



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată  
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: <b>94-00257</b>	(61) Perfecționare la brevet: Nr.
(22) Data de depozit: <b>21.02.1994</b>	(62) Divizată din cererea: Nr.
(30) Prioritate: <b>11.08.1993 US 08/104,752;</b>	(86) Cerere internațională PCT: Nr.
(41) Data publicării cererii: BOPI nr.	(87) Publicare internațională: Nr.
(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: <b>30.06.1998</b> BOPI nr. <b>6/1998</b>	(56) Documente din stadiul tehnicii: <b>US 3911089; 4485079</b>
(45) Data eliberării și publicării brevetului: BOPI nr.	

(71) Solicitant: **THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND, OHIO, US;**

(73) Titular: **THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND, OHIO, US;**

(72) Inventatori: **WILFRID G. SHAW, LYNDHURST, US; KENNETH L. BIGLER, AURORA, US; LOUIS R. TROTT, SOLON, US; STEVE J. MIKO, HUDSON, US; VINCENT G. REILLING, SHAKER HEIGHTS, US; MICHAEL J. SEELY, TWINSBURG, US; DEV D. SURESH, HUDSON, US; MARIA S. FRIEDRICH, LYNDHURST, US; PAUL E. BOTT, VICTORIA, US; EDWARD J. SOCKELL, PORT LAVACA, US; ALBERT R. SHUKI Jr., SAGAMORE HILLS, US; KENNETH P. KECKLER, LIMA, US; FRANK J. KOCJANCIC, INDEPENDENCE, US; STEVEN J. ROWE, MEDINA, US;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU DE REDUCERE A MATERIALULUI REZIDUAL ÎN  
TIMPUL FABRICĂRII ACRILONITRILULUI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru reducerea substanțială sau eliminarea completă a sulfatului de amoniu generat în timpul producerii acrilonitrilului prin oxidarea amoniacală directă a propilenei/propanului, amoniacului și a gazului conținând oxigen (de exemplu aer) peste un catalizator în pat fluidizat, caracterizat prin aceea că îmbunătățirea constă în introducerea metanolului în reactorul descris, în porțiunea superioară a reactorului, într-un loc situat acolo unde metanolul reacționează cu cel puțin o parte sau chiar cu întreaga cantitate

de amoniac în exces, fără a afecta producerea acrilonitrilului. Este preferabil ca metanolul să fie introdus în reactor, cu o temperatură sub temperatura sa de carbonizare. În special când este utilizat un catalizator cu pat fluidizat, sărac în oxigen, se introduce în reactor un gaz adițional conținând oxigen, la o distanță de 0,203... 0,355 m de la punctul alimentării cu metanol.

Revendicări: 24

RO 113343 B1



Prezenta invenție se referă la reducerea substanțială a materialului rezidual și anume a amoniacului nereacționat și la reducerea corespunzătoare a sulfatului de amoniu și a produșilor reziduali, rezultați din amoniacul nereacționat în timpul fabricării acrilonitrilului, prin oxidare amoniacală directă a unei hidrocarburi saturate sau nesaturate, de preferință propilenă sau propan, cu amoniac și oxigen într-un reactor cu pat fluidizat conținând un catalizator de oxidare amoniacală.

Se cunosc diferite brevete care se referă la injectarea metanolului într-un reactor cu pat fluidizat, pentru producerea acidului cianhidric. În plus, aceste referințe explică injectarea metanolului într-un reactor cu pat fluidizat de acrilonitril pentru producerea acidului cianhidric în timpul fabricării acrilonitrilului. De exemplu, brevetele US 3.911.089 și **4.485.079** prezintă fiecare din ele oxidarea amoniacală a metanolului pentru producerea acidului cianhidric, prin injecție de metanol într-un reactor cu pat fluidizat, care conține un catalizator de oxidare amoniacală, convenabil ales pentru producerea acrilonitrilului.

În plus, fiecare din aceste referințe arată că injectarea metanolului se poate face simultan cu fabricarea acrilonitrilului. Mai mult, cererile de brevet **JP 74-87474**, **79-08655** și **78-35232**, toate se referă la metode asemănătoare de mărire a cantității sau producere a acidului cianhidric în timpul fabricării acrilonitrilului. Cererea de brevet **JP 74-8774** sugerează, de asemenea, că un efect secundar al procedurii lor este diminuarea cantității de acid sulfuric folosit pentru neutralizare. Toate aceste brevete tratează, în principal, producerea de acid cianhidric adițional.

În special, prezenta invenție se referă la adăugarea a cel puțin unui compus conținând oxigen, preferabil metanol, într-un loc specific în reactorul cu pat fluidizat, în timpul fabricării acrilonitrilului, pentru reducerea substanțială a cantității de amoniac rămasă în efluenții gazoși, ce ies din reactorul cu pat fluidizat, ceea ce înseamnă o reducere substanțială a producerii sulfatului de

amoniu, în timpul recuperării și purificării acrilonitrilului produs în acest mod. Această reducere substanțială sau eliminare completă a generării sulfatului de amoniu în practica de fabricare a acrilonitrilului conduce la avantaje semnificative economice și de mediu înconjurător. Într-o altă îmbunătățire a acestei invenții, cantitatea de amoniac nereacționat poate fi complet eliminată, ceea ce duce la completa eliminare a producerii sulfatului de amoniu în timpul recuperării și purificării acrilonitrilului.

Invenția înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că procedeul conform invenției, pentru reducerea substanțială a materialului rezidual, a surplusului de amoniac (nereacționat), în timpul fabricării acrilonitrilului cuprinzând introducerea unei hidrocarburi selectate din grupul constând din propan și propilenă, a amoniacului și a unui gaz care conține oxigen în porțiunea inferioară a unui reactor cu pat fluidizat, care conține un catalizator de oxidare amoniacală în pat fluidizat, pentru a reacționa în prezența acestui catalizator pentru a produce acrilonitril, se caracterizează prin aceea că cuprinde introducerea, pe o direcție verticală, ascendentă, a cel puțin unui compus oxigenat, capabil să reacționeze cu amoniacul în porțiunea superioară a reactorului cu pat fluidizat, într-un loc în care compusul oxigenat nu afectează substanțial reacția hidrocarbunii, amoniacului și a gazului conținând oxigen pentru a produce acrilonitril și reacționează cu cel puțin o porțiune a amoniacului nereacționat prezent în reactor pentru a se reduce substanțial cantitatea de amoniac prezent în efluentul reactorului care se evacuează din acest reactor, temperatura acestui compus oxigenat se menține sub temperatura sa de carbonizare înainte de a fi introdus în reactor, trecerea efluentului reactorului care conține acrilonitril și care este substanțial lipsit de amoniac nereacționat într-o coloană de răcire pentru a răci efluentul reactorului cu apă în absența acidului sulfuric pentru a se îndepărta impuritățile nedorite și a se recupera acrilonitrilul din coloana de răcire.

Prezenta invenție se referă la un procedeu specific de injectare a cel puțin unui compus oxigenat sau un amestec, sau materiale organice capabile să reacționeze cu amoniacul, de preferință metanol, în reactorul cu pat fluidizat, într-un loc și o direcție specifice, pentru a obține o reducere substanțială, sau dacă se cere, o eliminare completă a  $\text{NH}_3$  nereacționat, care iese din reactorul cu pat fluidizat, împreună cu reducerea sau eliminarea producerii sulfatului de amoniu rezultat în timpul fabricării, recuperării și purificării acrilonitrilului, fără nici o scădere în producția de acrilonitril.

Un prim obiectiv al acestei invenții este de a reduce substanțial cantitatea de sulfat de amoniu generată în timpul fabricării acrilonitrilului.

Un alt obiectiv al acestei invenții este acela de a reduce substanțial cantitatea de amoniac nereacționat ce iese din efluenții reactorului în timpul fabricării acrilonitrilului. Un alt scop este de a elimina cantitatea de amoniac nereacționat, prezent în efluenții ce ies din reactor în timpul fabricării acrilonitrilului.

De asemenea, un alt obiectiv al acestei invenții este de a elimina cantitatea de sulfat de amoniu, generată în timpul fabricării acrilonitrilului.

Alte obiective, avantaje și aspecte noi ale invenției vor fi stabilite, pe de o parte, în descrierea care urmează, iar pe de altă parte, vor vedea evidente pentru specialiștii în domeniu, la examinarea materialului care urmează sau pot fi asimilate prin aplicarea invenției. Obiectivele și avantajele invenției pot fi înțelese și obținute prin intermediul procedeelor și combinațiilor evidențiate în special în revendicările anexate.

Pentru a realiza obiectivele ce urmează în concordanță cu scopul acestei invenții așa cum este ea prezentată și structurată în materialul de față, procedeul acestei invenții constă în introducerea în partea inferioară a unui reactor cu pat fluidizat a unei hidrocarburi selectate din grupul constând din propilenă și propan, a amoniacului și a unui gaz ce conține oxigen pentru a reacționa în prezența unui

catalizator în pat fluidizat pentru a produce acrilonitril, introducerea cel puțin a unui compus ce conține oxigen capabil să reacționeze cu amoniacul în porțiunea superioară a reactorului cu pat fluidizat într-o direcție ascendentă, într-un punct în care compusul conținând oxigen nu afectează substanțial reacția hidrocarbunii, a amoniacului și a gazului ce conține oxigen pentru a produce acrilonitrilul și reacționează cu o mare cantitate din amoniacul nereacționat aflat în reactor pentru a reduce în mare parte cantitatea de amoniac liber, prezent în efluenții ce ies din reactorul menționat.

Într-o altă îmbunătățire a procedurii acestei invenții, compusul ce conține oxigen este introdus într-o cantitate suficientă pentru a reacționa absolut cu tot amoniacul nereacționat pentru a elimina substanțial amoniacul nereacționat din efluenții ce ies din reactor trecând efluentul reactorului ce conține acrilonitril și fiind lipsit substanțial de orice amoniac nereacționat, într-o coloană de răcire pentru a răci efluentul reactorului cu apă în absența acidului sulfuric, pentru a îndepărta impuritățile nedorite și pentru a recupera acrilonitrilul din coloana de răcire.

Într-o îmbunătățire preferată a procedurii acestei invenții, compusul oxigenat, de preferință metanolul, este introdus în reactor la o temperatură sub temperatura de carbonizare (aproximativ  $360^{\circ}\text{C}$ - $371^{\circ}\text{C}$ ).

De asemenea, într-o altă îmbunătățire preferată a procedurii acestei invenții compusul oxigenat, de preferință metanolul, este injectat în reactor printr-o conductă care este capabilă să mențină temperatura compusului oxigenat sub temperatura sa de carbonizare înainte să iasă din reactor. Este de preferat o conductă care cuprinde un pulverizator izolat format din cel puțin o conductă principală cuplată cu cel puțin un tub lateral care are cel puțin un ajutor și/sau un pulverizator ceramic sau captușit.

În următoarea îmbunătățire preferată a procedurii acestei invenții punctul de injectare a compusului oxigenat în

reactor se află la cel puțin 70% din înălțimea calculată de extindere a patului, de preferat peste 85% și chiar peste 90%.

Din alt punct de vedere al acestei invenții așa cum este structurată și descrisă pe larg în acest text, procedeul acestei invenții cuprinde introducerea unei hidrocarburi selectate din grupul constând din propilenă și propan, a amoniacului și a unui gaz conținând oxigen în porțiunea inferioară a unui reactor cu pat fluidizat, ce conține un catalizator de oxidare amoniacală cu pat fluidizat pentru a reacționa în prezența catalizatorului amintit pentru a produce acrilonitrilul, îmbunătățirea procedeului constând în aceea că se introduce cel puțin un compus oxigenat capabil să reacționeze cu amoniacul în partea superioară a reactorului cu pat fluidizat la o temperatură inferioară temperaturii de carbonizare a oxigenatului, într-un punct în care oxigenatul nu afectează substanțial reacția hidrocarburi, amoniacului și a gazului conținând oxigen pentru a produce acrilonitrilul și acesta reacționează cu o cantitate însemnată din amoniacul nereacționat, aflat în reactor pentru a reduce în mare măsură cantitatea de amoniac prezentă în efluent ce iese din reactor.

Într-o altă îmbunătățire preferată a acestei invenții, oxigenatul este injectat în porțiunea superioară a reactorului într-o poziție aflată deasupra a cel puțin 70% din înălțimea calculată a catalizatorului fluidizat expandat, cel mai preferabil la cel puțin 90%.

Într-o altă îmbunătățire preferată a acestei invenții, oxigenatul este injectat în reactorul cu pat fluidizat printr-o conductă capabilă să mențină temperatura oxigenatului, preferabil, metanol, sub temperatura sa de carbonizare înainte de ieșirea către reactor.

Într-o altă îmbunătățire preferată a acestei invenții, elementele conductei pentru oxigenat cuprind un pulverizator care este prevăzut cu cel puțin o conductă de distribuție conectată la cel puțin un tub lateral cu cel, puțin o duză.

Într-o altă îmbunătățire preferată

a acestei invenții, interiorul conductei pentru oxigenatul amintit este menținut la o temperatură sub temperatura de carbonizare a oxigenatului, prin folosirea unui strat termoizolant pe suprafața exterioară a conductei. Este preferabil de a utiliza o a doua conductă peste suprafața exterioară termoizolantă, pentru a avea încă o suprafață de protecție a izolatorului termic amintit.

Compuși oxigenați tipici, care pot fi utilizați în mod corespunzător, în aplicarea acestei invenții, sunt aldehidele, acizii carboxilici, cetonele, alcoolii, esterii sau amestecuri ale acestora. Cerința expresă pentru compusul oxigenat este ca el să reacționeze cu amoniacul în exces din reactor pentru a elimina substanțial amoniacul liber la ieșirea din reactor și a nu împiedica eficiența reacției de bază, de producere a acrilonitrilului. Compușii oxigenați preferați sunt formaldehidele și metanolul, în mod special fiind preferat metanolul.

Într-o altă îmbunătățire a procedeului acestei invenții, un amestec de compuși organici având cel puțin un compus capabil de a reacționa cu absolut întreaga cantitate de amoniac în exces din reactor este introdus în reactor, dar fără a afecta eficiența reacției de bază de producere a acrilonitrilului. Exemple de astfel de amestecuri pot fi reziduuri organice sau apoase, care conțin compuși olefinici, compuși aromatici substituiți și/sau oxigenați.

Importanța procedeului acestei invenții constă în faptul că realizează o procedură simplă și economică pentru reducerea substanțială sau, dacă se dorește, eliminarea substanțială a amoniacului (adică  $\text{NH}_3$  nereacționat) dintr-un reactor cu pat fluidizat împreună cu avantajul corelat de reducere substanțială sau eliminare, în mare parte, a sulfatului de amoniu ca produs intermediar adițional, în timpul fabricării acrilonitrilului. Reducerea sau eliminarea sulfatului de amoniu din curentul rezidual în timpul fabricării acrilonitrilului semnifică existența unei cantități minime de sare anorganică în aceste reziduuri. Acest fapt conduce

la avantaje economice importante, în practica fabricării acrilonitrilului, dacă nu se poate aplica injecția de adâncime. În mod obișnuit, reziduurile emanate din coloana de răcire conțin  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  într-o concentrație destul de mare, ceea ce face dificilă depozitarea acestor reziduuri într-o modalitate acceptabilă din punct de vedere economic și de mediu înconjurător. Eliminarea sau reducerea la minimum a acestor săruri de amoniu din acești curenți poate face ca acești curenți să poată fi tratați prin procedee de tratament pentru reziduuri, care nu necesită condiții severe sau materiale de construcție scumpe (de exemplu incinerare), sau dacă injecția de adâncime nu este practicabilă, conducând la avantaje economice și de mediu înconjurător, semnificative.

În continuare, vor fi explicate în detaliu aceste îmbunătățiri preferate ale invenției.

Această invenție reduce la minim producerea sulfatului de amoniu rezultat în timpul fabricării acrilonitrilului, adăugând cel puțin un compus (compuși) oxigenat (preferabil metanol) capabil să reacționeze cu amoniacul într-un reactor cu pat fluidizat, într-o porțiune a reactorului care permite reacția aproape completă sau completă a amoniacului în exces din reactor cu compusul oxigenat fără ca aceasta să afecteze în mod important eficiența producerii acrilonitrilului. Reducerea substanțială sau completa eliminare a sulfatului de amoniu din reziduurile emanate din coloana de răcire a unei uzine de acrilonitril îmbunătățește în mod substanțial impactul cu mediul înconjurător și cu aspectul economic asociat cu procesul de fabricare a acrilonitrilului dacă injecția de adâncime nu poate fi aplicată.

În aplicarea preferată a acestei invenții, metanolul este injectat de un pulverizator în reactorul cu pat fluidizat în zona catalizatoare sau mai sus (de exemplu o înălțime de peste 100% din înălțimea patului catalizator expandat) într-o poziție și în condiții în care să existe oportunitatea de a reacționa cu o mare cantitate sau cu tot amoniacul în exces, dar în care să

nu împiedice reacția de bază de oxidare amoniacală a propilenei care se desfășoară în partea inferioară a patului catalizator. Pentru scopurile acestei invenții, prin termenul reactor cu pat fluidizat se intenționează nu numai să fie curpinse reactoarele cu pat fluidizat convenționale, dar, de asemenea, și orice alt reactor capabil să mențină catalizatorul în stare fluidă, cum ar fi reactoarele cu linie de transport, reactoarele cu coloană ascendentă sau reactoarele cu reciclare.

Într-o altă îmbunătățire preferată a acestei invenții, localizarea metanolului ce se injectează trebuie să fie la un nivel calculat la 70% din nivelul înălțimii patului catalizator expandat, preferabil între 80 și 90% din înălțimea patului catalizator expandat, cel mai preferabil fiind peste 90% din înălțimea patului catalizator expandat. Termenul de înălțime a patului catalizator expandat, așa cum este folosit în această aplicație, reprezintă înălțimea patului catalizator atâta timp cât sunt prezentate componentele gazoase în reactorul cu pat fluidizat și are loc amestecul cu catalizatorul.

Oxigenatul (preferabil metanol) poate fi injectat pur, sau în prezența altor gaze ca de exemplu azotul, abur, aer, gaz de evacuare reciclat etc, sau o combinație a acestora. El poate fi injectat sub formă de lichid sau de vapori printr-unul sau mai multe mijloace ca de exemplu cu un pulverizator în toate direcțiile, de preferat într-un mod ascendent. Conductele de alimentare pot intra în reactor la nivelul adecvat, mai sus sau mai jos cu ajutorul unui pulverizator adecvat cu direcție proiectată, sau dintr-o conductă pe la partea inferioară sau aproape de ea a unor rețele/pulverizatoare uzuale de alimentare.

Cantitatea de metanol utilizată poate varia, dar trebuie să fie o cantitate suficientă pentru a neutraliza orice amoniac în exces care emană din reactor. Metanolul nereacționat prezent în efluent poate fi recuperat și reciclat în reactor sau depozitat prin metode clasice (de exemplu oxidare).

Într-o altă îmbunătățire preferată a acestei invenții, metanolul este intro-

dus în patul catalizator la o temperatură sub temperatura sa de carbonizare (aproximativ 360°C, 371°C). Acest lucru este de preferință realizat prin utilizarea unui model de pulverizator convențional (conductă distribuitoare largă, conducte laterale medii ce ies din conducta distribuitoare și duze distribuite chiar pe conductele laterale), model modificat pentru a împiedica temperatura metanolului să atingă punctul său de carbonizare. Înainte de a fi eliminat în patul catalizator. Pulverizatorul este modificat prin introducerea unui strat izolator aproape de suprafața sa exterioară pentru a împiedica temperatura pe suprafața interioară a pulverizatorului/duzelor să atingă temperatura de carbonizare a metanolului.

De preferat este ca pulverizatorul să fie modificat astfel încât să conțină o conductă care are în interior o a doua conductă plasată la o anumită distanță de prima conductă. Spațiul dintre cele două conducte este umplut cu izolație termică convențională. Această proiectare protejează suprafața izolației de abraziunea provocată de catalizatorul din patul fluidizat.

Fiecare catalizator de oxidare amoniacală a propilenei/propanului operează la rații de alimentare și condiții de operare oarecum diferite pentru a obține o fluiditate maximă a acrilonitrilului și/sau din considerente economice. Cantitatea de amoniac în exces care iese din reactor ca urmare a oxidării amoniacale a propilenei va varia oarecum în funcție de catalizatorul utilizat. Cantitatea de metanol care trebuie adăugată va varia în conformitate cu tipul catalizatorului și cu natura reactorului. Prin urmare, în aplicarea practică a acestei invenții cantitatea de metanol injectată în reactor va fi dictată de condiții și de catalizatorul utilizat. În condițiile unui catalizator care lucrează într-un mediu sărac în oxigen (raportul dintre propilenă și aer de 1:9,5 sau mai puțin), poate fi necesar să se introducă oxigen suplimentar în reactor. Totuși, catalizatorul care va opera în exces de oxigen nu va avea nevoie de adăugare de oxigen suplimentar în reactor. De obicei,

orice catalizator de oxidare amoniacală poate fi utilizat în aplicarea acestei invenții. De exemplu, catalizatori ca cei prezentați în brevetele **US 3642930; 4485079; 3911089; 4873215; 4877764** sau în brevetele **JP 74-87474** și **78-35232** sunt potriviți pentru aplicare în această invenție și sunt incluși în bibliografie.

După cum s-a spus mai sus, fiecare catalizator de oxidare amoniacală a propilenei/propanului va lucra la raporturi de alimentare și în condiții de operare oarecum diferite. În timpul aplicării în practică a procedurii acestei invenții, condițiile de operare standard în care catalizatorul pentru propilenă/propan existent a operat nu trebuie să fie schimbate, dar se pot schimba în funcție de condițiile de alimentare și de catalizator. Condițiile normale de operare și raportul de alimentare pentru producerea acrilonitrilului ca cel prezentate prima dată și în brevetele **US 3911089** și **4873215** sunt potrivite și ele sunt incluse în bibliografie. Totuși, dacă catalizatorul utilizat lucrează într-un mediu sărac sau foarte sărac în oxigen, poate fi necesară o creștere a cantității de oxigen din reactor pentru a asigura cea mai eficientă funcționare a procesului acestei invenții. Acest scop poate fi atins prin creșterea proporției de oxigen la alimentare sau chiar prin alimentare cu oxigen a reactorului prin mijloace separate.

În special, oxigenul suplimentar care se adaugă când se utilizează un catalizator care lucrează într-un mediu sărac în oxigen trebuie să fie introdus în reactor printr-un pulverizator separat, plasat adiacent căilor de alimentare cu metanol. Este de preferat ca oxigenul suplimentar (de preferință sub formă de aer) să fie injectat în reactor utilizând o conductă convențională de distribuție a aerului amplasată la circa 0,203-0,355 m sub pulverizatorul înălțat și izolat de metanol. Conducta de distribuție de oxigen/aer poate injecta aerul suplimentar în reactor în orice direcție. Totuși este de preferat ca poziționarea conductei de distribuție a aerului să fie făcută în jos (adică în direcție descendentă) la circa 0,228-0,33 m sub

ultimul pulverizator de metanol, de preferință la circa 0,254-0,304 m sub pulverizatorul de metanol.

În plus, raportul optim în faza diluție al aerului (moli sau aer/moli de MeOH) când se lucrează cu un catalizator de oxidare amoniacală cu conținut slab în oxigen, este cuprins între o valoare mai mare decât 0 până la aproximativ 6, aceasta depinzând de cantitatea de amoniac ce se dorește a fi îndepărtată din efluenții gazoși ce ies din reactor. De exemplu, raportul aerului în faza de diluție (DPAR) pentru o reducere a amoniacului de 25% va fi cuprins de la aproximativ mai mult de 0,5 la 2, pentru o reducere de 50%, DPAR poate fi cuprins între 2,5 și 3,5, preferabil 3, pentru o reducere de 75%, DPAR va fi cuprins între 3,5 și 4,5 preferabil 4, iar pentru 100% reducere a amoniacului DPAR va fi cuprins între 4,6 și 6,0, preferabil între 5 și 5,6.

Pentru a ilustra prezenta invenție se dau, în continuare, 14 exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Un reactor cu diametrul de 1,5" (0,381 m) a fost încărcat cu 550 g de catalizator pentru accelerarea reacției de oxidare amoniacală cu propilenă BiMoFeO. Un amestec de propilenă/aer/amoniac cu raportul molar de 1/10,5/1,15 se trece printr-un pat catalizator la 443°C, 12,0 psig, la o viteză orară volum-greutate de 0,045 WWH. După două ore de curgere, conversia propilenei este de 98,3%, la o conversie a AN de 76,3%, pentru HCN este de 7,1% și aproximativ 15% amoniac nereacționat din tot amoniacul alimentat. (Teste similare desfășurate în aceleași condiții în 27 de ore, au dat 97,8%, 75,1% și 8,7%, conversie a C<sub>3</sub>, AN și HCN în procente, iar în 42 de ore au dat 99,1%, 73,8% și 8,3%, respectiv, ambele cu o scurgere de amoniac de 15%).

**Exemplul 2.** A fost repetată procedura din exemplul 1, cu excepția faptului că metanolul, la un raport molar pentru propilenă de 0,18 până la 1, a fost introdus în patul catalizator la 75% din înălțimea patului catalizator expandat. O operațiune de recuperare a fost

desfășurată pe flux timp de 72 de ore (timp total de lucru), cu o conversie a propilenei de 98,4%, la AN de 72,1%, HCN de 10,1%, și aproximativ 9% scăpări de amoniac nereacționat (mai puțin cu 6% față de exemplul 1).

**Exemplul 3.** Un test identic cu cel prezentat în exemplul 2 a fost aplicat cu excepția faptului că metanolul a fost injectat la 70% din înălțimea patului expandat într-o direcție ascendentă, rezultatul obținut fiind 96,3% propilenă, 73,3% AN, 94% HCN, iar scurgerea de amoniac (în emanație) a fost doar de 2% din cantitatea totală alimentată în reactor.

**Exemplul 4.** Un reactor cu diametrul de 1,5" (0,381 m) a fost încărcat cu 550 g de catalizator BiMoFeO accelerator al reacției de oxidare amoniacală cu propilenă, având o compoziție diferită de cea utilizată în exemplele 1 și 3. Se alimentează cu propilenă/aer/amoniac într-un raport molar de 1/9,3/1,15 amestec trecut peste catalizatorul la 440°C și 12 psig, la o viteză orară greutate volum, WWH, de 0,075.

După 283 h de curgere, se efectuează o operație de recuperare pentru a determina nivelul produselor formate; s-a găsit conversie totală de propilenă de 96,6%, (PPC) la acrilonitril 78,7%, la acidul cianhidric 5,6%, cu 5,4% scurgeri amoniacale.

**Exemplul 5.** S-a urmat același procedeu ca în exemplul 4 cu excepția faptului că metanolul într-un raport molar de 0,09 la 1 față de propilenă a fost introdus în patul catalizator la 30% din partea de sus a acestuia expandat, într-o direcție ascendentă. O operație de recuperare s-a desfășurat timp de 332 h, pe flux și s-a găsit o conversie totală a propilenei de 96,9%, PPC a acrilonitrilului de 78,1%, HNC de 5,8% și zero procente scurgeri de amoniac. Conversia metanolului a fost 100%.

**Exemplul 6.** În aceleași condiții de introducere a amestecului și utilizând același catalizator ca în cele stabilite în exemplul 5 și folosind un test suplimentar în condiții alternate ale raportului molar dintre propilenă/aer/amoniac/metanol

de 1/9,3/1,08/0,09, conversia propilenei a fost 96,1%, cu PPC a acrilonitrilului de 77,9%, HCN de 4,9% și scurgeri amoniacale nereacționate zero. Din nou, conversia metanolului a fost de 100%.

**Exemplul 7.** S-au încărcat aproximativ 18 t de catalizator de oxidare amoniacală a propilenei (accelerator de reacție BiMoFeO) într-un reactor mare de acrilonitril. Amestecul introdus de propilenă/aer/amoniac cu un raport molar de 1/10,0/1,2 a fost trecut printr-un pat catalizator la 449°C, 12,0 psig. După 24 h de curgere continuă, conversia propilenei a fost 99,8%, conversia la trecere (PPC) la AN a fost 75,3%, și PPC la HCN a fost de 8,2%. Remarcabil, 12% din pierderile amoniacale și întrebuințarea acidului sulfuric în operația de răcire a curgerii descendente din cadrul procesului, în aceste condiții, a fost 0,33 gpm pentru neutralizarea amoniacului în exces din reactor. După trei zile de curgere continuă în aceleași condiții, catalizatorul a dat o

conversie de 99,6%, PPC la AN 75,7% și PPC la HCN 8,2% conversie a propilenei, cu aproximativ 14% scurgeri nereacționate din amoniacul introdus.

**Exemplul 8.** Același reactor a fost pornit în aceleași condiții ca cele din exemplul 7, și au fost injectați vapori puri și supraîncălziți de metanol la circa 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 și 0,26 moli pe mol de C<sub>3</sub>, fiind introduși în patul catalizator la 95% din înălțimea patului catalizator expandat din reactor. Operațiunea de recuperare desfășurată la rapoarte ale metanolului de la 0 la 0,26 MeOH/C<sub>3</sub>, a rezultat o conversie medie a propilenei de 99,6%, 76,1% la o trecere pe conversie la AN, 7,2% HCN din propilenă. Media conversiei totale la metanol 99,6% și media conversiei pe trecere de metanol în HCN 65%. Relația dintre raportul metanol, amoniac nereacționat și acid sulfuric folosit este stabilită în Tabelul 1 de mai jos:

Tabelul 1

MeOH/C <sub>3</sub> = Raport	Acid sulfuric (gpm)	NH <sub>3</sub> B.T. (% din alimentare)	Acrilo (% PPC)	HCN din C <sub>3</sub> (% PPC)	HCN din MeOH (% PPC)
0,00	0,33	14,1	75,9	7,2	0
0,05	0,22	7,2	76,5	7,6	66,9
0,1	0,16	2,7	76,1	7,5	69,7
0,16	0,06	0,6	75,9	7,1	69,4
0,22	0,0	0,0	77,0	6,7	58,9
0,23	0,0	0,0	75,3	7,8	62,9
0,26	0,0	0,0	76,3	7,5	60,6

Aceasta demonstrează că se obține o producție zero de sulfat de amoniu (ultimele trei linii din Tabelul 1) fără nici un efect negativ asupra producției normale de acrilonitril.

**Exemplul 9.** Testarea a fost repetată în aceleași condiții ca în exemplul 8, cu excepția faptului că metanolul a fost

introdus în patul catalizator la 90% din înălțimea patului catalizator expandat din reactor și la raporturi diferite de alimentare cu amoniac. Cantitatea de catalizator de oxidare amoniacală a propilenei a crescut cu circa o tonă, astfel încât poziția relativă a pulverizatorului de amoniac în patul catalizator a fost de circa 90% din

înălțimea patului expandat. Alimentarea patului catalizator cu propilenă/aer/amoniac în raport molar de 1/10,0/1,1 a fost făcută de altfel în condiții asemănătoare. După 14 zile de funcționare continuă, conversia de propilenă a fost de 99,8%, PPC la AN a fost de 74,4% și PPC la HCN a fost de 8,3%. Amoniacul care nu a intrat în reacție a fost 8,4% din cantitatea de amoniac cu care a fost alimentat reactorul. Cantitatea de acid sulfuric utilizat în operația de răcire în flux descendent din cadrul procesului a fost de 0,26 gpm pentru a neutraliza amoniacul în exces din reactor. Acest exemplu demonstrează că poziția relativă a punctului de injecție a metanolului poate fi controlată ușor prin simpla variație a greutateii încărcăturii reactorului.

Vaporii de metanol au fost introduși la 90% din înălțimea patului reactorului în condițiile de mai înainte. Operațiunile de recuperare la un raport de 0,09 de MePH/C<sub>3</sub>= au dat 99,7% conversie totală, 74,8 PPC la AN, 8,0% PPC la HCN din propilenă, o conversie totală a metanolului de 99,8% și PPC al metanolului din HCN de 58%, reducând amoniacul nereacționat la 4,1% din cantitatea alimentată și reducând consumul de acid sulfuric la 0,07 gpm.

Operațiunile de recuperare au dus la un raport de 0,12 de MeOH/C<sub>3</sub>= la 99,7% conversie totală, 74,9% PPC la AN, 7,9% PPC la HCN din propilenă, la o conversie totală a metanolului de 99,8% și la o conversie pe trecere de metanol în HCN de 53%, reducând amoniacul nereacționat la 0% din cantitatea alimentată de amoniac, fără a necesita acid sulfuric și fără formare de sulfat de amoniu.

**Exemplul 10.** Repetarea testării în condiții asemănătoare celor din exemplele 8 și 9, cu excepția faptului că metanolul a fost injectat la 85% din înălțimea patului normal expandat al reactorului are ca efect reducerea porției de amoniac nereacționat la trecerea prin reactor de la 11% la 1,8%, și în consecință reducerea sulfatului de amoniu generat, dar de asemenea duce la

creșterea selectivității metanolului față de HCN în timp ce scade fluiditatea acrilonitrilului față de cazul introducerii la 90% din înălțimea patului expandat.

**Exemplul 11.** Un reactor (cu diametrul de 1,5") a fost încărcat cu un catalizator de oxidare amoniacală diferit, de tip bismut-molibden (550 g). Un amestec de alimentare format din propilenă/aer/amoniac cu un raport molar de 1/9,5/1,2 a fost trecut prin patul catalizator la 450°C, 10 psig, la o viteză orară greutate volum 0,060 WWH. A fost introdusă apă sub formă de vapori la un raport molar de 0,3 la 1,0 pentru propilenă, în patul catalizator. Conversia acrilonitrilului a fost 72,8%, a acidului cianhidric de 4,3%, la o conversie a propilenei de 89,4%, cu 6,4% amoniac nereacționat din amoniacul alimentat.

**Exemplul 12.** S-a repetat procedura din exemplul 11, cu excepția faptului că s-a introdus un curent apos (59% din volum apă) la un raport molar de 0,3 substanțe organice la 1,0 pentru propilenă în patul catalizator, la 70% din înălțimea patului catalizator expandat. Acesta conține în procente molare 0,5 acroleină, 4,3 etanol, 0,4 acid oxalic, 3,4 acetonă, 6,9 formiat de metil, și 1,8 acid acrilic precum și urme de alți componenți. S-a efectuat o recuperare pe flux după cinci ore pentru a determina reactivitatea și s-a obținut o conversie a propilenei de 89,7%, la o trecere conversie la acrilonitril de 68,2%, la acidul cianhidric de 3,9%, cu o reducere a amoniacului nereacționat la 2,8%. Acest curent rezidual are în mod evident un impact în scăderea amoniacului din emanația reactorului cu peste 50%, ceea ce va necesita o neutralizare mai redusă, și/sau generând mai puțin sulfat de amoniu, fără să genereze acid cianhidric adițional, și în același timp utilizând un produs rezidual secundar periculos ca acidul acrilic pe care îl transformă într-un produs mai valoros.

**Exemplul 13.** Un test identic cu cel din exemplul 12 cu excepția utilizării unei alimentări neapoase, a fost efectuat la 0,5 moli de reziduuri organice față de 1,0 moli de propilenă. Acesta a conținut

în procente molare 5,3 n-propanol, 3,3 format de izobutil, 11,0 etilenglicol, 12,8 izobutanol, 1,5 eter etilic, 0,6 m-xilenă, 0,5 1-metil-1-ciclohexan, și urme de alți componenți capabili de reacție puternică cu amoniacul în prezența unui catalizator de tip bismut molibden. Analiza produselor reactorului a arătat că acești componenți au fost convertiți în multe cazuri în produse valoroase cum ar fi acrilonitrilul, acetonitrilul sau metacrilonitrilul, cu o reducere corespunzătoare a reziduurilor organice. Dicianobenzen a fost găsit în m-xilenă, ceea ce arată că acest proces este aplicabil pentru a selecta substanțe aromatice din soluția de reziduuri, cum ar fi un derivat nitrilic din ciclohexan cu substituit olefinic.

Exemplul 14 prezentat mai jos ilustrează aplicarea acestei invenții în cazul în care metanolul este injectat mai sus de înălțimea patului catalizator.

**Exemplul 14.** Metanolul la un raport molar de 0,4 la 1,0 pentru propilenă a fost introdus în reactor deasupra fazei dense a catalizatorului (>100% din înălțimea patului catalizator expandat) în zona diluată. Analiza comparativă a produselor și efluenților înainte și după introducerea metanolului arată o reducere a amoniacului de 15% față de cantitatea de amoniac nereacționat anterior utilizării metanolului.

Exemplele de mai sus arată clar îmbunătățiri substanțiale (reducerea amoniacului nereacționat de la 15% la 100%) pe parcursul aplicării procesului acestei invenții. Fiecare din exemple arată o scădere semnificativă (cu cel puțin 15%) a cantității de  $\text{NH}_3$  nereacționat, prin aceasta reducând substanțial cantitatea de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  generat fără a influența în mod semnificativ randamentul de producere a acrilonitrilului. Deși aceste exemple sunt ilustrative pentru aplicarea acestei invenții ele nu intenționează să limiteze invenția la aceste exemple și este evident că multe modificări și variații pot fi utilizate în lumina celor arătate mai sus. Se intenționează ca scopul invenției să fie definit prin revendicările anexate.

## Revendicări

1. Procedeu pentru reducerea substanțială a materialului rezidual, a surplusului de amoniac (nereacționat), în timpul fabricării acrilonitrilului, cuprinzând introducerea unei hidrocarburi selectate din grupul constând din propan și propilenă, a amoniacului și a unui gaz care conține oxigen în porțiunea inferioară a unui reactor cu pat fluidizat care conține un catalizator de oxidare amoniacală în pat fluidizat, pentru a reacționa în prezența acestui catalizator pentru a produce acrilonitril, **caracterizat prin aceea că** cuprinde introducerea pe o direcție verticală ascendentă a cel puțin unui compus oxigenat capabil să reacționeze cu amoniacul în porțiunea superioară a reactorului cu pat fluidizat într-un loc în care compusul oxigenat nu afectează substanțial reacția hidrocarbunii, amoniacului și a gazului conținând oxigen pentru a produce acrilonitril și reacționează cu cel puțin o porțiune a amoniacului nereacționat prezent în reactor pentru a se reduce substanțial cantitatea de amoniac prezent în efluentul reactorului care se evacuează din acest reactor, temperatura acestui compus oxigenat se menține sub temperatura sa de carbonizare înainte de a fi introdus în reactor, trecerea efluentului reactorului care conține acrilonitril și care este substanțial lipsit de amoniac nereacționat într-o coloană de răcire pentru a răci efluentul reactorului cu apă în absența acidului sulfuric pentru a se îndepărta impuritățile nedorite și a se recupera acrilonitrilul din coloana de răcire.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** hidrocarbura aleasă este propilena.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** acest compus oxigenat constă, în principal, din metanol.

4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** metanolul este injectat în partea superioară a reactorului cu pat fluidizat într-un loc situat mai sus de cel puțin 85 la sută din înălțimea calculată a patului catalitic fluidizat

expandat.

5. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** metanolul este injectat în partea superioară a reactorului cu pat fluidizat într-un loc situat mai sus de cel puțin 90 la sută din înălțimea calculată a patului catalitic fluidizat expandat.

6. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** metanolul este injectat în reactorul cu pat fluidizat printr-o conductă care menține temperatura metanolului sub temperatura sa de carbonizare înainte de a fi evacuat în reactor.

7. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** interiorul conductei metanolului amintit este menținut la o temperatură mai mică decât temperatura de carbonizare a metanolului prin dispunerea unui strat termoizolator împrejurul suprafeței exterioare a conductei.

8. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** este prevăzută o a doua conductă împrejurul suprafeței exterioare a termoizolației pentru a produce în acest mod o suprafață de protecție pentru termoizolația menționată.

9. Procedeu pentru reducerea surplusului de amoniac (nereacționat) în timpul fabricării acrilonitrilului, cuprinzând introducerea unei hidrocarburi selectate din grupul constând din propan și propilenă, a amoniacului și a unui gaz ce conține oxigen în porțiunea inferioară a unui reactor cu pat fluidizat care conține un catalizator de oxidare amoniacală în pat fluidizat capabil să opereze într-un mediu sărac în oxigen pentru a reacționa în prezența acestui catalizator pentru a produce acrilonitril, **caracterizat prin aceea că** cuprinde introducerea în porțiunea superioară a reactorului cu pat fluidizat (1) a cel puțin unui compus oxigenat capabil să reacționeze cu amoniacul, în special cu oricare exces de amoniac în reactor pentru a elimina amoniacul liber din efluentul ce se evacuează din reactor, și (2) a unui gaz ce conține oxigen adițional într-o cantitate

suficientă pentru a mări cantitatea de oxigen în reactor asigurându-se astfel că procesul se produce cu eficiență maximă, aceasta realizându-se prin creșterea ratei de oxigen în alimentarea reactorului sau prin alimentarea curentă cu oxigen a reactorului prin elemente separate, această cantitate suficientă de gaz cu conținut de oxigen suplimentar permite compusului oxigenat să reacționeze cu cel puțin o porțiune a acestui amoniac într-un punct unde compusul oxigenat și oxigenul adițional nu afectează substanțial reacția propilenei, amoniacului și a gazului conținând oxigen pentru a produce acrilonitril, dar reacționează cu cel puțin o porțiune din amoniacul nereacționat prezent în reactor pentru a reduce substanțial cantitatea de amoniac prezent în efluentul reactorului care se evacuează din acest reactor.

10. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** hidrocarbura este propilenă.

11. Procedeu conform revendicării 10, **caracterizat prin aceea că** compusul oxigenat este injectat în porțiunea superioară a reactorului cu pat fluidizat printr-o conductă care menține temperatura compusului oxigenat sub temperatura sa de carbonizare înainte de a fi introdus în reactor.

12. Procedeu conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că** compusul oxigenat este injectat în reactorul cu pat fluidizat într-o direcție ascendentă.

13. Procedeu conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că** compusul oxigenat este constituit în principal din metanol.

14. Procedeu conform revendicării 13, **caracterizat prin aceea că** oxigenul adițional este adăugat în reactorul cu pat fluidizat între punctul de injecție a metanolului și punctul de injecție pentru hidrocarbura, amoniac și gazul conținând oxigen.

15. Procedeu conform revendicării 14, **caracterizat prin aceea că** gazul conținând oxigen adițional este introdus în reactor între 2,032 cm până la 35,56

cm față de punctul de introducere a metanolului.

16. Procedeu conform revendicării

14, **caracterizat prin aceea că** gazul conținând oxigen adițional este introdus în reactor într-o direcție descendentă.

17. Procedeu conform revendicării

16, **caracterizat prin aceea că** gazul conținând oxigen adițional este introdus în reactor într-un punct între 25,4 nm până la 30,48 cm față de punctul de injecție a metanolului.

18. Procedeu conform revendicării

16, **caracterizat prin aceea că** raportul molar al gazului conținând oxigen adițional per moli de metanol se află în intervalul de la o valoare mai mare de 0 până la 6.

19. Procedeu conform revendicării

18, **caracterizat prin aceea că** gazul conținând oxigen este aer.

20. Procedeu pentru reducerea

substanțială a surplusului de amoniac în timpul fabricării acrilonitrilului cuprinzând introducerea unei hidrocarburi selectate din grupul constând din propan și propilenă, a amoniacului și a unui gaz conținând oxigen, în porțiunea inferioară a unui reactor cu pat fluidizat conținând un catalizator de oxidare amoniacală în pat fluidizat pentru a reacționa în prezența catalizatorului amintit pentru a produce acrilonitril, **caracterizat prin aceea că** cuprinde introducerea a cel puțin unui compus oxigenat capabil să reacționeze cu amoniacul sub temperatura sa de

carbonizare în porțiunea superioară a reactorului cu pat fluidizat, într-un punct unde compusul oxigenat nu afectează substanțial reacția hidrocarburi, amoniacului și a gazului conținând oxigen pentru a produce acrilonitril și reacționează cu cel puțin o parte din amoniacul nereacționat prezent în reactor pentru a reduce substanțial cantitatea de amoniac prezent în efluenții reactorului ce ies din reactor, poziția și condițiile injecției compusului oxigenat asigură acestuia condiția să reacționeze cu o cantitate substanțială sau cu tot excesul de amoniac în reactor în timpul fabricării acrilonitrilului.

21. Procedeu conform revendicării

20, **caracterizat prin aceea că** hidrocarbura selectată este propilena.

22. Procedeu conform revendicării

21, **caracterizat prin aceea că** compusul oxigenat menționat este constituit în principal din metanol.

23. Procedeu conform revendicării

22, **caracterizat prin aceea că** metanolul este injectat în porțiunea superioară a reactorului cu pat fluidizat într-un loc situat la peste cel puțin 85 la sută din înălțimea calculată a patului catalitic fluidizat.

24. Procedeu conform revendicării

23, **caracterizat prin aceea că** metanolul este injectat în porțiunea superioară a reactorului cu pat fluidizat într-un loc situat la peste cel puțin 90 la sută din înălțimea calculată a patului catalitic fluidizat expandat.

Președintele comisiei de invenții: **chim. Hăulică Mariela**

Examinator: **fiz. Coliu Elena**

