

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

SOUČASNÝ STAV A NOVÉ TRENDY
V PRODUKCI AKRYLONITRILU

Tomáš Cvrček

Bakalářská práce

2009

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra fyzikální chemie
Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš CVRČEK**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**

Název tématu: **Současný stav a nové trendy v produkci akrylonitrilu**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

- 1) Naleznete v dostupné literatuře (encyklopedie, webové stránky, odborné publikace a knihy) informace o fyzikálních a chemických vlastnostech akrylonitrilu a jeho významu a použití v chemickém průmyslu.
- 2) Na základě literární rešerše shrňte informace o současných typech velkotonážních výroby akrylonitrilu včetně technických podmínek vedení reakce, typů katalyzátorů atd.
- 3) Pokuste se na základě doporučených přehledových článků a monografií shrnout v současné době zkoumané alternativní cesty produkce akrylonitrilu.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:


Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie



Datum zadání bakalářské práce: **27. února 2009**
Termín odevzdání bakalářské práce: **26. června 2009**


prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.
děkan

L.S.


doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2009

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 22. 6. 2009

Tomáš Cvrček

Poděkovat bych chtěl především svému vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, trpělivost, ochotu a čas, který mi věnoval.

V neposlední řadě bych rád poděkoval i svým rodičům a celé rodině za duševní i materiální podporu a rodinné zázemí po celou dobu mého studia na této škole.

SOUHRN

Cílem této bakalářské práce je přiblížit čtenáři velice významnou monomerní látku – akrylonitril, jež je základem mnoha syntetických materiálů, bez kterých se moderní společnost v současnosti neobejde. Část práce pojednává o jeho základních fyzikálních a chemických vlastnostech, vlivu toxicity na organismus, způsobu přepravy, skladování a jeho následném využití v průmyslu. Větší pozornost je však zaměřena na současný způsob výroby akrylonitrilu, hledání alternativních metod a jejich specifických katalyzátorů.

KLÍČOVÁ SLOVA

akrylonitril, amoxidace, Sohio proces, propen, propan

ABSTRACT

The aim of this bachelor work is to introduce the reader with the very significant monomer substance acrylonitrile, which is a base compound of many synthetic materials modern society cannot get by nowadays. Part of this work handles about the base physical and chemical properties, toxical influence to the organism, the way of transport, way of storage and the subsequent usage in industry. The main attention of this work is aimed at the current manufacture process, the search of alternative methods and their specific catalyts.

KEYWORDS

acrylonitrile, amoxidation, Sohio process, propene, propane

OBSAH

Seznam použitých zkratk a symbolů

1. Úvod	9
2. Akrylonitril	10
2.1. Historie	10
2.2. Fyzikální vlastnosti	11
2.3. Chemické vlastnosti	13
2.4. Toxicita	14
2.5. Skladování a přeprava	16
2.6. Průmyslové využití a spotřeba	16
3. Amoxidace, Sohio proces	20
3.1. Provozní podmínky a rafinace	22
3.2. Katalyzátory	24
3.2.1. Role kyslíku v prostorové mřížce jako katalyzátoru redoxní pevné látky	24
3.2.2. Molybdenanové katalyzátory	26
3.2.2.1. Komerční využití molybdenanových katalyzátorů	29
3.2.3. Antimoničnanové katalyzátory	30
3.2.3.1. Komerční využití antimoničnanových katalyzátorů	31
4. Alternativní zdroje pro výrobu akrylonitrilu	33
4.1. Amoxidace propanu katalyzovaná prostřednictvím směsných oxidů kovů	33
4.2. Katalytická amoxidace propanu založena na oxinitridu směsného oxidu vanadu a hliníku (VAION)	38
4.3. Katalytická amoxidace propanu založena na Fe-zeolitech	40
4.4. Přeměna glycerolu na akrylonitril	42
5. Závěr	45
6. Literatura	46

Seznam zkratek

ACN	akrylonitril
Å	Angström $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
ABS	akrylonitril-butadien-styren
AcCN	acetonitril
BEA	označení zeolitové matrice
bp	boiling point - bod varu
-C	označení kalcinovaného vzorku
CAS	Chemical Abstracts Service – registrační číslo
CNT	carbon nanotubes
D	Debye ($1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$)
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
F	průtok reakční směsi [objem/čas]
FER	označení zeolitové matrice
g	gas phase – plynná fáze
G	Gibbsova volná energie
H	entalpie
h	Planckova konstanta = $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ [J.s]}$
HCN	kyanovodík
hm. %	hmotnostní procenta
HMDE	hexamethylendiamin
-HT	označení hydrotermálně upraveného vzorku
IR	infrared - infračervená spektroskopie
l	liquid phase – kapalná fáze
LD ₅₀	smrtná dávka
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity – prostorová rychlost
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen
MFI	označení zeolitové matrice
MOR	označení zeolitové matrice
M _r	relativní molekulová hmotnost
MTW	označení zeolitové matrice
NB	acrylonitril-butadien
nd	not detected - nezjištěno

n_D^{25}	index lomu při 25°C
Neg	Negligible - zanedbatelný
NG	not given - blíže nespecifikováno
NH_3	amoniak
NU-87	označení zeolitové matrice
OSHA	Occupational Safety & Health Administration
PAN	polyakrylonitril
PET	polyethylen tereftalát
ppm	parts per milion - jednotka pro koncentraci
PVC	polyvinylchlorid
Ref.	reference – odkaz
S	entropie
SAN	styren-akrylonitril
S_{ij}	selektivita na j-tý produkt [%]
Sohio	Standard Oil of Ohio
SRI	Stanford Research Institute
T	teplota [K]
TOF	turn over frequency - frekvence reakčních obrátů
TOS	time on stream - čas reakce
V_{ACN}/V_{cat}	objem akrylonitrilu za hodinu / objem nebo hmotnost katalyzátoru
v_{ACN}/w_{cat}	objem ACN/hmotnostní zlomek katalyzátoru
VAION	vanadium-aluminium oxynitride
X_i	konverze i-té látky [%]
Y_j	výtěžek j-té látky [%]

1. Úvod

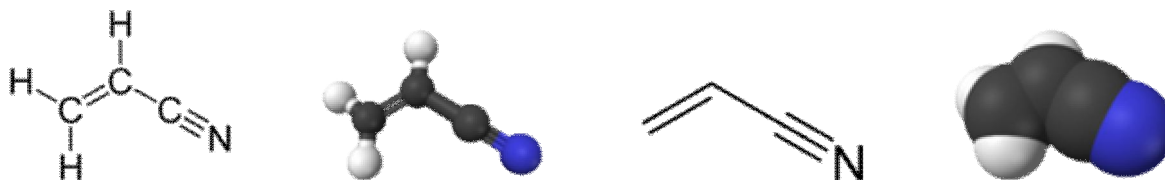
Moderní společnost se v současnosti neobejde bez syntetických materiálů, jako jsou například polyakrylátová vlákna, adiponitril, který je základem pro syntézu Nylonu, akrylamid, nitrilové gumy, PAN vlákna sloužící k náhradě bavlny či vlny, plasty na bázi styren akrylonitrilu (SAN), akrylonitril–butadien–styrenu (ABS) a mnoho dalších [1]. Tyto syntetické materiály mají společný základ, kterým je derivát kyseliny akrylové, akrylonitril (ACN), jenž patří mezi majoritní surové produkty chemického průmyslu [2].

2. Akrylonitril

Akrylonitril (nebo také 2-propennitril, kyanoethylen, vinyl kyanid) je jako každá chemická látka jednoznačně určena specifickým číslem. Číslo je rozděleno pomlčkami do tří zón, z nichž první má proměnný počet číslic, další má vždy právě dvě číslice a poslední zóna obsahuje číslici jedinou, která slouží jako kontrolní součet pro umožnění automatické kontroly správnosti zápisu registračního čísla. Toto číslo je nazváno podle Americké chemické společnosti (American Chemical Society) jako registrační číslo CAS a pro akrylonitril má hodnotu [107-13-1].

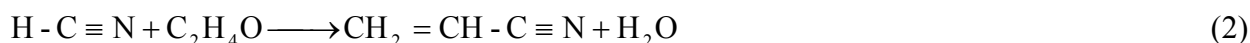
2.1. Historie

Látku o strukturním vzorci $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$ (viz obr. 1) [3] a relativní molekulové hmotnosti $M_r = 53,064$ poprvé připravil v roce 1893 francouzský lékárník Ch. Moureau.



Obr. 1 Grafické modely akrylonitrilu (strukturní, tyčinkový a kuličkový, zjednodušený strukturní, kalotový)

Příprava spočívala v dehydrataci akrylamidu nebo etylenu kyanhydrinen s oxidem fosforečným jako katalyzátorem [4]. Nicméně do roku 1930 nebylo pro akrylonitril nalezeno žádné významné technické nebo obchodní využití. Krátce před druhou světovou válkou uvedla firma I. G. Farbenindustrie na trh syntetický kaučuk, Buna N, založený na kopolymeru z butadienu a akrylonitrilu. Tento syntetický kaučuk byl vysoce odolný vůči rozpínavosti v benzínu, naftě a dalších nepolárních rozpouštědlech. Díky těmto vlastnostem se dostalo projektům týkajících se akrylonitrilu zvláštní podpory během druhé světové války, čímž se stal akrylonitril monomerem s obchodním významem. První způsoby výroby akrylonitrilu, mezi kterými byly buď adice kyanovodíku (HCN) na acetylen (rovnice 1), nebo reakce kyanovodíku s ethylenoxidem a následnou dehydrogenací (rovnice 2), byly provozovány až do 70. let 20. století.



Na zvýšené poptávce akrylonitrilu se velkou měrou podílela především akrylová vlákna, která začala vyrábět firma Du Pont roku 1941 pod označením Orlon. Vzrůstající spotřeba

akrylonitrilu podněcovala hledání nových technologií na zlepšení výroby. Významným dílem se o produkci akrylonitrilu zasloužila americká ropná společnost Standard Oil v Ohiu, jejímž zakladatelem byl John Davison Rockefeller. Způsob výroby, založený na oxidaci propenu a amoniaku (NH_3), získal podle firmy název - Sohio proces. Dnes je na tomto amoxidačním procesu založeno 90 % veškeré produkce akrylonitrilu [5].

2.2. Fyzikální vlastnosti

Akrylonitril je bezbarvá kapalina se slabě nahořklým zápachem, jejíž základní fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Je hořlavá, výbušná a mísitelná s různými organickými rozpouštědly, včetně acetonu, benzenu, toluenu a dalších rozpouštědel. Azeotropy mezi několika z těchto rozpouštědel a akrylonitrilem jsou popsány v tabulce 2. Rozpustnost akrylonitrilu ve vodě při různých teplotách je uvedena v tabulce 3 [6] a termodynamická data pro akrylonitril jsou shrnutá v tabulce 4.

Tabulka 1

Přehled fyzikálních vlastností

Teplota varu za normálního tlaku	77,3 °C
Bod tuhnutí	- 83,55 ± 0,05 °C
Hustota (20 °C)	0,8060 g.cm ⁻³
Viskozita (25 °C)	0,4 m.Pa.s
Index lomu (n_D^{25})	1,3888
Relativní permitivita (33,5 MHz)	38
Dipólový moment (kapalina)	3,51 D
Dipólový moment (pára)	3,88 D
Povrchové napětí (25 °C)	26,63 mN.m ⁻¹
Relativní hustota páry (teoretická; vzduch = 1)	1,83
Kritický tlak	3,54 MPa (35,4 bar)
Kritická teplota	246 °C
Kritický objem	3,798 cm ³ .g ⁻¹

Tabulka 2

Azeotropy akrylonitrilu

Azeotrop	bp*, °C	Koncentrace akrylonitrilu (hmotnostní procenta)
Benzen	73,3	47
Isopropylalkohol	71,7	56
Methanol	61,4	39
Tetrachlormethan	66,2	21
Voda	71,0	88
Trimethylchlorsilan	57,0	7
Tetrachlorsilan	51,2	89

* bp = boiling point = bod varu

Tabulka 3

Rozpustnost akrylonitrilu ve vodě

°C	Hmotnostní zlomek, %	
	Akrylonitril ve vodě	Voda v akrylonitrilu
0	7,15	2,10
10	7,17	2,55
20	7,30	3,08
30	7,51	3,82
40	7,90	4,85
50	8,41	6,15
60	9,10	7,65
70	9,90	9,21
80	11,10	10,95

Tabulka 4

Přehled ostatních fyzikálních vlastností

Teplota zapalování	481 °C
Teplota vznícení (otevřená plocha)	-5 °C
Hranice výbušnosti (vzduch, 25 °C)	3,05-17,0 ± 0,5 obj. %
Spalné teplo (l, 25 °C)	- 1761,89 kJ.mol ⁻¹
Výparné skupenské teplo (25 °C)	32,65 kJ.mol ⁻¹
Teplo polymerační	72,4 ± 2,1 kJ.mol ⁻¹
Molární tepelná kapacita (l)	2,09 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Molární tepelná kapacita (g, 50 °C, 101,3 kPa)	1,204 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Molární skupenské teplo tání	6,611 kJ.mol ⁻¹
Entropie S (g, 25 °C, 101,3 kPa)	274,06 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Volná energie formování ΔG° (g, 25 °C)	195,31 kJ.mol ⁻¹
Entalpie formování ΔH° (g, 25 °C)	184,93 kJ.mol ⁻¹
Entalpie formování ΔH° (l, 25 °C)	150,21 kJ.mol ⁻¹

2.3. Chemické vlastnosti

Z chemického hlediska je akrylonitril velmi reaktivní sloučenina. Dvojná vazba v molekule akrylonitrilu je aktivována konjugací s polárním nitrilem, a proto reaguje různými způsoby. V akrylonitrilu může dojít k samovolné exotermické polymeraci, které se předchází správným skladováním. Homopolymerace a kopolymerace akrylonitrilu probíhá rychle v přítomnosti záření, aniontových iniciátorů nebo volných radikálů, jako například peroxidů nebo diazo směsí. Reakce zahrnuje přenos náboje komplexů mezi různými monomery [7] a vzniklý polymer může být vyprodukován jak v páře, kapalině nebo pevné fázi, tak i v roztoku nebo v dvoufázových systémech. Pouze poslední dvě metody našly uplatnění v průmyslu.

Další důležité reakce, týkající se dvojných vazeb akrylonitrilu, jsou Diels - Alder reakce, hydrogenace, kyanoethylace, hydrodimerizace a hydroformylace. Nejdůležitější reakce, které se účastní nitrilová skupina akrylonitrilu, jsou hydrolyza a alkoholýza. Akrylonitril částečně hydrolyzuje na akrylamid nebo úplně na kyselinu akrylovou za přítomnosti kyseliny jako katalyzátoru [8], [9]. Po několik let byl akrylamid vyráběn částečnou hydrolyzou s kyselinou sírovou na sulfát akrylamidu. V současné době je však preferována reakce akrylonitrilu vedoucí přímo k akrylamidu za použití různých měděných katalyzátorů [10]. Hydrolyzou kyseliny

chlorovodíkové dochází k hydrochloraci na dvojně vazbě za vzniku 3-chloropropionové kyseliny nebo 3-propionamidu, které jsou nežádoucí.

Co se týče pryskyřičných esterů, mohou být vyprodukovány z akrylonitrilu bez přítomnosti kyseliny sírové, zatímco primární alkoholy nikoli. Tato reakce byla užívána zejména pro výrobu methylakrylátu.

Další reakcí akrylonitrilu, katalyzovanou kyselinou sírovou, je reakce s alkeny nebo terciálními alkoholy nanesenými na N-substituovaných akrylamidech, které s formaldehydem tvoří N,N' methylen-bisakrylamid nebo 1,3,5-triakrylhexahydro-s-tri-azin [11].

2.4. Toxicita

Vystavení člověka účinkům akrylonitrilu bylo od počátku průmyslové výroby záležitostí veřejného zájmu a nad otázkou jeho nepříznivých vlivů na zdraví člověka se spekovalo dlouhou dobu. Hlubšího vysvětlení toxických účinků akrylonitrilu se však dosáhlo až v několika posledních letech, díky různým studiím a experimentům týkajících se této problematiky.

Akrylonitril je toxický pro laboratorní zvířata, bez ohledu na cestu vystavení. Proto byly stanoveny hodnoty smrtelných dávek LD₅₀ pro různá zvířata, kterým by působení akrylonitrilu nad tuto hodnotu způsobilo smrt. Myši mají hodnotu smrtelné dávky LD₅₀ 25-50 mg/kg, krysy 78-150 mg/kg a morčata 56 mg/kg.

Toxické účinky způsobené našemu organismu závisí jak na cestě, tak i na stupni vystavení. Akrylonitril může způsobit smrt buď přijímáním potravy, inhalací páry, nebo pouhým pohlcením kapaliny kůží. Symptomy otravy akrylonitrilem se nejdříve projevují podrážděním očí a nosu, slabostí končetin, zhoršeným dýcháním, závratěmi, zvedáním žaludku, dále zhroucením, nepravidelným dýcháním a křečemi vedoucími až k zástavě srdce. Přímý kontakt akrylonitrilu s kůží může způsobit podráždění, v některých případech dokonce alergickou dermatitidu. Chronické účinky nadměrného a dlouhodobého vystavení akrylonitrilu, se mohou projevovat abnormální funkcí jater [12], podrážděním kůže a alergickou dermatitidou. Uvedené příznaky byly pozorovány u některých pracovníků, jež byli nadměrně vystaveni těmto podmínkám. Projev jedovatých účinků akrylonitrilu na člověka v závislosti na způsobu příjmu a dávce je shrnut v tabulce 5.

Ačkoli patří akrylonitril mezi toxické látky, je stále používán ve velkém měřítku hlavně v průmyslu. Právě zde se různými laboratorními experimentálními a epidemiologickými studiemi zjistilo, že mezi pracovníky Du Pont textilní továrny byl vysoký nadprůměr

Tabulka 5

Projev jedovatých účinků akrylonitrilu na člověka [13]

Poškození/dysfunkce	Vystavení		
	Způsob příjmu	Dávka	Průběh
Bolest hlavy, křeče, třes	Inhalace	NG	Akutní
Zvedání žaludku, závrať, zvracení, bolest hlavy	Inhalace	35–220 g.m ⁻³	Akutní
Závrať, zarudnutí, zvedání žaludku, zvracení	Kůži	NG	Akutní
Zarudnutí kůže	Kůži	Konc. kapalina	Akutní
Spálená kůže, puchýře	Kůži	Konc. kapalina	Akutní
Bolest hlavy, špatný spánek, bolest na hrudníku	Inhalace	NG	Měsíce
Bolest hlavy, slabost, únava, zvedání žaludku, zvracení, epitaxe, nespavost	Inhalace	NG	Roky
Bolest hlavy, únava, poškození jazyka, pocení	Inhalace	NG	Chronické
Redukovaný hemoglobin, další hematologické poruchy	Inhalace	2,5–5 mg.m ⁻³	Chronické
Blepharconjunctivitis*	Lokální (pára)	NG	Chronické
Zánět žaludku, zánět tlustého střeva	Pára	5 mg.m ⁻³	Chronické
Alergická dermatitida	Lokální	NG	Chronické

NG = not given = blíže nespecifikováno

* stav, kdy dochází k zanícení očního víčka a spojivky

onemocnění rakovinou. Proto OSHA (Occupational Safety & Health Administration) ustanovila akrylonitril jako karcinogen a jeho použití ve Spojených státech muselo podléhat přísným předpisům. Kromě jiného tyto předpisy vyžadují po zaměstnavateli poskytnout pracovníkům ochranný oděv a příslušné vybavení. Nejčastěji se používá ochranný gumový oděv a gumové rukavice. Nesmí být použity kožené rukavice a z kůže nesmí být ani jiné součásti oděvu (pozor

na boty), neboť akrylonitril jí proniká. Tento oděv musí být udržován funkční častým omýváním a musí být také včas vyměněn (působením akrylonitrilu guma měkne). Při potřísnění oděvu a bot by se mělo všechno okamžitě vyměnit. Oči jsou chráněny ochrannými brýlemi. V blízkosti provozních prostor musí být vývod tekoucí pitné vody pro okamžité omytí kůže a výplach očí při případném potřísnění. Důležité je přiměřené poučení a školení pracovníků, včetně poskytování první pomoci. Při akutní otravě musí být zajištěna možnost včasného podání antidota (amylum nitrosum) spolupracovníkem. K tomu musí být přizpůsobeno vybavení lékárničky pro první pomoc [14].

Akrylonitril, acetonitril (AcCN) a adiponitril jsou klasifikovány vládním nařízením o jedech jako ostatní jedy. Zacházení s nimi podléhá zvláštnímu režimu. V roce 1977 U.S. Federal Drug Administration deklarovala akrylonitril jako nežádoucí látku pro potravinářské přísady a zakázala používání nádob vyrobených z akrylonitrilu pro přepravu nápojů. V dalších potravinových a obalových použitích byly ustanovené hranice pro koncentrace zbytkového monomeru. Německá MAK komise klasifikuje akrylonitril do skupiny III A 2, což znamená, že pro člověka představuje karcinogenní riziko [15].

2.5. Skladování a přeprava

Akrylonitril je velmi hořlavá kapalina, jejíž páry mohou za okolních podmínek tvořit se vzduchem explozivní směs. Toxicita, hořlavost a tlak nasycené páry akrylonitrilu vyžadují, aby byl uchovávan v uzavřených soustavách. Pro skladování za okolních teplot a tlaku, jsou skladovací lodi a potrubí konstruovány z uhlíkové oceli. Pro drsnější podmínky je doporučena nerezová ocel. Nádrže by měly být elektricky uzemněny a vybaveny sprchovými chladiči nebo otvorovými kondenzátory, které zabraňují prostupnosti par do prostředí. Další význam přesně definovaných skladovacích podmínek je v uchovávaní kvality produktu a minimalizování možné polymerace. Akrylonitril je přepravován v cisternových vozech, člunech, ocelových bubnech nebo potrubím.

2.6. Průmyslové využití a spotřeba

Akrylonitril je stále žádanější látkou, a proto jeho poptávka prudce rostla. Informace o poptávce akrylonitrilu v roce 1981 jsou shrnuty v tabulce 6. Tabulka 7 zahrnuje produkce akrylonitrilu u dvou největších producentů akrylonitrilu, USA a Japonska, v letech 1981 - 1996.

Tabulka 6

Shrnuté informace o poptávce a nabídce akrylonitrilu v roce 1981 (v tisících tunách)*

Země	Roční kapacita	Produkce	Import	Export	Spotřeba
Mexiko	74	54	20	-	72
USA	1131	906	Neg **	291	598
Brazílie	60	57	-	35	24
Francie	90	56	53	16	94
Německo	370	250	37	26	262
Itálie	230	119	97	-	228
Velká Británie a Irsko	395	225	45	75	195
Španělsko	75	59	44	-	100
Japonsko	733	477	71	40	515
Jižní Korea	77	52	76	-	159
Taiwan	132	103	Neg **	9	93

* Reprodukováno s povolením World Petrochemicals Program, SRI International [16].

** Neg = Negligible = zanedbatelný

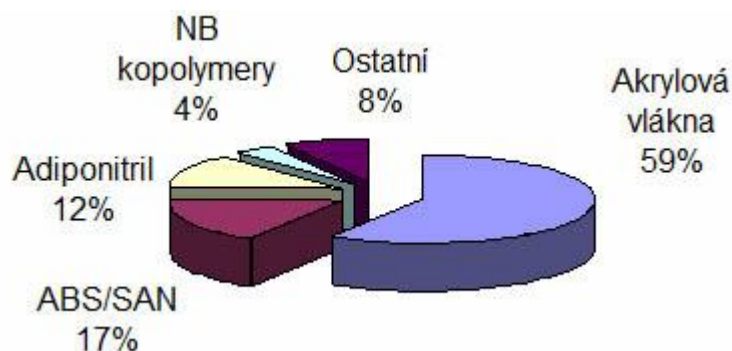
Tabulka 7

Produkce akrylonitrilu (v tisících tunách) v jednotlivých letech [17]

Země	1981	1984	1987	1990	1993	1996
USA	906	1006	990	1214	1129	1530
Japonsko	477	523	573	593	594	675

Akrylonitril je monomerní meziproduct používaný na celém světě pro mnoho aplikací. Většina akrylonitrilu se používá pro výrobu akrylových vláken, druhým nejdůležitějším koncovým produktem je ABS a třetím adiponitril [18] (viz obr. 2 a tabulka 8). Celosvětová spotřeba akrylonitrilu se v letech 1976 až 1988 zvýšila o 52 %, což znamenalo vzrůst produkce z 2500 na 3800 tisíc tun ročně. Tato spotřeba je ukázána v tabulce 9.

Od roku 1960 se díky akrylovým vláknům staly Spojené státy, Japonsko a Dálný východ významnými odbytími akrylonitrilu. Vlákna obsahující 85 hm. % akrylonitrilu nebo více, jsou obvykle označovány jako akrylové plastické hmoty a vlákna obsahující 35-85 hm. % se nazývají



Obr. 2 Použití akrylonitrilu

Tabulka 8

Koncové použití akrylonitrilu v roce 1981 (v tisících tunách)*

	USA	Japonsko	Německo	Itálie	Velká Británie a Severní Irsko	Francie
Akrylová vlákna	315	356	216	209	104	74
ABS/SAN kaučuk	104	89	22	12	13	9
Adiponitril	98	27	**	**	**	**
Akrylamid	28	28	**	**	**	**
Nitril kaučuk	23	15	12	4	2	8
Ostatní	30	10	12	3	76	3
Celkem	598	525	262	228	195	94

* Reprodukováno s povolením World Petrochemicals Program, SRI International [16]

** Zahrnuto v "ostatních" spolu s kyselinou akrylovou / akryláty

Tabulka 9

Celosvětová spotřeba a použití akrylonitrilu (v tisících tunách) [17]

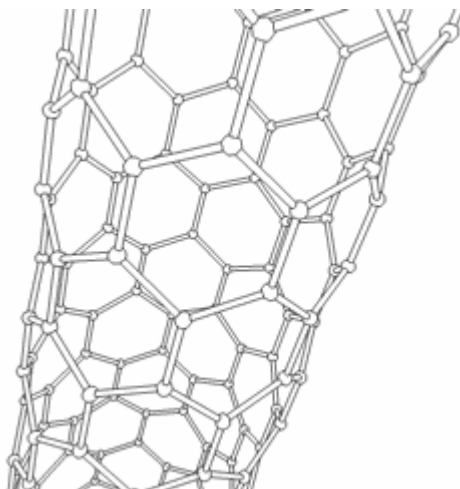
Použití	1976	1980	1985	1988
Akrylová vlákna	1760	2040	2410	2520
ABS pryskyřice	270	300	435	550
Adiponitril	90	160	235	310
Ostatní (včetně nitril kaučuku, SAN pryskyřic, akrylamidu a ochranných pryskyřic)	420	240	390	460

modakryl. Akrylová vlákna jsou v první řadě používána pro výrobu oděvů, zahrnující svetry, vlněné a sportovní oděvy, ale i pro různá domácí bytová zařízení jako koberce, čalounění a všechny možné textilie [17], [19].

Produkce akrylonitril–butadien–styrenu (ABS) a styren–akrylonitrilových (SAN) pryskyřic spotřebují druhé největší množství akrylonitrilu. ABS pryskyřice se produkují roubováním akrylonitrilu a styrenu na polybutadien nebo styren–butadien kopolymer a obsahují asi 25 hm. % akrylonitrilu. Uvedené produkty jsou používány především na výrobu součástek pro automobilová a rekreační vozidla, potrubní armatury a spotřebiče. SAN pryskyřice obsahují 25 – 30 hm. % akrylonitrilu a vyznačují se výraznou číroostí, které je využíváno v přístrojových panelech u automobilů, v přístrojích opatřenými čočkou jako např. lupa, dalekohled, ale i v termoskách.

Další velice významnou látkou, která je hojně využívána, je adiponitril. Ten našel uplatnění především v převedení na hexamethyldiamin (HMDE), který je používán na výrobu nylonu 66. Významným meziproduktem je také akrylamid, jež hraje hlavní roli v produkci polymerů a kopolymerů rozpustných ve vodě. Tyto polymery a kopolymeru mají uplatnění v papírenském průmyslu, při úpravě odpadů, v důlním průmyslu a přispívají ke zvýšení účinnosti čištění olejů.

Polyakrylonitrilová (PAN) vlákna jsou velice pružná, ale zároveň i měkká, proto jsou nevhodnější surovinou na výrobu uhlíkového vlákna pyrolýzou. Poněkud horší fyzikální vlastnosti mají vlákna získaná z alternativních materiálů, například z viskozy nebo pryskyřice. První uhlíkové vlákno (z bambusu) vyrobil Edison v roce 1890. V roce 1955 se podařila určit orientace krystalů uhlíku, což pak umožnilo výrobu těchto vláken v širokém měřítku. V oblasti nanotechnologie byly dokonce vyvinuty umělé svaly z těchto uhlíkových trubiček (CNT - carbon nanotubes, viz obr. 3), které jsou stokrát silnější než lidský sval. V plánu jsou obleky pro americkou armádu, ve kterých budou tyto elementy integrovány. V tomto oděvu by pak vojáci měli snadno překonávat velké terénní překážky a přepravovat těžká břemena [20].



Obr. 3 Schematické zobrazení uhlíkové trubičky

Další kopolymery akrylonitrilu našly uplatnění díky nepropustnosti pro plyny, velké pevnosti a odolnosti proti nárazu. Tyto ochranné pryskyřice konkurují tradičním sklenicím a kovovým nádobám stejně jako PET a PVC na trhu s nápojovými láhvemi. Jejich další aplikace jsou v potravinovém balení nebo jako průmyslová hnojiva a léky.

3. Amoxidace, Sohio proces

Amoxidace se týká vzájemné interakce amoniaku s redukovatelným organickým materiálem v přítomnosti kyslíku a vhodného katalyzátoru, což je rozdíl oproti oxidačnímu procesu, ve kterém se amoniak nevyskytuje. Organickým materiálem je nejčastěji alken, alkan nebo aromatický uhlovodík. Kyslík může být do reakce dodáván buď jako čistý O₂, ale běžněji užívaný je vzduch.

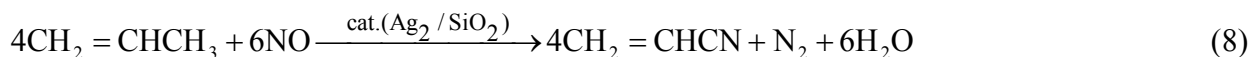
Katalyzátory jsou pevné látky, nejčastěji směsné oxidy kovů s různým mocenstvím. Tyto heterogenní katalyzátory mají oxidačně - redukční charakter, z toho důvodu jsou snadno redukovatelné amoniakem a uhlovodíky a zároveň rychle reoxidovány kyslíkem přítomným v reakční směsi. V tomto případě, kdy je odtržen kyslík z krystalové mřížky katalyzátoru, vznikne v mřížce díra, která je automaticky doplněna dalším kyslíkem ze vzduchu.

Amoxidace alkenů (rovnice 3) je šesti elektronová oxidace, poskytující požadovaný produkt, což je v našem případě nenasycený nitril a voda. Zpravidla je očekáváno, že je amoxidace obtížnější a náročnější proces než oxidace, která je náročnější a těžší než oxydehydrogenace. Redukční katalyzátory, které katalyzují tyto tři reakční typy, mají velice podobné vlastnosti. Poněvadž jsou katalyzátory urychlující amoxidaci obecně složité komplexy, obsahují strukturu všech tří reakčních typů dohromady. Z toho důvodu nemusí katalyzátor pro oxydehydrogenaci bezpodmínečně katalyzovat amoxidaci. Nicméně katalyzátory amoxidace obecně katalyzují obě reakce, jak oxidační, tak i oxydehydrogenační. Pokud bychom ale chtěli dosáhnout maximálních výtěžků daného produktu v nějaké určité oxidační třídě, musí být příslušný katalyzátor pro zmíněnou reakci optimalizován a přesně definován.

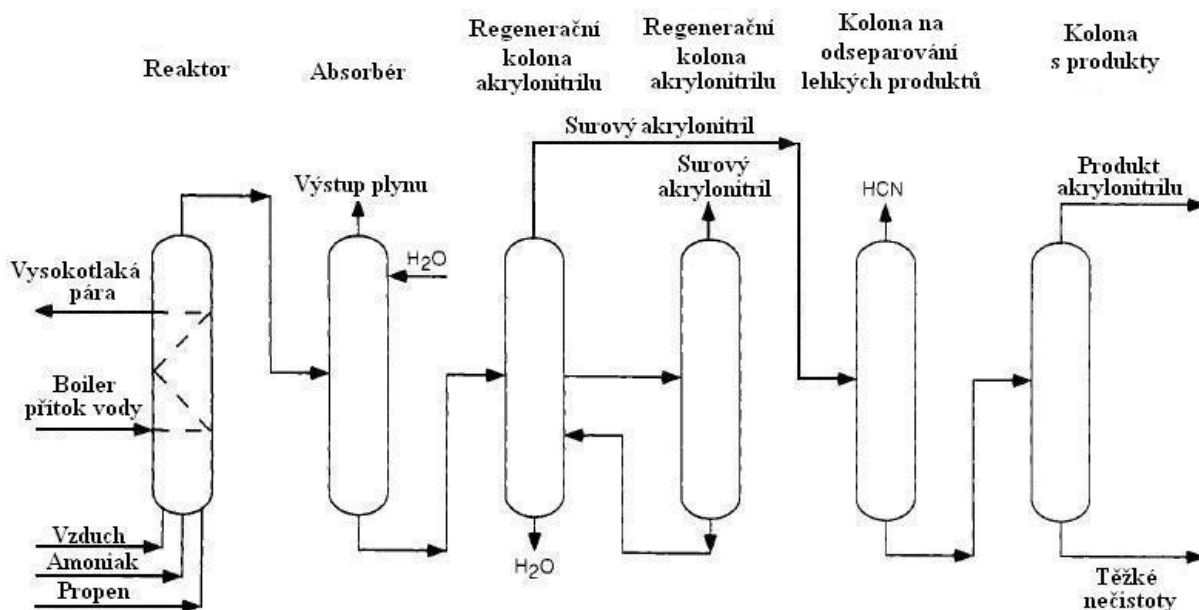


Před objevením amoxidačního Sohio procesu se zkoušelo mnoho různých jiných způsobů výroby. Jedním z nich byl proces založený na bázi acetylen/HCN (rovnice 4) zkoušený firmami Du Pont, American Cyanamid and Monsanto; na jiném procesu etylenoxid/HCN (rovnice 5) pracovali Union Carbide, American Cyanamid and BASF (dříve část I. G. Farben Industries).

Další zastaralé cesty vedoucí k akrylonitrilu byly založeny na reakci acetaldehydu/HCN (rovnice 6), ethylkyanidu (rovnice 7) a propen/NO (rovnice 8).



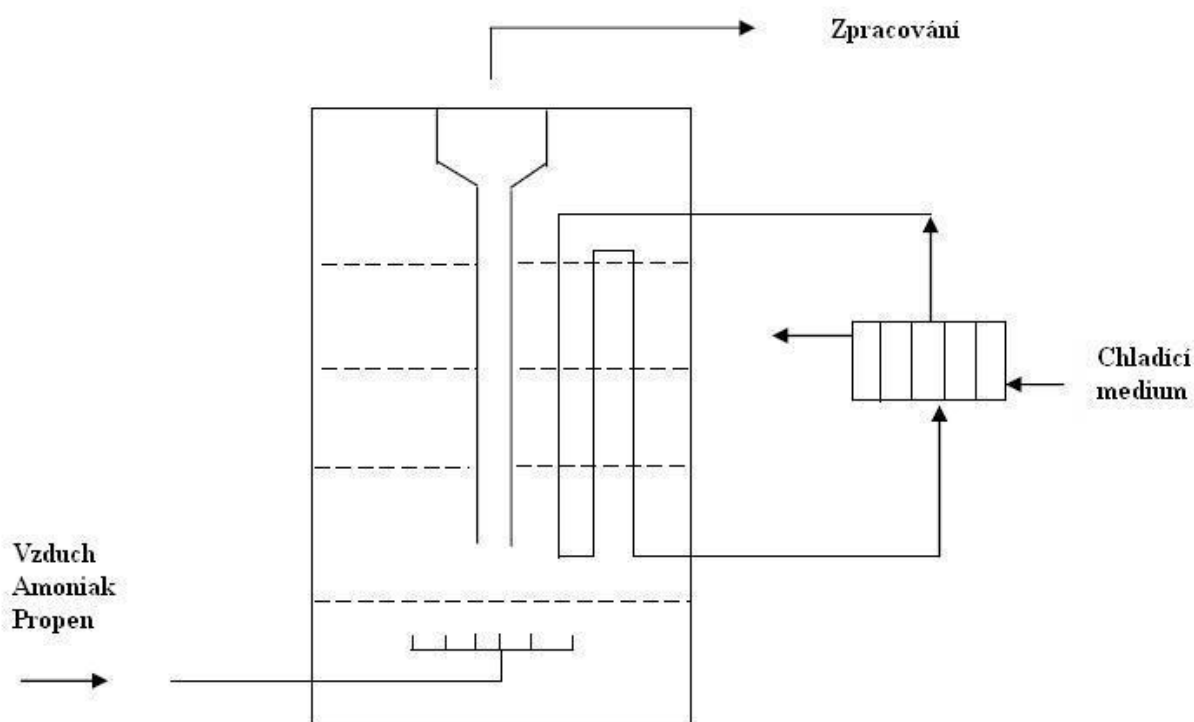
Vzhledem k drahým výchozím materiálům a provozním podmínkám byly tyto procesy celkem rychle nahrazeny účinnějším a ekonomičtějším amoxidačním Sohio procesem (rovnice 9). Poslední komerčně využívané továrny založené na těchto drahých technologiích byly zavřeny od roku 1970. Amoxidační Sohio proces získal celosvětově uznanou licenci a v současné době odpovídá asi s 50 továrnami za veškerou produkci akrylonitrilu ve světě, která ročně činí kolem 5 miliard kilogramů.



Obr. 4 Amoxidační Sohio proces na výrobu akrylonitrilu

3.1. Provozní podmínky a rafinace

Pro komerční amoxidační Sohio proces (viz obr. 4) je nejčastěji používán fluidní reaktor (viz obr. 5) s pohyblivým ložem, přes které přechází vzduch s amoniakem a propenem. Reaktory mají asi 10 metrů v průměru a obsahují asi 75 000 kg katalyzátoru o různých velikostech částic. Rozdělení velikosti částic má zásadní vliv na kvalitu fluidizace (což je způsob úpravy práškových a sypkých hmot, při němž nabývají vlastnosti kapalin). Pro optimální fluidizaci by měly být použity částice, jejichž průměr je menší než 40 μm .



Obr. 5 Detail fluidního reaktoru pro katalytickou amoxidaci propenu

Lože reaktoru je udržováno při konstantní teplotě a v závislosti na použití katalyzátoru o určitém složení se teplota pohybuje mezi 400 a 500 $^{\circ}\text{C}$. U složitějších vícesložkových katalyzátorů je v současnosti udržována teplota kolem 420 - 450 $^{\circ}\text{C}$. Provozní tlak je v rozmezí mezi 1,5 až 3 bary. Vyšší tlak potlačuje bočné a následné reakce meziproductů a reguluje výšku lože katalyzátoru, přes kterou přecházejí působící plyny. Potřebná rychlost proudícího plynu je v rozmezí 0,2 - 0,5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Přívod plynů vstupujících do reaktoru je rozdělen tak, že vzduch vstupuje do reaktoru ve spodní části přes provzdušňovací rošt, zatímco propen s amoniakem prochází běžným kropidlem umístěným mírně nad provzdušňovacím roštem. Provzdušňovací rošt a přívod kropidla je umístěn přímo na katalyzátorovém loži, což minimalizuje volný prostor, zmírňuje možné homogenní fázové spalování plynu, které by mohlo vést k nežádoucím odpadním produktům a zároveň předchází možným explozím. Jakmile jsou

amoniak a uhlovodík v kontaktu s katalyzátorem, je explozi a nekontrolovatelnému hoření zabráněno, protože povrch katalyzátoru je účinným zachytávačem volných radikálů. Proto je důležité podotknout, že za 35 let komerční výroby akrylonitrilu amoxidačním procesem ještě nedošlo k žádné explozi.

Fluidní lože reaktoru obsahuje mnoho parních vývodů, kterými se odvádí teplo uvolněné z exotermické reakce ven z reaktoru a tím udržuje konstantní teplotu v celém reaktoru. K regulaci reakční teploty slouží parní trubky, které vytváří vhodné přepážky ve vnitřku reaktoru, čímž zlepšují fluidizaci katalyzátoru a minimalizují zpětné míchání. Toto uspořádání proto poskytuje spíše pseudo - pístový tok než zcela míchaný, který je u klasického fluidního reaktoru. Velkou výhodou pseudo - pístového toku je především minimalizování nežádoucích meziproductů a odpadních látek, které vznikají následnými reakcemi. Reaktor má na vrcholu příslušnou expanzní komoru, poskytující prostor pro zředěnou fázi katalyzátoru a prostor pro cyklón, který efektivně odstraní drobné částice katalyzátoru a vede je spádem zpátky do přívodové komory reaktoru.

Proces amoxidace je jednostupňový, konverze činí 98 %, což znamená, že z 1,1 kg propenu získáme asi 1 kg akrylonitrilu. Významnými vedlejšími produkty jsou především HCN (asi 0,1 kg na kg vyprodukovaného akrylonitrilu), který je v první řadě používán jako výchozí materiál ve výrobě methylmetakrylátu a acetonitril (asi 0,03 kg na kg vyprodukovaného akrylonitrilu), který je běžně užívaný jako průmyslové rozpouštědlo hlavně v gumárenském průmyslu.

Výtok z ohřátého reaktoru je chlazen protiproudem vody v absorbéru a nezreagovaný amoniak je neutralizován kyselinou sírovou. Následný síran amonný, který je odjímán, se používá jako umělé hnojivo. Plyny, které odcházející z absorbéru, skládající se zejména z N_2 , CO, CO_2 a nezreagovaných uhlovodíků, jsou buď ventilovány ven, nebo prochází přes spalovací pec, kde se CO a uhlovodíky spalují na CO_2 a vodu. Tento proces se tak stal šetrným vzhledem k životnímu prostředí a je proto v současnosti preferovaný jako nejběžnější druh výroby. Směs akrylonitrilu a roztoku ze spodu absorbéru přechází do regenerační kolony, produkující surový akrylonitril, v němž je obsažena i HCN, která byla v původní amoxidační reakci brána jako konečný produkt. Spodní část kolony přechází do druhé regenerační kolony, kde je odstraňována voda a je produkován surový acetonitril. Surový acetonitril je buď spálen, nebo je dále zpracováván v regenerační koloně na kvalitnější rozpouštědlo. Surový akrylonitril, který je odebírá z regenerační kolony na výrobu acetonitrilu, je dále smíchán s proudem hlavního surového akrylonitrilu a veden do kolony, kde se odseparují nejlehčí produkty jako kyanovodík. Spodní část obsahující největší množství akrylonitrilu je vedena do kolony s produkty, z jehož

vrchní části je odebírán akrylonitril na tvorbu akrylových vláken (minimálně 99,4 %). Vysokovroucí nečistoty ze spodní části jsou spáleny v hlubinných vrtech nebo jinak upraveny v souladu se životním prostředím. Tyto přípustné metody bezpečného zpracování zahrnují biologické čištění, mokrou vzdušnou oxidaci a zpopelnění.

Samozřejmě je jasné, že katalyzátory, které poskytují vyšší výtěžky akrylonitrilu a zároveň nižší výtěžky meziproductů (akrolein, kyselina akrylová, oxazol, sukcinonitril atd.), jsou běžnými katalyzátory v průmyslovém prostředí a znečišťují naše ovzduší. Z toho důvodu probíhá stále více výzkumů zaměřených na navrhnutí reakcí, které budou ještě účinnější a šetrnější k životnímu prostředí. Nejefektivnější katalyzátory použité pro amoxidaci alkenů v komerčních reaktorech jsou komplexy oxidů kovů - molybdenany nebo antimoničnany. Bylo provedeno mnoho studií zaměřených na základní vlastnosti, složení katalyzátorů a jejich následné zdokonalení, ale stále je co zlepšovat.

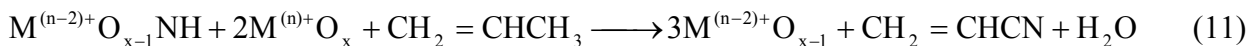
Účinné katalyzátory amoxidace jsou vícefunkční a mají aktivní místa složená z nejméně dvou sousedních oxidů kovů. Mezi nimi působí optimální vazebné síly kov - kyslík, které jsou rychle redukovatelné a reoxidovatelné. Jednotlivá aktivní místa musí být od sebe prostorově izolována (dosáhnou tak požadované produktové selektivity) a jsou schopna se buď oddělit z kyslíku a zařadit se tak do mřížky pevného katalyzátoru, nebo musí být umístěna v nejbližším okolí pomocných reoxidačních míst, která obsahují kovy mající snadno redukovatelný pár. Aktivní a reoxidační místa jsou sice odlišná, ale musí mezi sebou komunikovat. Komunikace probíhá na základě rychlé pohyblivosti mezi elektrony, mřížkou s kyslíkem (O_L^{2-}) a aniontovou vakancí.

3.2. Katalyzátory

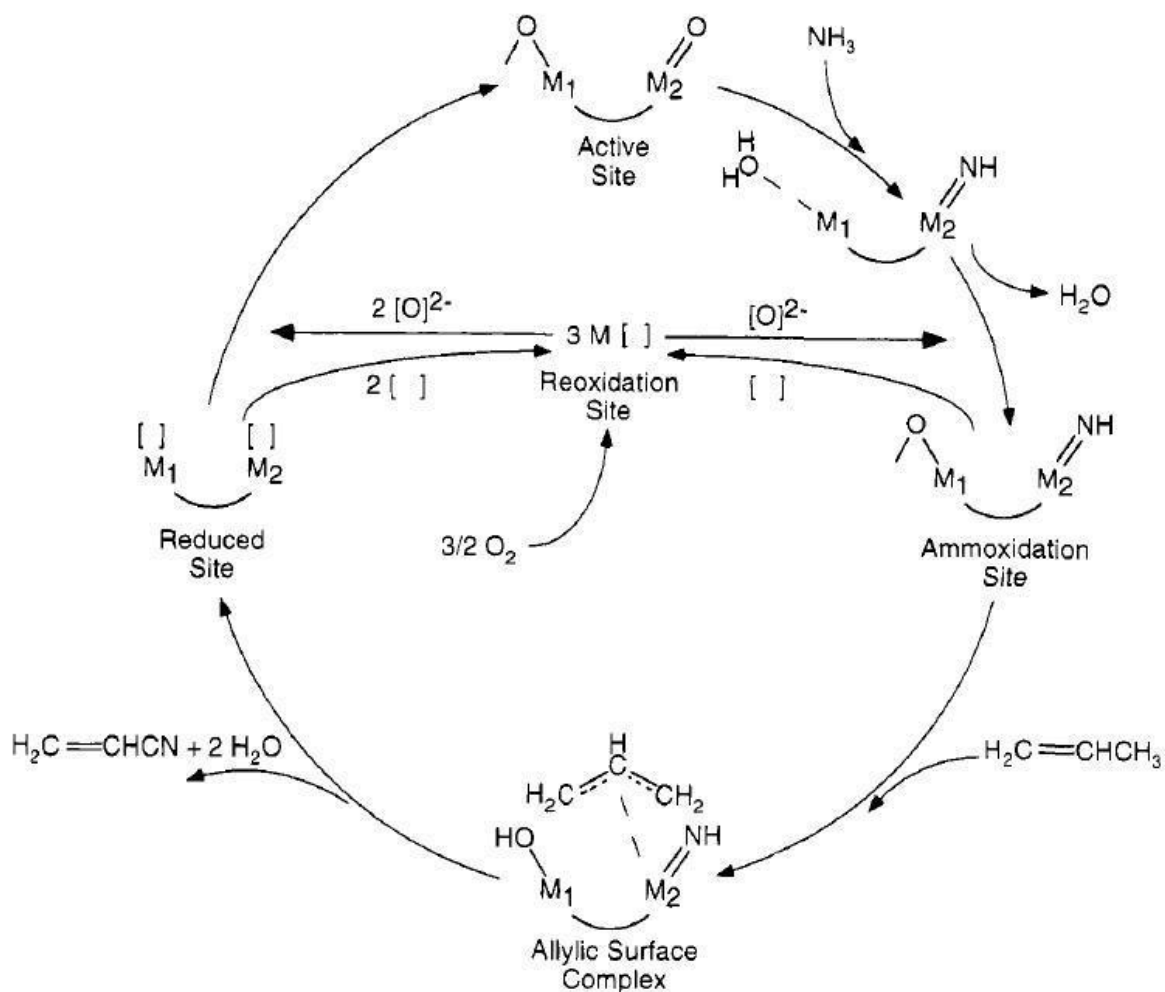
3.2.1. Role kyslíku v prostorové mřížce jako katalyzátoru redoxní pevné látky

Jak už bylo zmíněno, jsou katalyzátory amoxidace pevné materiály, v jejichž mřížce je obsažen kyslík, který se účastní katalytického procesu. Jakmile je odstraněn reakcí amoniaku s uhlovodíkem na příslušný nitril, je následně doplněn reoxidací katalyzátoru z plynné fáze. Tento fakt byl rozpoznán začátkem vývoje selektivní oxidace a objevením amoxidačních katalyzátorů v Sohio procesu [21]. Toto tvrzení bylo založeno na hypotéze, že kyslík obsažený v mřížce určitých kovových oxidů může sloužit jako lepší selektivní oxidační činidlo než molekulový kyslík. Tudíž v amoxidaci propenu na akrylonitril reaguje kyslík v mřížce (O_L^{2-})

nejdříve s amoniakem, kde se na povrchu tvoří NH^{2-} (rovnice 10) a voda, která dále reaguje s propenem a dalším mřížkovým kyslíkem tvořícím akrylonitril a vodu (rovnice 11).



Mřížka s kyslíkem je opravdu zapojena do katalytických procesů, především v selektivní oxidaci a amoxidaci alkenů. To bylo dostatečně přesvědčivě demonstrováno experimentováním s používáním izotopu $^{18}\text{O}_2$ namísto $^{16}\text{O}_2$ a pozorováním distribuce izotopů produktů, které vznikaly nejdříve [22]. Pro efektivní provedení redoxního procesu musí být amoxidační katalyzátory rychle redukovatelné a musí též vykonávat komplexní sekvenci procesů vzniku a zániku vazeb. Srovnání příslušných volných energií je znázorněno v tabulce 10 [23] a na obrázku 6 je zobrazen generalizovaný mechanismus amoxidace alkenů.



Obr. 6 Generalizovaný mechanismus amoxidace alkenů

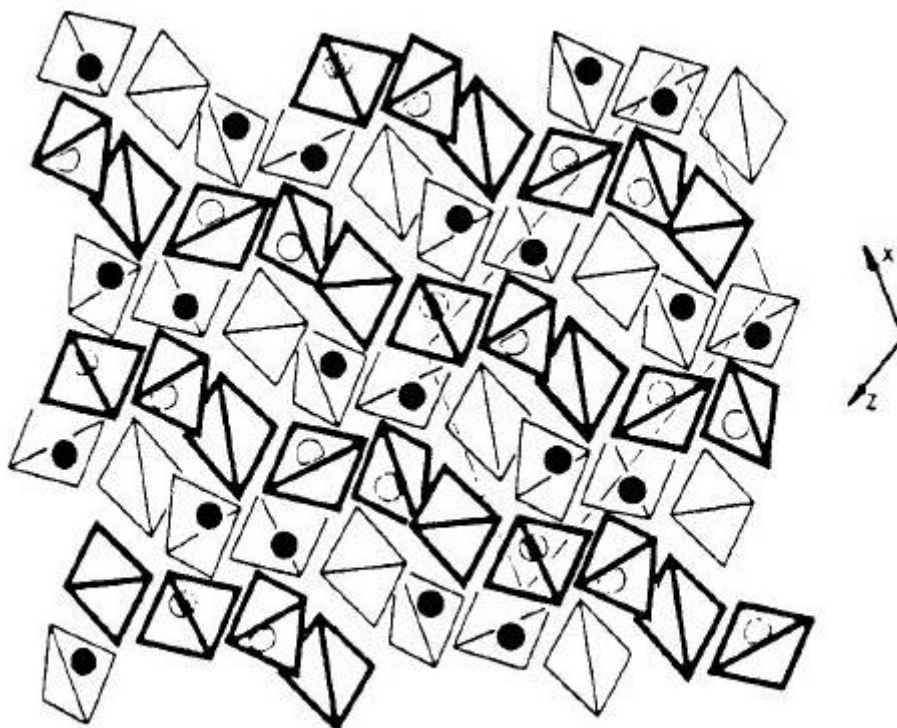
Tabulka 10

Termodynamika amoxidačních reakcí [23]

Reakce	ΔG° (427 °C) [kJ.mol ⁻¹]
$C_3H_6 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \Leftrightarrow CH_2CHCN + 3H_2O$	-569,4
$C_3H_6 + \frac{3}{2}NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \Leftrightarrow \frac{3}{2}CH_3CN + 3H_2O$	-595,4
$C_3H_6 + 3NH_3 + 3O_2 \Leftrightarrow 3HCN + 6H_2O$	-1144,2
$C_3H_6 + 3O_2 \Leftrightarrow 3CO + 3H_2O$	-1275,9
$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \Leftrightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	-1940,8

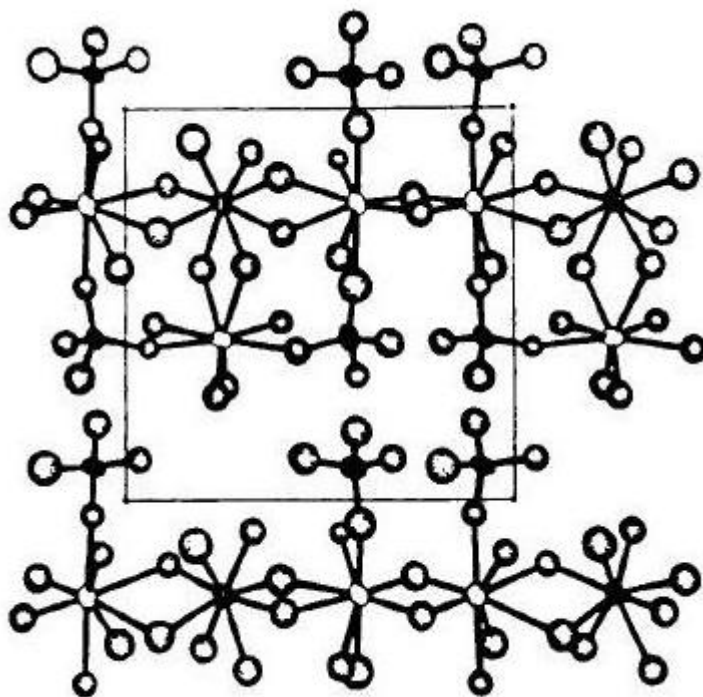
3.2.2. Molybdenanové katalyzátory

Nejstudovanější a nejvýznamnější amoxidační katalyzátory jsou založené na bismutu a molybdenu. Mezi nejdůležitější fáze, které jsou v poměru Bi:Mo 2:3 až 2:1, patří α -Bi₂Mo₃O₁₂, β -Bi₂Mo₂O₉ a γ -Bi₂MoO₆. α fáze, obsahující odvozenou fázi CaWO₄, je založena na tetraedrálním uspořádání Mo a má 1/3 kationtových vakancí (viz obr. 7).



Obr. 7 Krystalová struktura α -Bi₂Mo₃O₁₂. Pohled je podél osy c dílčí buňky CaWO₄. Černé tečky a kroužky reprezentují Bi atomy nad a pod tetraedrálním MoO₄. Mo atomy uvnitř tetraedru nejsou ukázány.

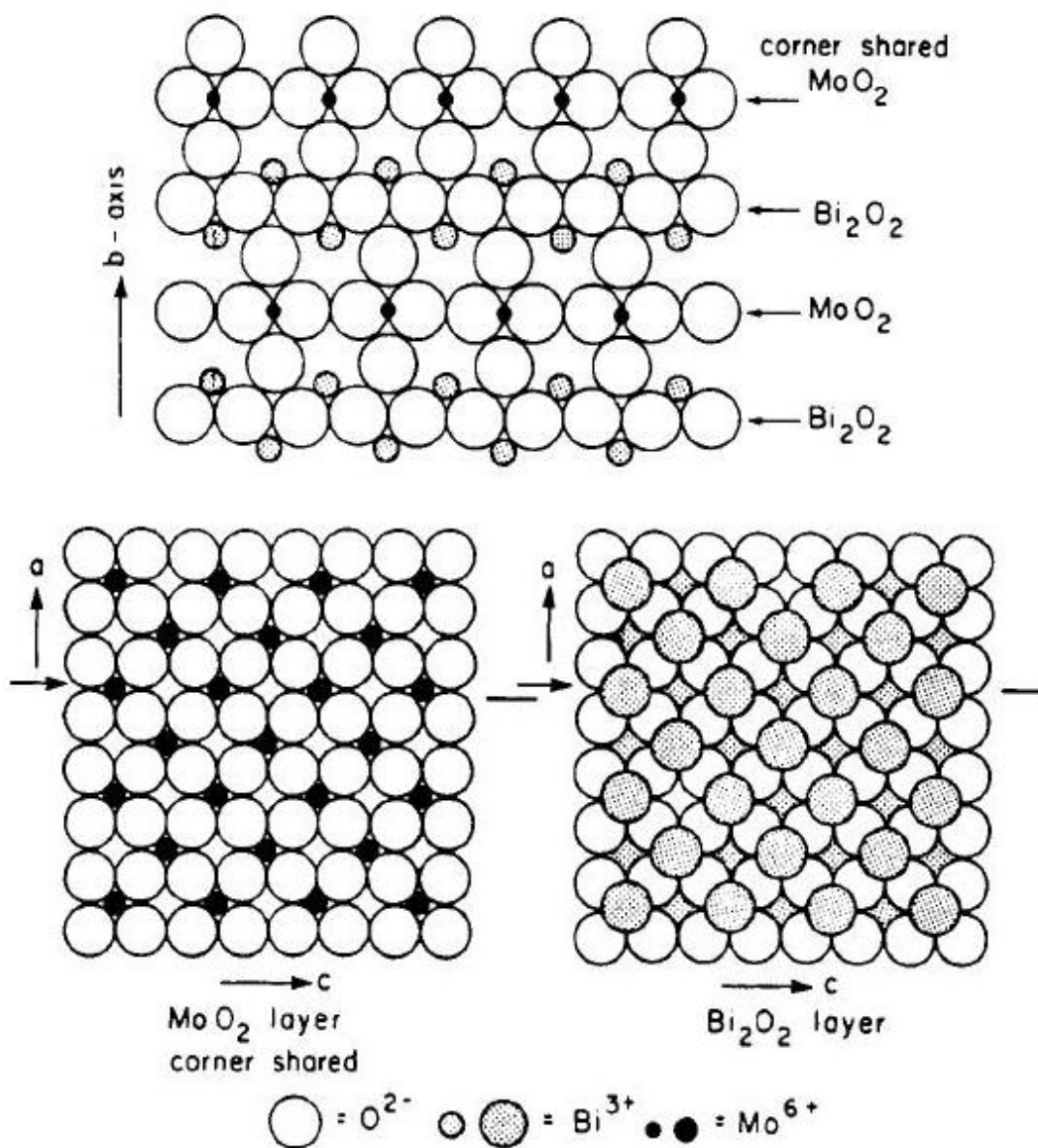
β struktura má rysy obou, a to jak α struktury, tak i γ struktury. Molybdenové uspořádání je tetraedrální, příbuzné jako v α struktuře, ale obsahuje 1/9 kationtových vakancí (viz obr. 8). Bismut má většinou koordinaci podobnou γ struktuře s uspořádáním Mo oktaedrálně. Tento, velmi důmyslný a vysoce účinný komplex, je základem současně používaných komerčních amoxidačních katalyzátorů (viz obr. 9).



Obr. 8 Struktura β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ je zobrazena v rovině a-c. Elementární buňka je naznačena ve vodorovné ose a. Atomy kyslíku jsou zastíněny. Molybden má tetraedrální uspořádání a bismut oktaedrální. Výřez je asi $z=1/8$.

Nejvyšší výtěžky amoxidačních reakcí jsou získány katalýzou β fáze, dále pak následuje α fáze a nakonec γ fáze [24]. Nicméně optimálních amoxidačních výtěžků je též dosaženo směsí těchto fází, která se zdá být odrazem povrchového složení a je v podstatě fází β (tj. poměr Bi:Mo je 1:1). Možná ještě zajímavější je směs α a γ fáze. Pokud jsou obě dvě fáze důkladně promíchány a jsou v dobrém fyzickém kontaktu, tak amoxidační výtěžky výrazně převyšují výtěžky katalyzované jednotlivými fázemi.

Amoxidační výtěžky mohou být podstatně zlepšeny zařazením přídavných prvků do struktury molybdenanů, mezi které patří zejména redukční prvky (Fe, Cr, Ce). Těmto molybdenanům pak říkáme dvousložkové. Jestliže proběhne substituce přímo do původních molybdenanů (tj. v závislosti na rozpustnosti příslušných elementů a kompatibilitě fází), tak získáme nový a efektivnější katalyzátor. Příklady těchto katalyzátorů jsou $\text{Bi}_{a-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$



Obr. 9 Struktura γ -Bi₂MoO₆.

a Bi_{a-x}Ce_xMo_yO_z. Jednofázová složení těchto systému se zlepšenou efektivitou sice existují, ale jen ve velmi malém množství kvůli rozpustnosti. Příkladem novějšího složení katalyzátorů jsou látky o empirickém vzorci M²⁺_aFe³⁺_{10-a}Bi_xMo_yO_z, kde M²⁺ je Fe²⁺ nebo Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺ anebo Mn²⁺. Zastoupení prvků je velice důležité, poněvadž i nepatrný rozdíl ve složení má vliv na výtěžek reakce. Například při absenci Fe³⁺ ostře vzrůstá výtěžek akrylonitrilu z 18 % na 82 %, poté zůstává produkce na stejné úrovni a nakonec výtěžek prudce klesá na 21 %, kdy se M²⁺ blíží k nule. Zajímavý a složitý systém je Bi_{2-x}Ce_xMo₃O₁₂. Systém vykazuje tři katalytická optima [25]. Jedno z optim udává příslušné složení bohaté na bismut, druhé na cer a obě se shodují s danými limitami rozpustnosti jednofázových tuhých roztoků. Třetí katalytické

optimum je pozorováno ve dvoufázovém Bi - Ce molybdenanu a odpovídá minimu volné energie míchání dvou tuhých roztoků v rovnováze.

3.2.2.1. Komerční využití molybdenanových katalyzátorů

Nejdůležitější komerční amoxidační katalyzátory jsou kovové molybdenany. První komerčně užívaný katalyzátor, který našel uplatnění v průmyslové výrobě, užívaný od roku 1960 v Sohio procesu, měl empirický vzorec $\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$ a byl nanesen na SiO_2 (50 % pokrytí) (viz tab. 11).

Tabulka 11

Čtvrtprovozní (modelový) fluidní reaktor s pohyblivým ložem propenu a s katalyzátorem, jehož povrch byl tvořen z 50 % $\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$ a z 50 % SiO_2 [24]

Produkt	Výtěžek na bázi uhlíku [%]
Akrylonitril	65,20
Acetonitril	4,00
Akrolein	0,09
HCN	4,10
CO	5,50
CO ₂	16,80
Celkem	95,69
Rovnováha uhlíku	95,60
Nezreagovaný NH ₃	8,20

Navážka katalyzátoru 566 g; teplota 470 °C; okolní tlak : přívod propenu : vzduchu : NH₃ = 1 : 13 : 1 : 1,1; prostorová rychlost = 0,0253; doba kontaktu = 9,1s.

První zlepšení výše uvedeného složení přišlo s vnesením redukčních prvků. Katalyzátor o složení $\text{Fe}_{4,5}\text{Bi}_{4,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$ byl nanesen na SiO_2 (50 % pokrytí) z důvodu větší stability. Další a velmi významné zlepšení vlastností katalyzátoru bylo dosaženo díky prvním vícefázovým, vícesložkovým katalyzátorům. Empirický vzorec pro tuto třídu můžeme zapsat jako $\text{K}_a(\text{Ni},\text{CO})_b\text{Fe}_c\text{BiPMo}_{12}\text{O}_x$ a tento oxid byl opět nanesen na SiO_2 (50 % pokrytí). Koncentrace Fe a Bi byly sníženy a dvojmocné prvky jako Ni a Co byly vloženy do struktury. Také bylo přidáno

malé množství zásady jako například draslík a výsledkem byl velmi stabilní a snadno řízený katalyzátor, poskytující vyšší výtěžky, vyšší výrobní kapacitu alkenů a dlouhou životnost.

Další zlepšení Bi molybdenanů se týkalo jemnějšího doladování předcházejícího složení. Proto mělo nové složení ještě komplikovanější a rafinovanější složení, což si můžeme ukázat na následujícím vzorci, který měl podobu $(K,Cs)_a(Ni,Co,Mn)_{9,5}(Fe,Cr)_{2,5}BiMo_{12}O_x$ [26]. Čtvrtprovozní modelový výtěžek akrylonitrilu pro tento katalyzátor je v rozmezí mezi 78 a 82 %, výtěžky v praxi jsou samozřejmě menší a činí lehce pod 80 %. Přídavek Mn slouží ke stabilizaci dvojmocného molybdenanu zahrnující regenerační fázi. Cr^{3+} snižuje koncentraci Fe^{3+} v aktivní fázi $BiMo_3O_{12}$. Cs optimalizuje elektronické, strukturální a kyselé vlastnosti povrchu. Katalyzátory tohoto složení řídí reakce v komerčních reaktorech více než 10 let nepřetržitého provozu.

Posledním vylepšením byl katalyzátor, složený z několika komplexů o empirickém vzorci $(K,Cs)_a(Ni,Mg,Mn)_{7,5}(Fe,Cr)_{2,3}Bi_{0,5}Mo_{12}O_x$, který byl nanesen na SiO_2 (50 % pokrytí). Výtěžky jsou přibližně stejné, ale z mřížky je vyloučen Co, který je nahrazen Mg. Dále byly zkoušeny katalyzátory na bázi Te místo Bi, ale kvůli vysoké těkavosti telluru nenašly praktické využití.

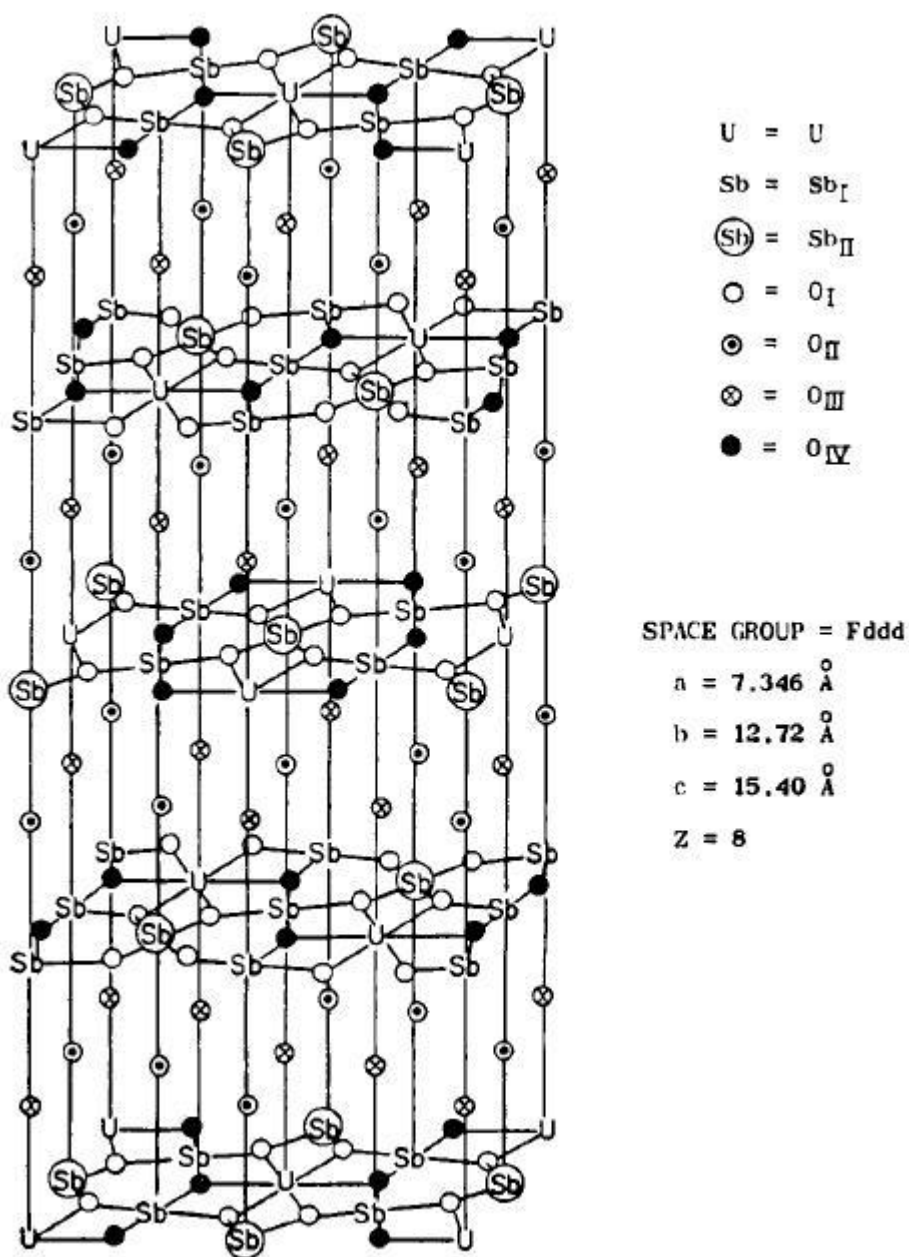
3.2.3. Antimoničnanové katalyzátory

Druhou nejdůležitější skupinou amoxidačních katalyzátorů jsou antimoničnany. Z těchto směsí jsou nejdůležitější ty, které obsahují alespoň jeden z prvků U, Fe, Sn, Mn nebo Ce. Všechny uvedené pomocné prvky mají více oxidačních stavů, a tudíž jejich redoxní potenciál leží nad potenciálem redoxního páru $Sb^{5+/3+}$. Z toho důvodu dochází k reoxidaci antimoničnanů, které tak svým uspořádáním vytváří příznivé prostředí pro amoxidaci.

Neexistuje žádná jednotná struktura, která by popisovala všechno k výše zmíněným antimoničnanům. Aktivní fáze antimoničnanu s uranem je ve formě USb_3O_{10} . Je to jednoduchá fáze kosočtverečné struktury (obr. 10) obsahující všechny základní amoxidační funkce uvnitř jednotné fáze.

Kromě antimoničnanů založených na uranu dosáhly komerčního využití i antimoničnany založené na Fe. Aktivní fázi v těchto katalyzátorech je $Fe_2Sb_2O_7$, který má trirutilovou strukturu. V přírodě se vyskytují jen velice vzácně a to ve formě minerálu nazývaným tripuhyit. Další antimoničnany, které se chovají podobně jako Fe antimoničnany a mají podobnou strukturu, jsou ty, které obsahují jako redukční prvek Mn, V nebo Ce. Všechny tyto antimoničnany vyžadují nadbytek antimonu a mohou být dále vylepšeny přidáním jistých vybraných prvků.

Poslední třídou z efektivních antimoničnanů je taková, která je založena na bázi Sn. Aktivní fázi jsou oxidy Sn-Sb, považované v tomto složení za tuhý roztok [27].



Obr.10 Elementární buňka USb_3O_{10} .

3.2.3.1. Komerční využití antimoničnanových katalyzátorů

Nejvýznamnější a nejvíce studované antimoničnanové katalyzátory jsou založeny na bázi uranu. Sohio komercializoval tyto katalyzátory v letech 1960 - 1970. Katalyzátor o složení $USb_{4,6}O_x$ (tj. $USb_3O_{10} \cdot 0,8Sb_2O_4$) byl nanesen na SiO_2 (50 % pokrytí). Výtěžky jednotlivých

produktů z amoxidačních reakcí jsou zobrazeny v tabulce 12 a [28] překonaly dokonce i ty reakce, které byly katalyzovány $\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$.

Tabulka 12

Čtvrtprovozní (modelový) fluidní reaktor s pohyblivým ložem propenu a s katalyzátorem, jehož povrch byl tvořen z 60 % $\text{USb}_{4,6}\text{O}_x$ a z 40 % SiO_2 [28]

Produkt	Výtěžek na bázi uhlíku [%]
Akrylonitril	82,5
HCN	5,7
Acetonitril	Stopové množství
Akrolein	Stopové množství
Propen	0,3
CO_2	6,7
CO	3,4
Celkem	98,2
Nezreagovaný NH_3	21,1

Navážka katalyzátoru 650 g; velikost částic $\geq 88 \mu\text{m} / \leq 44 \mu\text{m}$ v poměru hmotnostních procent 15 : 30; teplota 482 °C; tlak = 1,14 bar, dodávané množství; propen : vzduch : $\text{NH}_3 \equiv 0,008 : 0,087 : 0,095 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; povrchová doba kontaktu 8,0s; doba náběhu 30 min; regenerační doba 30 min

Jediná nevýhoda tohoto katalytického systému spočívala v tom, že bylo velice obtížné držet tento systém v požadovaném vysokém oxidačním stavu. Avšak tento nedostatek byl velmi výhodně vyřešen zavedením vnitřní regenerační zóny do spodku reaktoru. Proto stojí určitě za povšimnutí, že díky Sohio se tak stal tento katalyzátor největším nejaderným použitím uranu. Nicméně samotný katalyzátor obsahoval ochuzený ^{235}U , který musel být postupem času s ohledem na životní prostředí z komerčního použití vyřazen. Proto se v komerčních reaktorech začaly užívat katalyzátory založené buď na Fe antimoničnanech, nebo na vícesložkových Bi molybdenanech.

Na závěr můžeme říci, že katalyzátory založené na antimoničnanech vynikají při nízkých výrobních kapacitách, bohužel se však nemohou rovnat moderním, vícesložkovým Bi molybdenanům, které je převyšují jak z hlediska ekonomického, tak i provozního.

4. Alternativní zdroje pro výrobu akrylonitrilu

Veškerý akrylonitril, který je získáván Sohio procesem, je založen na amoxidaci propenu. Propen je však důležitou surovinou nejen pro výrobu akrylonitrilu, ale také pro výrobu ethylenu, kumenu, polypropylenu, isopropylenu a mnoha dalších látek. Jelikož je propen získáván z neobnovitelných zdrojů, především ropy, roste kromě jeho poptávky i cena. Proto se hledají alternativní zdroje surovin pro výrobu akrylonitrilu, mezi které patří mnohem levnější a dostupnější alkany. Bohužel jejich nevýhodou je jejich energeticky náročná aktivace, vyžadují náročnější provozní podmínky a velmi účinné, selektivní a stabilní katalyzátory. Největší pozornost je soustředěna na aktivaci propanu. Ten je získáván jako vedlejší produkt při zpracovávání ropy a zemního plynu. Samotný propan není příliš reaktivní, proto musí být vhodně aktivován. Mezi nejdéle zkoumané katalyzátory pro tento proces, které však zatím nenašly uplatnění v průmyslu, patří zejména směsné oxidy.

4.1. Amoxidace propanu katalyzovaná prostřednictvím směsných oxidů kovů

V amoxidaci propanu byla testována řada katalytických systémů, především na bázi oxidů kovů. Tyto systémy lze rozdělit do několika typů: a) V-Sb-W na Al_2O_3 s rutilovou strukturou, b) Bi-Mo-V s sheelitovou strukturou, c) Ga-Sb buď čistý nebo modifikovaný W, Ni nebo P.

Možná výroba ACN přímou amoxidací propanu ve srovnání s amoxidací propenu představuje energeticky náročnější proces. Příčina je v nesnadné aktivaci C-H vazby v propanu, poněvadž pro aktivaci reakce je potřeba vyšší teplota a také proto, že produkty této oxidace (propen a ACN) jsou mnohem reaktivnější než propan, což má také za následek snížení selektivity a výtěžku ACN. Reakční teplota u amoxidace propenu se pohybuje okolo 650 K za přítomnosti směsných oxidů U-Sb-O nebo Mo-Bi-O, zatímco amoxidace propanu vyžaduje teplotu blízkou se 800 K. Rozdíl je též patrný i v celkovém výtěžku. Při Sohio procesu jsou výtěžky ACN větší než 80 % s konverzí 98 %, kdežto u amoxidace propanu dosahují výtěžky ACN u nejlepších katalyzátorů 50 % při 89 % konverzi. Výsledky testování katalytické aktivity na několika vybraných systémech jsou ukázány pro orientaci a srovnání v tabulce 13.

Fázové složení katalyzátorů oxidů V-Sb závisí na čtyřech hlavních faktorech: na metodě přípravy, teplotě, složení plynné fáze během tepelného zpracování a na poměru atomu Sb/V [35]. Metody přípravy můžeme rozdělit do dvou tříd: a) reakce v tuhé fázi mezi dvěma oxidy, anebo b) reakce v tuhé fázi mezi vanadem a antimonem přítomných ve směsném hydroxidu. Tyto syntetické směsné hydroxidy (hydrotalcity) jsou velice důležitou komponentou a dají se připravit

různými způsoby. Nejčastěji se připravuje koprecipitační reakcí roztoků obsahujících kationty Mg^{2+} a Al^{3+} v zásaditém prostředí uhličitanu nebo hydroxidu sodného. Vzniklá sraženina se nechá určitou dobu zrát, pak se zfiltruje, promyje a vysuší. Postupně byla patentována řada dalších postupů pro výrobu hydrotalcitu využívající různé hořečnaté a hlinité suroviny. Vedle srážecí reakce roztoků běžných rozpustných anorganických solí jako dusičnanů, chloridů nebo síranů, byly popsány postupy využívající reakce roztoku hlinitých solí nebo rozpustných hlinitanů s hydroxidem, oxidem nebo uhličitanem hořečnatým. Při přípravě sloučenin typu hydrotalcitu obsahujících v hydroxidové vrstvě jiné kovové kationty než Mg^{2+} a Al^{3+} se rovněž nejčastěji používá srážecí reakce roztoků solí kationtů M^{II} a M^{III} v zásaditém prostředí uhličitanů nebo hydroxidů alkalických kovů. Publikovány byly také postupy přípravy metodou sol-gel využívající hydrolyzy alkoholátů kationtů M^{II} a M^{III} . V a Sb zde může být přítomen v různých oxidačních stavech v závislosti právě na metodě přípravy.

Tabulka 13

Přehled výsledků několika z testovaných materiálů v amoxidaci propanu

Katalyzátor	Oxidant	T [K]	X C ₃ H ₈ [%]	S ACN [%]	Y ACN [%]	Ref.
Mo-V-Nb-Te-O	O ₂	713	89,1	60,0	53,5	[29]
V-Al oxynitrid	O ₂	773	59,0	50,0	29,5	[30]
Ca-Bi-Mo-O	O ₂	783	15,0	63,0	9,5	[31]
V-Sb-W-Al-O	O ₂	773	77,0	48,0	37	[32]
Fe-Sb-O	O ₂	773	22,0	23,0	5,1	[33]
Bi ₃ GaMo ₂ O ₁₂	O ₂	783	9,2	60,2	5,5	[31]
Bi ₂ TiMoO ₆	O ₂	783	18,0	50,0	3,3	[31]
Bi _{0,85} V _{0,55} Mo _{0,45} O ₄	O ₂	773	8,7	56,6	4,9	[31]
V-Sb-O	O ₂	698	30,0	26,6	8	[34]

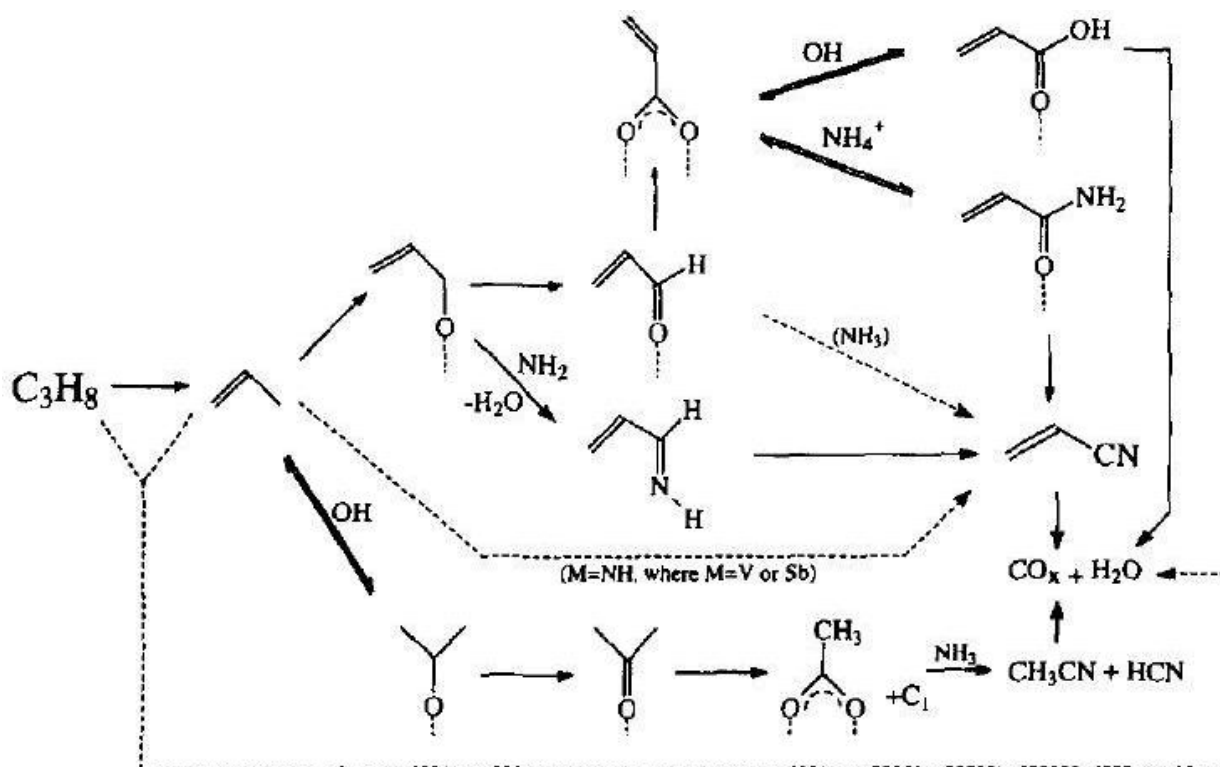
X - konverze, S - selektivita, Y – výtěžek

Hlavní cesta konverze propanu vede přes meziprodukt propen, ačkoli je možná i vedlejší reakce vedoucí na akrylát přes propionát. Charakteristika těchto katalyzátorů (V-Sb-oxidů) nám při amoxidaci propanu [36] signalizuje, že se tyto částice během prvních minut velice rychle redukují a současně se zvyšuje selektivita na akrylonitril. Proto je důležité vhodně volit složení reakční směsi i katalyzátoru, aby se optimalizoval stupeň redukce aktivních míst.

Propen můžeme oxidovat dvěma cestami. První je reverzibilní a probíhá při nízkých teplotách za vzniku propanolu podle Brønstedovy teorie. Druhá cesta vede k allylalkoholu odtržením allylového vodíku a nukleofilním atakem kyslíku z mřížky. Propanol se dále snadno transformuje na aceton, který se oxidací štěpí na acetát a C1 fragment. Allylalkohol přechází na akrolein, který se snadno přemění na akrylát. Akrylát silně interaguje s povrchem a je stabilní až do relativně vysokých teplot. Tato silná interakce s povrchem, a tudíž nízký stupeň desorpce kyseliny akrylové, je pravděpodobně jeden z důvodů nízké selektivity produktu, při parciální oxidaci propanu na V-Sb oxidu za nepřítomnosti amoniaku. V přítomnosti plynného kyslíku podléhají akrylát a acetát další oxidaci vedoucí na oxidy uhlíku. Zvýšené selektivity produktů (kyseliny octové a akrylové, jež následně vznikají z acetátu a akrylátu) lze dosáhnout vhodnou modifikací dalším kovem, čímž snížíme vzájemné interakce těchto produktů s povrchem. Působení amoniaku, který významně zvyšuje selektivitu, má dvojí účinek. První je ten, že přeměňuje meziproducty na akrylonitril, který je slaběji vázán na povrch a snadněji resorbuje a druhý účinek je ten, že amoniak slouží jako základní zprostředkovatel chemické adsorpce.

Reakční mechanismus amoxidace propanu může být odvozen z IR studie (chemická adsorpce vhodných prekurzorů a jejich tepelná přeměna přes katalyzátor) a je naznačen v obr.11. Tečkovanými čarami jsou označeny reakce, které nemohou být vyloučeny, ačkoli přímé důkazy o jejich existenci nejsou písemně doloženy [37]. Propan je v první řadě převedený na propen. Katalytické testy ukazují, že může být získána velmi nízká konverze a velmi vysoká selektivita propenu (nad 85 %), ale ve všech podmínkách je selektivita nižší než 100 % kvůli přímé oxidaci propanu na oxidy uhlíku. Propen může dále reagovat dvěma cestami: První vede přes meziproduct isopropylát na aceton a acetát, druhá na allylalkohol. První cesta, která probíhá za nižších teplot a za přítomnosti hydroxylové skupiny je označována za cestu degradační, poněvadž následná reakce acetátu je zablokována rychlejší reakcí s amoniakem, proto nevede na akrylonitril, ale rozpadá se pouze na oxid uhlíku a vodu.

Druhá preferovanější cesta se dále rozděluje podle toho, zda se reakce účastní nebo neúčastní NH_2 skupina. Pokud se reakce účastní amidová skupina, allylalkohol přechází na akrylimin ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{NH}$) a ten se dále převádí na akrylonitril. V nepřítomnosti NH_2 skupiny přechází allylalkohol na akrolein ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$) a dále na akrylát, který reaguje rychleji s amonnou skupinou na akrylamid ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH}_2$), než s hydroxylovou skupinou na kyselinu akrylovou ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$). Akrylamid je nakonec působením vyšších teplot převeden na konečný akrylonitril dehydratací.

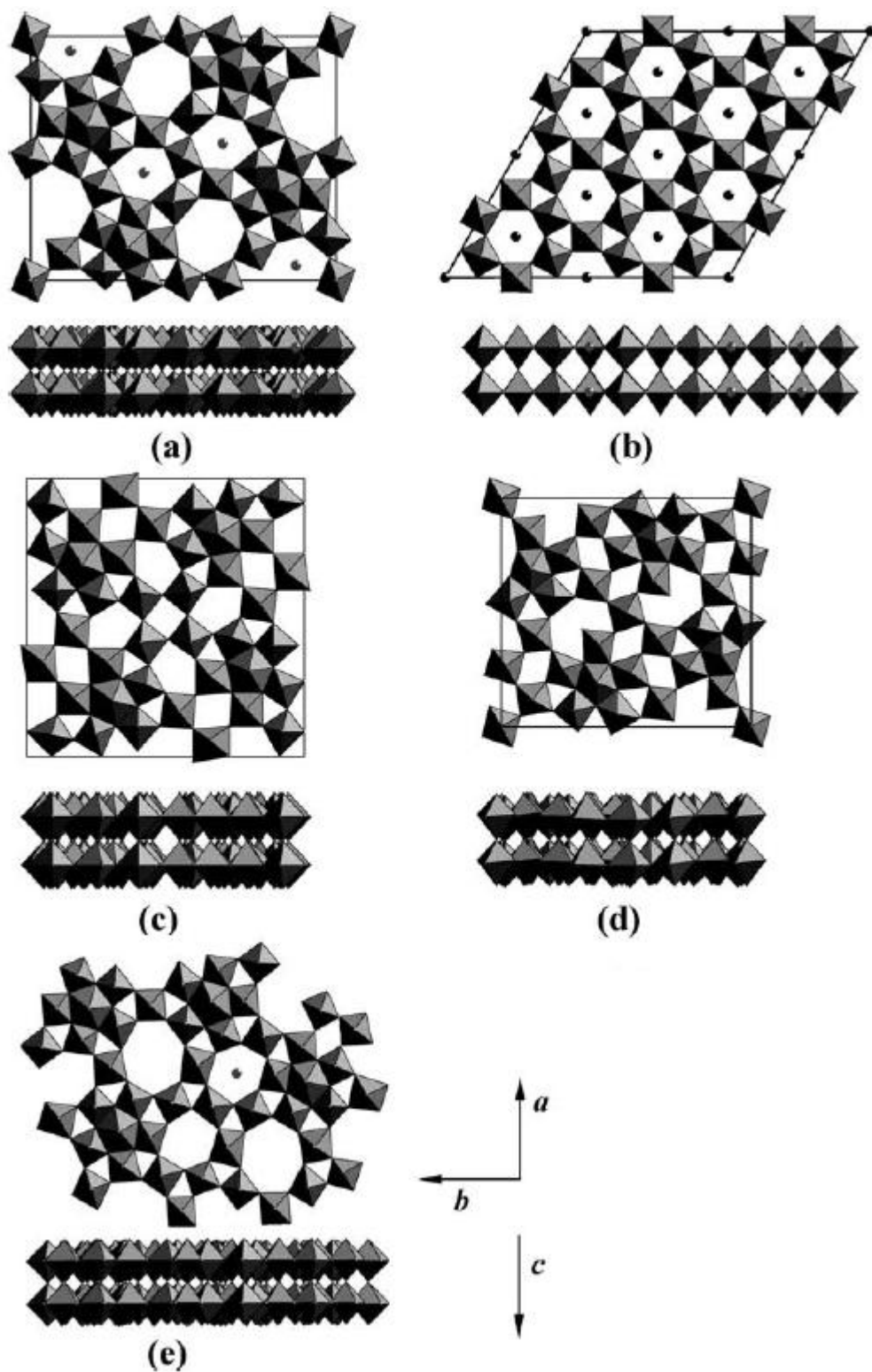


Obr. 11 Reakční mechanismus amoxidace propanu za působení oxidů V-Sb a přítomnosti plynného NH_3

Vanad i antimon jsou klíčové komponenty těchto směsných oxidů. Hlavní roli antimonu představují Sb^{5+} -oxidy a $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, jejichž působením jednak vzrůstá selektivita akrylonitrilu a jednak jsou odpovědné za vložení dusíku do uhlovodíkové molekuly. Vanad naopak hraje důležitou roli při přeměně propanu na propen.

Dalším velice významným systémem jsou směsné oxidy Mo-V, které mohou obsahovat různý počet dotovaných prvků. Objasnění funkce určitého prvku a jeho vlivu na katalytický účinek si můžeme ukázat při porovnání několika druhů katalyzátorů - binární Mo-V-O, ternární Mo-V-Te(Sb)-O a kvartérní Mo-V-Te-Nb-O. Všechny tři katalyzátory zaujímají stejnou kosočtverečnou strukturu. Z hlediska strukturálního jsou Mo a V základními elementy tvořící kosočtverečnou síť, kdežto Te a Sb zaplňují hexagonální kanálky. Pokud jde o Nb, ten je považován spíše za substituční prvek pro V nebo Mo. Tudiž obsah vanadu v Mo-V-Te-Nb-O je nižší než v Mo-V-O a Mo-V-Te-O. Tyto tři tuhé látky vykazují podobnou katalytickou aktivitu při oxidaci propanu, z čehož je zřejmé, že konverze propanu je nezávislá na přítomnost prvků Te, Sb a Nb. Ale na druhé straně dosahují katalyzátory obsahující Te mnohem vyšší selektivity ke kyselině akrylové: 60 – 65 % za použití katalyzátoru Mo-V-Te-Nb-O a 45 – 50 % za použití Mo-V-Te-O a pouze 5 - 10 % pro Mo - V oxidy. Ačkoli ještě není zcela analyzována krystalová struktura Mo-V-Te-Nb-O katalyzátoru, je zjištěno, že tyto komplexní kovové oxidy zaujímají kosočtverečnou vrstvenou strukturu tvořenou z 5,6 nebo 7 členných kruhů, jejichž

základem je oktaedr (viz obr. 12). Tato zvláštní struktura má sice vynikající účinnost a selektivitu v oxidaci propanu, ale na druhou stranu je poměrně složité ji připravit.



Obr. 12 Struktura Mo-V-O katalyzátoru zobrazena ve dvou pohledech - svrchu a ze strany. Typy uspořádání: (a) kosočtverečné, (b) hexagonální, (c) tetragonální Mo_5O_{14} , (d) kosočtverečné $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ a (e) nepravidelné. (●) Te nebo Sb zaujímající střed hexagonálního kanálku.

Testování směsných oxidů bylo věnováno mnoho času a úsilí, avšak zatím nebyl nalezen takový systém, jenž by mohl být komerčně využíván pro výrobu ACN v průmyslovém měřítku. Design nových vylepšených katalyzátorů pro amoxidaci propanu tak vyžaduje lepší porozumění všech ovlivňujících faktorů a nalezení cesty pro jejich kontrolu.

4.2. Katalytická amoxidace propanu založena na oxinitridu směsného oxidu vanadu a hliníku (VAION)

Velice slibným katalytickým materiálem, který úzce souvisí se směsnými oxidy, se stal oxynitrid vanadu a hliníku (VAION) objevený v tomto desetiletí na Katolické univerzitě v Louvain. Katalyzátor VAION vzniká z VAIO prekurzoru (VAIO vzniká spolusrážením NH_4VO_3 a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), který je kalcinován při $500\text{ }^\circ\text{C}$ ve směsi propanu, kyslíku a amoniaku [38]. Tento materiál je amorfní a chová se jako bifunkční katalyzátor. Musí mít aktivní centra umožňující aktivaci alkanu a jeho dehydrogenaci na alken a pak aktivní centra pro amoxidační krok, tedy vložení dusíku do uhlovodíku. Bylo zjištěno, že jejich výkon závisí hlavně na poměru V/Al, pH při společném srážení, koncentraci v roztoku a nitridačním protokolu (teplota, nitridační směs, čas) [39].

Oxid V-Al v atomovém poměru V/Al 0,25 se může připravit společným srážením metavanadičnanu amonného s roztokem dusičnanu hlinitého za následného sušení, které se skládá ze dvou kroků. Nejdříve se látka suší 4 h při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ a poté se nechá sušit přes noc při $120\text{ }^\circ\text{C}$. Prekurzor oxidu je předběžně upraven v amoniaku o průtoku 5 mL/min , při teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$ a reakce probíhá 4 h. VAION katalyzátor se vyznačuje amorfní povahou, specifickou plochou povrchu kolem $154\text{ m}^2/\text{g}$ a celkovým obsahem dusíku o hodnotě 3,1 hmot. % [40]. Účinky amoxidační reakce pro propan byly stanoveny s použitím reaktoru s pevným ložem za tlaku 10^5 Pa a teploty $500\text{ }^\circ\text{C}$. V tabulce 14 jsou porovnány výsledky odpovídající zkušební podmínkám pro nejlepší katalyzátory a pro VAION. Pro dosažení optimálních výtěžků akrylonitrilu se sledují hlavně rozdíly mezi průtokem plynu o určitém složení, rozdíly v reakční teplotě a prostorové rychlosti.

Srovnání amoxidačního procesu s recyklovaným nepřeměněným propanem s procesem jednostupňovým je znázorněno v obr. 13. V reaktoru jednostupňového amoxidačního procesu je jako katalyzátor použit $\text{MoV}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_x$, zatímco u procesu s recyklovaným propanem je použit VAION. Hodnoty výtěžku ACN se pohybují od 30-60 % v závislosti na množství vstupních surovin a druhu procesu. I když je rozdíl celkových zisků těchto dvou procesů

minimální, z hlediska nákladů na energii a výrobních nákladů je perspektivnější proces s recirkulací propanu.

Tabulka 14

Aoxidace propanu katalyzována různými systémy a jejich reakční podmínky

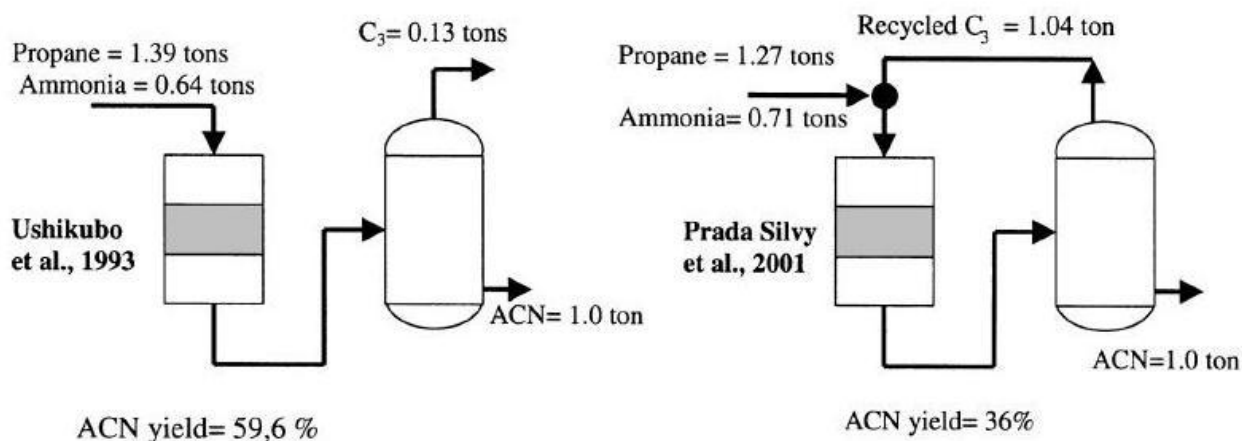
Katalyzující systém	Průtok plynu o složení C ₃ : NH ₃ : O ₂	T [°C]	LHSV [h ⁻¹]	Akrylonitril Výnosnost (V _{ACN} /V _{cat} · h)	Ref.
MoV _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,15} O _x	1,0:1,5:3,2	410	1200	34	[41]
MoV _{0,33} Te _{0,40} Nb _{0,11} O _x	1,0:1,2:3,0	420	7200*	221**	[42]
VSb ₅ W _{0,5} Te _{0,5} Sn _{0,5} O _x /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,0:2,0:1,5	500	800	24	[43]
VSb _{12,5} Fe ₅ O _x	2,5:1,0:2,0	470	7200	144	[44]
VAION	1,25:1,0:3,0	500	5600	360	[40]
VAION	1,25:1,0:3,0	500	16 800*	1103**	[40]

LHSV - prostorová rychlost

V_{ACN}/V_{cat}·h – vyprodukovaný objem akrylonitrilu za hodinu / objem katalyzátoru

* mL/h.g – odpovídá katalyzátoru

** V_{ACN}/w_{cat} · h - vyprodukovaný objem akrylonitrilu za hodinu / hmotnost katalyzátoru



Obr. 13 Srovnání dvou druhů amoxidace propanu [41], [40]

4.3. Katalytická amoxidace propanu založena na Fe-zeolitech

Kovové ionty umístěné v pevné matici mají vysoký potenciál jako selektivní redoxní katalyzátory při aktivaci jednoduchých alkanů. Tyto koordinované kovové ionty se vyznačují rozptýlenou atomovou krystalovou mřížkou, v níž jsou základní stavební elementy spojeny kyslíkovým iontem. Poskytují jedinečná aktivní centra charakteristická Lewisovskými a redoxními vlastnostmi. Jedinečné vlastnosti těchto kovových iontů vychází z nenasyčené koordinační struktury. Tato struktura nese charakteristické vlastnosti neznámé u kovových iontů, které se vyskytují v katalyzátorech založených na objemových nebo nenasyčených kovových oxidech. Důležitým rysem zeolitových materiálů jako katalyzátoru se zdá být uspořádání komplexu kov-ligand, kde se ligand výrazně modifikuje působením kovového iontového centra. Navíc jsou ve vnitřním prostoru strukturních kanálků a kavit zeolitů stabilizovány nanočástice oxidů. Vnitřní prostor strukturních dutin výrazně modifikuje vlastnosti jak iontů kovů, tak jejich nanooxidických částic, a proto jsou tyto materiály zajímavou a novou příležitostí k rozvoji perspektivnějších katalytických materiálů.

Kovové ionty v molekulárních sítích by proto mohly být novým poměrně slibným typem katalyzátorů pro amoxidaci propanu. V roce 1997 publikovali Li a Armor [45] přímou selektivní amoxidaci ethanu na acetonitril přes vysokosilikátové zeolity typu MFI, BEA a NU-87 modifikované kobaltem. Na základě průlomové studie (Li a Armor) studoval Bulánek a kol. [46] na stejném systému materiálů (kobaltem modifikované vysokosilikátové zeolity typu BEA, MFI, MOR a FER) oxidativní dehydrogenaci a amoxidaci propanu. Nejvyšší aktivitu vykazovaly Co-BEA a Co-MFI zeolity. Reakce vedla s relativně vysokou selektivitou k propenu, dále vznikal acetonitril (až 40 % selektivity), ale akrylonitril mezi produkty detekován nebyl. Následné samostatné testy s ACN ukázaly, že je ACN v přítomnosti amoniaku na zeolitických materiálech s Brønstedovskými protony rozložen na AcCN a CO_x. Z toho bylo možno usuzovat, že kyselá centra v zeolitické struktuře jsou nežádoucí pro vznik akrylonitrilu. Derouane - Abd Hamid a kol. [47] v roce 2001 publikovali data o katalytickém účinku Ga-MFI zeolitů připravených výměnou iontů galia z roztoku dusičnanu galitého v přímé amoxidaci propanu na akrylonitril s výtěžkem kolem 20 %. Jejich unikátní výsledky se však nepodařily ostatním laboratorím zopakovat. V roce 2005 publikovali Perez – Ramirez a kol. [48] zajímavé výsledky v přímé amoxidaci propanu na vodní párou aktivovaném Fe-MFI s koncentrací Fe iontů 6800 ppm. Při teplotě 823 K dosáhli amoxidací propanu v přítomnosti kyslíku výtěžku ACN 4,8 %, zatímco v přítomnosti N₂O jako oxidačního činidla 5,1 %. Kombinace obou oxidačních činidel (jak O₂ tak N₂O) vedla k výtěžku akrylonitrilu 10,5 % a výtěžku acetonitrilu

13,4 %. Tyto výsledky zdaleka nedosahují úrovně katalytických účinků oxidických materiálů, o kterých byla řeč v předchozích kapitolách, ale vysoce je převyšují produktivitou vztahenou k hmotnostní jednotce katalyzátoru. Tyto výsledky tak otevřely novou etapu v hledání vhodných katalyzátorů pro přímou amoxidaci propanu.

V tabulce 15 jsou shrnuty výsledky, kterých dosáhli Bulánek a kol. ve studii, zabývající se amoxidací propanu přes Fe zeolity.

Tabulka 15

Iniciační katalytické parametry Fe – silikátů při amoxidaci propanu

Katalyzátor	X _{propane} [%]	Selektivita [%]			Výtěžek [%]			
		C ₃ H ₆	ACN	AcCN	CO _x	C ₃ H ₆	ACN	AcCN
Sil-0	6,0	60,6	nd	nd	15,8	3,6	-	-
Fe-sil-1000-C	11,5	55,7	2,4	4,1	8,2	6,4	0,3	0,5
Fe-sil-1000-HT	32,0	30,4	10,8	9,4	12,2	9,7	3,4	3,0
Fe-sil-2500-C	24,6	30,6	5,7	10,2	9,8	7,5	1,4	2,5
Fe-sil-2500-HT	47,4	18,9	16,4	15,3	22,4	9,0	7,8	7,3
Fe-sil-5000-C	34,7	16,5	14,0	17,3	26,8	5,7	4,9	6,0
Fe-sil-5000-HT	54,5	13,3	9,5	13,0	48,3	7,2	5,2	7,1

T = 540 °C, m_{cat} = 200 mg, F = 100 ml / min, C₃H₈/NH₃/O₂/N₂O = 5/5/5/5 obj. %, TOS (čas v závislosti na průtoku) = 15 min, nd - not detected = nezjištěno

Výzkumy vedly ke zjištění, že v amoxidaci propanu je aktivní pouze materiál připravený přímou syntézou Fe-MFI, tedy materiál, který má Fe ionty ve struktuře zeolitu (tzv. T-pozici). Jakékoliv post-syntetické vnášení železa (iontová výměna, impregnace, graftování) nevede ke vzniku aktivního materiálu.

Katalytické vlastnosti zkoumaných katalyzátorů jsou výrazně ovlivňovány metodou předúpravy vzorku. Aktivita katalyzátorů roste v následující posloupnosti: kalcinované vzorky << hydrotermálně upravené vzorky < vzorky upravované v reakční směsi. Na základě srovnání aktivit a selektivit různě upravených katalyzátorů s jejich EPR spektry byla zjištěna korelace mezi katalytickými vlastnostmi a populací mimomřížkových typů Fe iontů reflektovaných EPR signály na g = 2,0, 5,15 a 7,6 (signály, získané z elektronové paramagnetické (spinové) rezonance). Aktivními centry ve zkoumaných materiálech jsou komplexy železa umístěné v mimomřížkové poloze.

Vlastnosti katalyzátoru můžeme také ovlivnit extrakcí Fe iontů z mřížkových pozic v reakčních podmínkách namísto běžně používaného kalcinování v proudu vodní páry při vysokých teplotách. To vede ke vzniku materiálu s velmi specifickými katalytickými vlastnostmi, neboť takto upravené Fe-zeolity vykazují vysokou selektivitu na akrylonitril (až 41 %) a zároveň je výrazně potlačen vznik acetonitrilu.

Obdobným Fe-zeolitovým aktivním materiálem jako Fe-MFI jsou Fe-MTW zeolity. Ačkoli je aktivita obou typů materiálu srovnatelná, což dokazuje podobná hodnota TOF = 130 h⁻¹ (frekvence reakčních obrátů vyjadřující počet zreagovaných molekul vztažených na jedno aktivní centrum za jednotku času), hodnota selektivity MTW zeolitů k akrylonitrilu je nižší (17 % pro MTW a 36 % pro MFI). Na druhou stranu vykazují Fe-MTW zeolity výrazně vyšší poměr selektivit akrylonitrilu k acetonitrilu (6 pro MFI a 20 pro MTW). Znamená to tedy, že MTW zeolity produkují méně nežádoucího vedlejšího produktu, pro který není v průmyslu využití.

Nejvýhodnější ze všech studovaných kombinací, zvláště v kombinaci s úpravou katalyzátoru v reakční směsi, je pro amoxidaci propanu použití molekulárního kyslíku. Při použití oxidu dusného sice dosáhneme vyšší produkce propenu, ale ten není dále schopen katalyzátor převést na akrylonitril a navíc v reakční směsi vzniká velké množství acetonitrilu, který je méně hodnotným produktem v porovnání s akrylonitrilem či propenem.

4.4. Přeměna glycerolu na akrylonitril

Glycerol je hlavním vedlejším produktem při výrobě bionafty. Využití glycerolu v kosmetickém a těžkém chemickém průmyslu je omezené, a proto je stále více zmiňována otázka využití tohoto vedlejšího produktu k poskytnutí energie z obnovitelné biomasy nebo její konverze na využitelnější chemikálie [49]. Výzkum je založen na zlepšení velmi nízké selektivity katalytických procesů spojených s glycerolem [50].

Zvýšený zájem je především o biokonverzi glycerolu na propan-1,3-diol, který se v průmyslu používá k výrobě kompozitů, lepidel, laminátů, nátěrových barev, alifatických polyesterů a kopolyesterů. Je také dále používán jako rozpouštědlo, kvůli jeho vlastnostem je z něj vyráběna nemrznoucí chladicí směs, je obsažen v nátěrech na dřevo, lze ho použít jako zvlhčovač v medicíně, kosmetice, potravinách, zubních pastách, ústních vodách, tabákových výrobcích a je také součástí ultrafialových tetovacích inkoustů. Bohužel biokonverze vykazuje omezenou metabolickou účinnost.

Selektivní oxidace alkoholů na karbonyl je důležitou přeměnou především pro syntézu čistých chemikálií a meziproduktů. Byla dokonce provedena úplná dehydrogenace glycerolu na akrolein [51], ale ta je silně omezena selektivitou. Akrolein je totiž významný meziprodukt při výrobě akrylonitrilu amoxidací propanu a propenu. Tabulka 16 zobrazuje konverze glycerolu a selektivity hlavních produktů katalyzované oxidem hlinitým s nanesenými oxidy Sb, V, Nb, SbV a SbVNb.

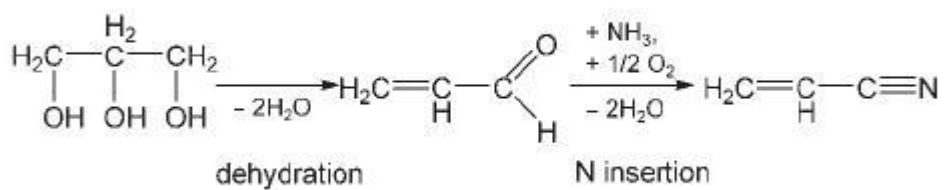
Tabulka 16

Konverze glycerolu a selektivity hlavních produktů při teplotě 400°C

Katalyzátor	Konverze [%]	Selektivita produktů [%]					
		CO	CO ₂	propan	propen	propan-1,2-diol	acetonitril
Sb/Al	10,4	0,5	7,7	-	-	28,1	19,2
Nb/Al	16,2	0,2	6,8	-	-	28,8	1,5
V/Al	87,2	0,6	7,7	0,1	0,1	27,1	1,1
VSb/Al	71,6	0,7	2,9	-	-	5,7	1,0
VSbNb/Al	82,6	1,1	4,4	-	-	6,9	0,8

Katalyzátor	Konverze [%]	Selektivita produktů [%]					
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	propanal	akrolein	akrylonitril
Sb/Al	10,4	0,0	-	-	14,4	28,9	1,2
Nb/Al	16,2	0,0	-	-	34,7	26,7	1,3
V/Al	87,2	0,1	1,5	1,2	53,5	6,9	-
VSb/Al	71,6	0,5	-	-	4,3	28,9	56,0
VSbNb/Al	82,6	0,2	-	-	2,1	26,2	58,3

Reakční schéma klasické amoxidační reakce je známo, ale zkouší se různé jiné alternativní metody. Jednou z nich je spojení dvou reakčních mechanismů. Možné reakční schéma by zahrnovalo spojení dehydratace glycerolu s mechanismem, který navrhl M.R.Nimlos [52] (viz obr. 14).



Obr. 14 Reakce glycerolu na akrylonitril

Tato reakce je prezentována jako slibný proces ve zhodnocování glycerolu na akrylonitril díky příznivé selektivitě, vysoké konverzi a také proto, že probíhá za mírných reakčních teplot. Proto má tento proces velmi vysoký potenciál v průmyslové aplikaci [53], [54].

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce nebylo pouze shrnout základní informace o akrylonitrilu, ale také se zaměřit na jeho současný způsob výroby, hledání alternativních metod a jejich specifických katalyzátorů.

V současné době se většina akrylonitrilu získává především Sohio procesem, který je založen na amoxidaci propenu. Bohužel za několik posledních let cena propenu prudce vzrostla, což bylo způsobeno enormním úbytkem světových zásob ropy a také současnou zvyšující se spotřebou propenu na průmyslově hodnotné reakce, jakými jsou hlavně polymerace. Tyto důvody vedou ke stále většímu zájmu o inovaci stávajících průmyslově užívaných procesů výroby. Jedním z možných trendů je nahrazování alkenů levnějšími a také hojněji se vyskytujícími alkany.

Hlavní nevýhodou amoxidace propanu je především energetická náročnost reakce. Příčina je v nesnadné aktivaci C-H vazby v propanu, jež má za následek snížení selektivity a výtěžku akrylonitrilu. Naštěstí je chemický průmysl velice dynamickým odvětvím, který přichází s různými možnostmi ovlivnění reakce, což dokazují každoročně se zvyšující počty odborných publikací s touto tematikou. Proto věřím, že se brzy podaří plně nahradit Sohio proces nějakou alternativní metodou.

6. Literatura

- [1] R. Bulánek, F. Částek, *Top. Catal.*, 45 (2007) 1-4
- [2] H. F. Rase, *Handbook of Commercial Catalysis*, (2000)
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile>
- [4] Ch. Moureau, *Ann. Chim. Phys.*, 2 (1984) 187-191
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sohio>
- [6] G. A. Chubarov, S. M. Danov, V. I. Logutov, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 55 (1982) no. 5, 1032-1034, *Chem. Abstr.* 97 (1982) 29 274f
- [7] J. Vialle, *J. Macromol. Sci. Chem.* 5 (1971) 1229-1240
- [8] O. A. Kiiikka, *Standard Oil*, US 3 546 289, (1967)
- [9] Dow Chemical, DE-OS 2 001 904, (1970)
- [10] B. A. Tefertiller, C. E. Habermann, Dow Chemical, US 3597481 (1971); US 3631104 (1971); US 3758 578 (1973)
- [11] M. C. L. Gerry, K. Yamada, G. Winnewisser, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979) 107-123
- [12] H. Samuraj, M. Kusumoto, *J. Sci. Labour (Tokyo)* 48 (1972) 273-282
- [13] <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono71-7.pdf>, 72
- [14] https://www.zdravcentra.cz/cps/rde/xchg/zc/xsl/3141_3208.html
- [15] Deutsche Forschungsgemeinschaft (ed.): *Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK)* (1983), Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [16] *Acrylonitrile, World Petrochemicals Program Propylene, vol.1*, SRI International, Jan. 1983, 206.3-206.10
- [17] J. F. Brazdil, *Acrylonitrile*. In: J. I. Kroschwitz & M. Howe-Grant, eds, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol. 1, New York, John Wiley, pp., (1991) 352–369
- [18] <http://www.petrochem.cz/vyrobky/monomerni-meziprodukty.aspx>
- [19] P. W. Langvardt, *Acrylonitrile*. In: W. Gerhartz & Y. S. Yamamoto, eds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th rev. Ed., Vol. A1, Weinheim, VCH Publishers, pp., (1985) 177–184
- [20] http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyakrylnitrilov%C3%A1_vl%C3%A1kna
- [21] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Adv. Catal.*, 30 (1981) 133-163
- [22] J. D. Burrington, C. T. Kartisek, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, 63 (1980) 235-254
- [23] D. R. Stull, E. F. Wiestrum, Jr., G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, (1969)

- [24] J. L. Callahan, R. K. Grasselli, E. C. Milberger, H. A. Strecker, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, 9 (1970) 134-142
- [25] J. F. Brazdil, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, 79 (1983) 104-117; J. F. Brazdil, L. C. Glaeser, R. K. Grasselli, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 5485-5491
- [26] R. K. Grasselli, D. D. Suresh, H. F. Hardman, US Patent 4 139 552, (1979)
- [27] G. W. Godin, C. C. McCain, E. A. Porter, *Proceedings of the 4th International Congress on Catalysis* (Ed: J. W. Hightower) Moscow, 1 (1968) 347-365
- [28] R. K. Grasselli, D. D. Suresh, K. Knox, *J. Catal.*, 18 (1970) 356-358
- [29] M. Vaarkamp, T. Ushikuko, *Appl. Catal.*, 174 (1998) 99
- [30] M. Florea, R. Prada-Silvy, P. Grange, *Catal. Lett.*, 87 (2003) 70
- [31] Jong Seob Kim, Seong Ihl Woo, *Appl. Catal. A*, 110 (1994) 207-216
- [32] J. Nilsson, A. R. Landa-Canovas, S. Hasen, A. Anderson, *J. Catal.*, 186 (1999) 442
- [33] M. Bosket, C. R. Bicknell, P. Erwin, *Appl. Catal. A*, 136 (1996) 205
- [34] G. Centi, R. K. Grasselli, E. Patane, F. Trifirò, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 551 (1990) 515
- [35] G. Centi, S. Perathoner, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 59
- [36] A. Andersson, S. L. T. Andersson, G. Centi, R. K. Grasselli, M. Sanati and F. Trifirò, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 691
- [37] G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 5141; G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 5151; G. Centi, F. Marchi, S. Perathoner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997) 1147
- [38] G. Silversmit, H. Poelman, R. De Gryse, W. Bras, S. Nikitenko, M. Florea, P. Grange, S. Delsarte, *Catal. Today*, 118 (2006) 344
- [39] M. Florea, Relationship between structure and activity of vanadium aluminium oxynitrides in propane ammoxidation, Ph.D. Thesis, Université Catholique de Louvain, (2003)
- [40] R. Prada-Silvy, M. Florea, P. Grange, Ammoxidation of Hydrocarbons and Hydrogenated Metallo Oxynitride Catalyst Therefor, European Patent Application, 0 187 029 4.4 (filed in Dec. 2001)
- [41] T. Ushikubo, K. Oshima, T. A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, I. Sawaki, Process for Producing Nitriles, European Patent Application 0 529 853 A2 (1993)
- [42] H. Hinago, S. Komada, Ammoxidation Catalyst for Use in Producing Acrylonitrile or Methacrylonitrile from Propane or Isobutane by Ammoxidation, U. S. Patent No. 6,063,728 (2000)
- [43] T. Guttmann, R. K. Grasselli, J. Brazdil, Ammoxidation of Paraffins and Catalyst Therefor, U. S. Patent No. 4,788,317 (1988)

- [44] S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, F. Cavani, F. Trifirò, Method for Preparing Ammoxidation Catalysts, U. S. Patent No. 6,083,869 (2000)
- [45] Y. J. Li, J. N. Armor, Chem. Commun. (1997) 2013
- [46] R. Bulánek, K. Novoveská, B. Wichterlová, Appl. Catal. A., 235 (2002) 181
- [47] S. B. Derouane-Abd Hamid, G. Centi, P. Pal, E. G. Derouane, Top. Catal., 15 (2001) 161
- [48] J. Perez-Ramirez, N. Blangenois, P. Ruiz, Catal. Lett., 104 (2005) 163
- [49] D. L. Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, San Diego, (1998)
- [50] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, Angew. Chem., 119 (2007) 4516; Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 4434
- [51] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, Catal. Commun., 8 (2007) 1349
- [52] M. R. Nimlos, J. J. Blanksby, X. Qian, M. E. Himmel, D. K. Johnson, J. Phys. Chem. A., 110 (2006) 6145
- [53] M. A. Bañares, M. O. Guerrero-Pérez, Spanish Patent Application P200702992, (2007)
- [54] R. Palkovits, I. Nieddu, R. J. M. Klein Gebbink, B. M. Weckhuysen, ChemSusChem, 1 (2008) 193.