,67$), що більш ніж в 5 разів перевищує стехіометрично не-

обхідну, селективність по МАН є не дуже високою.

Проте цей каталізатор має низьку активність та селективність в реакції утворення МАН навіть при дуже великому надлишку NH_3 . Великий надлишок останнього значно ускладнює процес одержання МАН в зв'язку з необхідністю утилізації великого надлишку NH_3 .

В основу винаходу поставлене завдання створити каталізатор окислювального амонілізу ізобутилену в метакрилонітрил, в якому за рахунок введення промотуючих домішок лужних металів забезпечувались би більш висока активність каталізатора та більш високий вихід метакрилонітрилу.

Поставлене завдання вирішується тим, що каталізатор окислювального амонілізу ізобутилену в метакрилонітрил, який складається з заліза, телура, молібдена, промотуючого металу та кисню, згідно з винаходом містить в якості промотора лужний метал, та склад каталізатору відповідає емпіричній формули



де М – лужний метал, наприклад калій або натрій;

$x = 0,01-0,1$;

y – кількість атомів кисню, необхідна для насичення валентності елементів, що входять до складу каталізатора.

Порівняльний аналіз заявляемого рішення з прототипом показує, що вирішення даного завдання відрізняється порядком змішування активних компонентів каталізатора, що приводить до утворення нової активної фази каталізатора (4. Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов // Автореф. дисс. доктора наук, М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982, 33 с.). Таким чином, заявлюване рішення даного технічного завдання відповідає критерію "новизна".

Введені до складу каталізатора домішки натрію або калію блокують сильні кислотні центри поверхні каталізатора, на яких йдуть реакції глибокого окислення та ще крім того, створюють центри активації кисню газової фази, що в першому випадку підвищує селективність каталізатора, а в другому – його активність

Приклад 1 При 80°C розчиняють в 100 мл дистильованої води 29,6 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та туди ж при цій температурі поволи додають 32,8 г $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл води, перемішують 1 год. при вказаній температурі і $\text{pH} = 7$ додають розчин 67,2 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та розраховану кількість нітрату натрію в 100 мл води. Отриманий розчин випаровують до сухого стану при перемішуванні на водяній бані, сушать 4 год при 100°C , далі температуру підвищують за 4 год. до 200°C , витримують 1 год. при цій температурі та прожарюють 5 год. при 450°C .

Отриману масу добре розмелюють, додають води (дистильованої) до пастоподібного стану та готують циліндри $d = 3-5$ мм та висотою 2–3 мм, які сушать 24 год. на повітрі, 4 год. при 150°C та прожарюють 5 год. при 450°C .

Отримують каталізатор з атомним співвідношенням $\text{Fe}:\text{Te}:\text{Mo}:\text{M}_x = 1:0,85:1:\text{M}_x$, де М – лужний метал натрій або калій; x – змінюється від 0,01 до 0,1.

Каталітичні властивості каталізаторів на основі оксидів Fe, Te та Mo в реакції окислювального амонілізу ізобутилену приведені в табл. 1, а каталізаторів, промотованих домішками натрію або калію, – в табл. 2.

Приклад 2. Все аналогічно прикладу 1, тільки в якості промотуючої домішки беруть 1,7 кг KNO_3 . Отримують каталізатор наступного складу $\text{Fe}:\text{Te}:\text{Mo}:\text{K} = 1:0,85:1:0,1$.

Отриманий каталізатор завантажують в реактор проточного типу, нагрівають до 370°C та пропускають суміш наступного складу: ізобутилен: NH_3 :повітря = 2:2,2:95,8 об. % з об'ємною швидкістю 1500 год^{-1} (умовний час контакту 2,4 сек). Степінь перетворення ізобутилену при цьому складає 97%, а селективність по МАН 81,1%. Вихід МАН 78,6%.

Результати досліджень каталізаторів іншого складу приведені в табл. 2.

Видно, що оптимальна концентрація лужного елементу знаходиться в межах співвідношення $\text{M}/\text{Mo} = 0,01 - 0,1$.

Кращі результати по виходу МАН отримані на каталізаторах з співвідношенням $\text{M}/\text{Mo} = 0,1$

Таблиця 1

Окислювальний амоніліз ізобутилену на різних по складу оксидних каталізаторах, які містять оксиди Мо, Те, Fe. Температура 360°C, об'ємна швидкість 1500 год⁻¹, склад реакційної суміші (об. %): Ізобутилен-2, NH₃-2,2, повітря – 95,8

№	Склад каталізаторів	Конверсія ізобутилену, %	Селективність по МАН, %
1	MoO ₃	15	10
2	Fe ₂ O ₃	18	5
3	TeO ₂	7	40
4	TeO ₂ · 9MoO ₃	30	24
5	TeO ₂ · 4MoO ₃	50	34
6	2TeO ₂ · 3MoO ₃	44	39
7	3TeO ₂ · 2MoO ₃	40	42
8	0,5Fe ₂ O ₃ · MoO ₃	30	29
9	0,5Fe ₂ · TeO ₂	5	50
10	TeO ₂ MoO ₃ · 0,1Fe ₂ O ₃	45	40
11	TeO ₂ MoO ₃ · 0,35Fe ₂ O ₃	63	55
12	0,85TeO ₂ MoO ₃ · 0,5Fe ₂ O ₃	90	60
13	TeO ₂ MoO ₃ · Fe ₂ O ₃	57	47
14	TeO ₂ MoO ₃ · 3Fe ₂ O ₃	53	40

Таблиця 2

Вплив концентрації Na або K на каталітичні властивості каталізатора складу 0,5Fe₂O₃ · MoO₃ · 0,85TeO₂ (№ 12, табл. 1), в реакції окислювального амонілізу ізобутилену (умови див. в табл. 1)

№	Промотор та співвідношення М/Мо	Конверсія ізобутилену, %	Селективність по МАН, %	Вихід МАН, %
1	Прототип*	69,3	68,0	47,1
2	0,01 Na	95	58,2	55,3
3	0,02 Na	96	66,1	63,4
4	0,05 Na	96	69,3	66,5
5	0,1 Na	97	78,0	75,6
6	0,5 Na	29	45,0	13,0
7	0,01 K	95	81,1	76,9
8	0,02 K	94	77,3	72,6
9	0,05 K	96	81,0	77,8
10	0,1 K	97	81,0	78,6
11	0,5 K	43	32,3	13,8

* час контакту для прототипу 15 сек, співвідношення ізобутилен NH₃ повітря = 1,72:9,76:58,9.

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор Л. Лукач

Замовлення 4061

Гираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

