

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **111163 B1**
(51) Int.Cl.⁶ **B 01 J 23/54//**
C 07 C 253/24; C 07 C 255/08

(12)

BREVET DE INVENTIE

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

(21) Nr. cerere: **93-01191**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **03.09.93**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.96 BOPI nr. **7/96**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4162992, 3681421,

(45) Data eliberării și eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio, US**

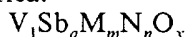
(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Michael J. Seely, Maria S. Friedrich, Christos Paparizos, Dev D. Suresh, US**

Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., București RO**

(54) Procedeu pentru amoxidarea *mono*-olefinelor

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de amoxidare a *mono*-olefinelor C₃ la C₅ la nitrili acrilici *a*, *b*-*mono*-nesaturați aciclici, având 3 la 5 atomi de carbon și HCN, prin introducerea unor astfel de *mono*-olefine, a oxigenului molecular și a amoniacului, într-o zonă de reacție în fază de vapori, în contact cu un catalizator solid de amoxidare, în care raportul molar oxigen molecular introdus și amoniac raportat la *mono*-olefină introdusă este de cel puțin 1,5 și respectiv 1,0. Catalizatorul poate fi reprezentat prin următoarea formulă empirică:



în care:

$a = 0,5$ la 2 ; M = unul sau mai multe elemente alese dintre: Sn, Ti, Fe și Ga; $m = 0,05$ la 3 ; N = unul sau mai multe elemente alese dintre: W, Bi, Mo, Li, Mg, P, Zn, Mn, Te, Ge, Nb, Zr; Cr, Al, Cu, Ce, B; $n = 0,0$ la $0,5$; x = este un număr care satisface cerința de valență a celorlalte elemente din catalizator. Prepararea catalizatorului include contactarea unei dispersii apoase de compus de vanadiu și de stibiu în care numitul vanadiu este în soluție.

Revendicări: 2

RO 111163 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru amoxidarea *mono*-olefinelor C_3 până la C_5 în fază de vapori și în prezență de catalizatori, la mononitrili *a*, *b*-nesaturați și HCN. Într-un aspect particular invenția se referă la un procedeu de amoxidare (1) catalitică în fază de vapori a propilenei obținându-se acrilonitril și HCN și (2) a izobutilenei, obținându-se metacrilonitril și HCN. Termenul de "mononitrili *a*, *b*-nesaturați", desemnează nesaturare etilenică. Termenul nu include nesaturarea acetilenică.

Sunt cunoscute diferite procedee de amoxidare a olefinelor. Astfel, brevetul **US 4162992** descrie amoxidarea olefinelor, în special a propilenei, folosind un catalizator cu formula empirică:



a, *c* și *x* sunt coeficienți numerici și sunt egali cu:

a este cel puțin 6, *c* este un număr astfel ca raportul *c/a* să fie cel puțin 0,5, *x* are o valoare determinată de valențele celorlalte elemente.

În brevetul **US 3681421** este descrisă amoxidarea catalitică în fază de vapori a propilenei în prezența unei compoziții de oxizi de stibiu, vanadiu și unul sau mai multe metale polivalente adiționale, selectate dintre staniu, fier, cobalt și titan în proporție de 1 atom gram de stibiu, 0,12 până la 0,5 atomi gram de vanadiu și 0,25 până la 0,5 atomi gram din fiecare metal adițional polivalent. Acest catalizator conține cel puțin 2 atomi de Sb per atom de V, plus un minim de 1/2 atomi de fiecare din metalele polivalente prezente.

Procedeul de amoxidare a *mono*-olefinelor, conform invenției, lărgeste gama procedeelor cunoscute, prin aceea că execută amoxidarea *mono*-olefinelor C_3 - C_5 la nitrili aciclici *a*, *b*-*monosaturați* având 3 până la 5 atomi de carbon, prin introducerea *mono*-olefinelor respective, a oxigenului molecular și amoniacului într-o zonă de reacție în contact în fază de vapori cu un catalizator solid de amoxidare, în care raportul molar între oxigenul molecular introdus, amoniac și

mono-olefină este de, respectiv, 1,5 - 1,0, iar compoziția catalizatorului utilizat corespunde formulei empirice:



în care:

M = unul sau mai multe elemente alese dintre Sn, Ti, Fe și Ga,

N = unul sau mai multe elemente alese dintre: W, Bi, Mo, Li, Mg, P, Zn, Mn, Te, Ge, Nb, Zr, Cr, Al, Cu, Ce, B,

iar *a*, *m*, *n* și *x* reprezintă coeficienți numerici egali cu: *a*=0,5...2, *m*=0,05...3, de preferință 0,1...1, *n*=0,0...0,5,

x = un număr astfel ales încât să satisfacă valențele celorlalte elemente din catalizator.

Procedeul conform invenției permite obținerea unor randamente și productivități superioare procedeelor cunoscute.

Termenul "nesaturat" folosit se referă la o legătură carbon-carbon olefinică nesaturată. Producții nitrili nu conțin nesaturare acetilenică.

Olefina C_3 la C_5 alimentată în zona de reacție conține până la 10 procente molare parafină C_3 la C_5 , bazată pe moli totali olefine plus parafine. În acest fel, fluxurile relativ necostisitoare de olefine din sursa de alimentare pot fi utilizate fără o purificare înaltă. În mod frecvent, fluxul de hidrocarbură în zona de reacție este aproape complet format din olefine C_3 la C_5 , cu excepția unor mici cantități de impurități.

La prepararea catalizatorilor folosiți în prezenta invenție temperatura de calcinare trebuie să fie de peste 750°C, mai uzual cel puțin 780°C. Temperaturile uzuale de calcinare sunt cuprinse în intervalul de 790 la 1050°C. Elementele M cresc activitatea și stabilitatea fazei cristaline a $VSbO_4$ care se formează la producerea catalizatorului cu formula dată. Temperatura înaltă de calcinare a precursorului catalitic este necesară pentru creșterea selectivității la acrilonitril, dar temperaturile de calcinare de peste 750°C pot cauza descompunerea fazei active a $VSbO_4$. Elementele M nu

numai că cresc activitatea catalizatorului, dar reprezintă o funcție importantă de stabilizare a fazei cristaline a VSbO_4 activ.

După calcinarea finală, catalizatorul se spală cu un alcool inferior, apă, sau cu o soluție de hidroxid de amoniu, ceea ce contribuie la creșterea selectivității conversiei olefinei.

Reacția de amoxidare este condusă la o temperatură de 350... 700°C, în mod obișnuit în intervalul de 430 ... 520°C. Ultimul domeniu este folosit în mod special la amoxidarea propilenei la acrilonitril, plus HCN.

În procesul de amoxidare conform invenției, reacția este condusă în fază gazoasă prin contactarea unui amestec de olefine, amoniac, oxigen molecular și un diluant inert, dacă e cazul, într-un pat fix de catalizator sau un pat fluid gravitațional, un pat fluidizat sau într-un reactor cu transport rapid.

Exemple de diluanți gazoși inerti folosibili sunt N_2 , He, CO_2 și H_2O . În toate cazurile raportul volumar între diluantul gazos inert și olefina alimentată în zona de reacție este cuprins între 0 și 8, de preferință între 0 și 4.

Timpul de contact mediu poate fi cuprins între 0,01 și 10 secunde, dar poate să fie cuprins și între 0,02 ... 5 secunde, de preferință între 0,1 și 2 secunde.

Presiunea în zona de reacție este în mod obișnuit cuprinsă între presiunea atmosferică și 5,25 kgf/cm² mai uzual până la 3,50 kgf/cm².

Compozițiile catalitice utilizate în procedeul conform invenției pot cataliza amoxidarea olefinelor, ca de exemplu, a propilenei la valori ale productivității cu 2 până la 5 ori mai mari decât cei mai buni catalizatori comerciali, care au o rată a productivității de aproximativ 0,0453 kg de acrilonitril pe 0,453 kg catalizator pe oră. Acest rezultat este atins la randamente de acrilonitril de peste 65% conversii ale propilenei de peste 90%.

Un alt avantaj al utilizării prezențelor catalizatori față de catalizatorii co-

merciali este că se produce mai puțină acroleină, simplificându-se procedeul de recuperare a acroleinei și a HCN.

Catalizatorii folosiți în reacțiile de amoxidare a propilenei s-au obținut așa cum se arată în exemplele care urmează. Unii dintre ei, după calcinare, s-au spălat cu apă sau cu un alcool și apoi s-au uscat.

Treapta de spălare cu alcool sau cu apă, la care se referă anumite exemple specifice, a fost efectuată prin plasarea catalizatorului într-un coș de cuarț, răspândirea alcoolului sau apei peste catalizator, agitare în scopul răspândirii catalizatorului până la fundul coșului, apoi trecerea cantității de alcool sau apă peste catalizator. S-a observat că sunt necesare mari cantități de apă, comparativ cu cantitatea de alcool necesară în exemple. Când se utilizează apa, se utilizează apă distilată și spălarea este continuată până ce conductibilitatea apei de spălare ajunge să o egaleze pe aceea a apei distilate.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. 16,33 g V_2O_5 se adaugă la un amestec constând din 540 cm³ H_2O și 60,0 g de H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l, se agită la temperatura camerei circa 15 min, până când se formează un complex roșu peroxidic. Se adaugă apoi 31,24 g Sb_2O_3 pulbere, se crește temperatura și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timp ce se încălzește culoarea nămolului se schimbă din galben spre verde la negru. Amestecul se lasă pentru digestie circa 3 h, se adaugă ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 26,92 g soluție SnO_2 20%, urmată de 7,14 g TiO_2 fumegând și 100 g de soluție SiO_2 40%. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în

final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se extrage în aparatul Soxhlet cu MeOH timp de 1,5 h și apoi se usucă la 120°C. Compoziția catalizatorului este de 60% VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5}O_x - 40% SiO₂.

Exemplul 2. Un catalizator cu compoziția VSb_{1,5}O_x se obține după cum urmează: 29,53 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 900 cm³ H₂O și 100 g de H₂O₂ 30%, într-un pahar de 2 l și se amestecă la temperatura camerei timp de 15 min, până când se formează un complex peroxidic roșu-închis. Se adaugă 70,63 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura discului de control și se acoperă paharul cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii, culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul este lăsat să stea aproximativ 3 h; se adaugă ocazional apă. Nămolul se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 10 g de catalizator calcinat se spală cu 2 l apă la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 3. Un catalizator cu compoziția VSb_{1,4}Sn_{0,2}Ti_{0,2}O_x se obține după cum urmează: 26,8 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 900 cm³ H₂O și 100 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l și se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex peroxidic roșu-închis. Apoi se adaugă 59,82 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura dispozitivului de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea nămolului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h. Din când în când se adaugă apă, pentru a se păstra volumul constant. Se adaugă 44,18 g soluție 20% SnO₂, urmată de

4,68 g pulbere de TiO₂. Nămolul este evaporat pe un disc fierbinte cu agitare constantă până la îngroșare. Este apoi uscat la 120°C peste noapte.

Se repetă cele de mai sus de trei ori, și lotul al patrulea uscat se amestecă în grupul mare de bază. Acesta se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta, catalizatorul se mărunțește și se sfarmă la dimensiunea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul mărunțit este calcinat în final la 790°C, timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat la un microreactor, 10 g de catalizator calcinat este spălat cu 6 l apă la temperatura camerei și apoi este uscat la 120°C.

De notat că spălarea unei porțiuni de catalizator este omisă. Când se testează la amoxidarea propilenei, se dovedește a fi un catalizator bun, dar mai puțin activ decât catalizatorul spălat din acest exemplu.

Exemplul 4. Un catalizator având compoziția empirică VSb₂Sn_{0,5}O_x se obține după cum urmează: 7,93 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 360 cm³ H₂O și 40 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, se agită la temperatura camerei circa 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 23,5 g Sb₂O₃ pulbere, se fixează temperatura de control la o valoare "înaltă" și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timp ce se încălzește, culoarea produsului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h. Se adaugă ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 26,27 g SnO₂ soluție. Șlamul se evaporă pe plită încălzită cu agitare constantă până la îngroșare. Apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta, catalizatorul se sfărâmă și se macină la o dimensiune de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul mărunțit este supus unei calcinări finale la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat la un microreactor, 8 g de catalizator calcinat este spălat cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 5. Un catalizator având formula empirică $\text{VSb}_{1,4}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_{0,001}\text{O}_x$ se obține astfel: 27,43 g V_2O_5 se adaugă la un amestec constând din 900 cm^3 H_2O și 100 g de H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 61,25 g Sb_2O_3 pulbere. Temperatura plitei de încălzire se fixează la valoarea "înalt" și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timp ce se încălzește, culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h, adăugând din când în când apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 90,46 g SnO_2 soluție 10%, urmată de 2,4 g pulbere de TiO_2 și 11,26 g soluție $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 1% în greutate. Șlamul se evaporă pe un disc încălzit cu agitare constantă până la îngroșare. Apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta, catalizatorul se mărunțește și se macină la dimensiunea de 125...217 ochiuri/ cm^2 . Catalizatorul mărunțit în final se calcinează la 810°C timp de 3 ore. Înainte de a fi evaluat, în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 75 cm^3 izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 6. Un catalizator având formula empirică 85% $\text{VSb}_{1,1}\text{Sn}_{0,2}$ - 15% SiO_2 se obține după cum urmează: 27,61 g V_2O_5 se adaugă la un amestec constând din 900 cm^3 H_2O și 100 g de H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l, și se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min până ce se formează un complex peroxidic roșu-închis. Se adaugă apoi 48,43 g Sb_2O_3 pulbere, temperatura dispozitivului de încălzire se fixează la valoarea "înaltă" și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii, culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h adăugându-se apa ocazional pentru a se păstra volumul constant. Se adaugă 85,08 g de soluție 10,7 % SnO_2 urmată

de 50 g soluție 30% SiO_2 . Șlamul se evaporă pe plită încălzită cu agitare constantă până la îngroșare. Apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceea, catalizatorul se mărunțește și se macină până la o dimensiune de 125...218 ochiuri/ cm^2 . După aceea, catalizatorul mărunțit în final se calcinează la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se extrag în aparatul Soxhlet cu metanol timp de 1,5 h și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 7. Un catalizator cu formula empirică $\text{VSb}_{7,5}\text{Cr}_{2,5}\text{O}_x$ se obține după cum urmează: 3,33 g V_2O_5 se adaugă la un amestec constând din 6 cm^3 H_2O și 30 g de H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l și se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex peroxidic roșu-închis. Apoi se adaugă 450 cm^3 apă, urmată de 39,78 g Sb_2O_3 pulbere, după care se continuă încălzirea 30 min. Apoi se adaugă 9,1 g CrO_3 și se continuă încălzirea încă 2 h. Șlamul se evaporă pe plită încălzită cu agitare constantă până la îngroșare. Apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta, catalizatorul se sfărâmă și se macină la dimensiunea de 125...218 ochiuri/ cm^2 . Catalizatorul mărunțit este supus unei calcinări finale la 810°C timp de 3 h.

Exemplul 8. Un catalizator cu formula empirică $\text{VSb}_{12}\text{Ti}_{15}\text{O}_x$ se obține după cum urmează: 1,5 g V_2O_5 se adaugă la un amestec constând din 30 cm^3 apă și 15 g H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l și se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex peroxidic roșu-închis. Apoi se adaugă 450 cm^3 de H_2O și 28,78 g pulbere de Sb_2O_3 și nămolul se încălzește timp de 30 min. Apoi se adaugă 19,72 g pulbere de TiO_2 amestecată într-o mică cantitate de apă și se încălzește continuu încă 2 h. Șlamul se evaporă pe un disc de încălzire cu agitare constantă până la îngroșare, se

usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se mărunțește și se macină la 125...218 ochiuri/cm². După aceea catalizatorul mărunțit în final se calcinează la 810°C timp de 3 h.

Exemplul 9. Un catalizator cu compoziția empirică VSb₂SnO_x se obține după cum urmează: 17,4 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 900 cm³ H₂O și 100 g H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l și se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min, până se formează un complex peroxidic roșu-închis. Se adaugă apoi 54,68 g Sb₂O₃ pulbere, temperatura de control se ridică și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii, culoarea nămolului se schimbă din galben spre verde la negru. Amestecul se lasă pentru digestie circa 3 ore și se adaugă ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 264,17 g soluție 10,7% SnO₂. Nămolul se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 10. Acest catalizator este o porțiune din catalizatorul din ultimul exemplu care nu a fost spălat.

Exemplul 11. Un catalizator cu compoziția empirică VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5}O_x se obține după cum urmează: 27,21 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 900 cm³ apă și 100 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex peroxidic roșu-închis. Se adaugă apoi 52,07 g Sb₂O₃ pulbere, temperatura de control se fixează la valoarea "înaltă" și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii, culoarea nămolului se schimbă din galben spre verde la negru.

Amestecul se lasă pentru digestie circa 3 h, se adaugă ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 83,85 g soluție SnO₂ 10,7% urmată de 11,89 g TiO₂. Nămolul se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 75 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 12. Acest catalizator este o porțiune din catalizatorul, din exemplul precedent, care nu a fost spălat.

Exemplul 13. Un catalizator având formula empirică: VSb_{1,2}Sn_{0,2}TiO_x se obține după cum urmează: 24,32 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 900 cm³ H₂O și 100 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min până la formarea unui complex peroxidic roșu-închis. Se adaugă apoi 46,53 g Sb₂O₃ pulbere, temperatura de control se fixează la valoarea "înaltă" și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii, culoarea nămolului se schimbă din galben spre verde la negru. Amestecul se lasă pentru digestie circa 3 h, adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 74,26 g soluție SnO₂ 10,7%, urmată de 21,26 g TiO₂. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 150 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 14. Un catalizator având formula empirică: $85\% \text{VSb}_{1,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_x$ - $15\% \text{SiO}_2$ se obține după cum urmează: se adaugă 23,13 g V_2O_5 la un amestec constând din $900 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ și 100 g de H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min până ce se formează un complex peroxidic roșu-închis. Apoi se adaugă 44,26 g Sb_2O_3 , temperatura de control se fixează la valoarea "înaltă" și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea nămolului se schimbă din galben spre verde la negru. Amestecul se lasă pentru digestie circa 3 h, adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 71,27 g soluție 10,7% SnO_2 urmată de 10,11 g TiO_2 fumegând și 50,0 g soluție 30% SiO_2 . Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/ cm^2 . Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală prin extracție Soxhlet cu metanol și apoi se usucă la 120°C .

Exemplul 15. Un catalizator având formula empirică: $60\% \text{VSb}_{1,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_x$ - $40\% \text{SiO}_2$ se prepară după cum urmează: 16,33 g V_2O_5 se adaugă la un amestec constând din 540 cm^3 apă și 60 g de H_2O_2 30%, într-un pahar de 2 l se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min până apare un complex peroxidic roșu-închis, apoi se adaugă 31,24 g Sb_2O_3 pulbere, temperatura de control se fixează la valoarea "înaltă" și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii, culoarea nămolului se schimbă din galben spre verde la negru. Amestecul se lasă pentru digestie circa 3 h și se adaugă ocazional apă pentru a menține volumul constant, apoi se adaugă 50,31 g soluție 10,7% SnO_2 , urmată de 7,14 g TiO_2 fumegând și 133 g de SiO_2 soluție 30%. Nămolul catalitic se

evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125... 218 ochiuri/ cm^2 . Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g din catalizatorul calcinat se spală cu 150 cm^3 izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C .

Exemplul 16. Se prepară un catalizator cu formula empirică: $\text{VSb}_{1,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_x$ astfel: 17,41 g NH_4VO_3 se dizolvă într-un litru de apă fierbinte. Se adaugă 26,03 g pulbere Sb_2O_3 și nămolul se refluxează aproximativ 3 h. Apoi se adaugă 41,92 g soluție 10,7% SnO_2 5,95 TiO_2 fumegând. Șlamul se evaporă pe plită încălzită cu agitare constantă până la îngroșare. Apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se sfărâmă și se macină la o dimensiune de 125...218 ochiuri/ cm^2 . Catalizatorul măcinat este supus unei calcinări finale la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g din catalizatorul calcinat se spală cu 100 cm^3 izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C .

Exemplul 17. O porțiune din catalizatorul calcinat din ultimul exemplu se extrage cu metanol la 80°C în Soxhlet timp de 1,5 h în loc să fie spălat cu izobutanol.

Exemplul 18. Un catalizator având formula empirică: $80\% \text{VSb}_{1,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_x$ - $40\% \text{SiO}_2$ se obține după cum urmează: 15,41 g V_2O_5 se adaugă la un amestec, constând din $540 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ și 60 g de H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l, și se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min până ce se formează un complex peroxidic roșu-închis. Se adaugă apoi 29,49 g Sb_2O_3 pulbere, temperatura dispozitivului de încălzire se fixează la valoarea ridicată și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii

culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h, adăugând ocazional apă pentru a se păstra volumul constant. Se adaugă 25,40 g de soluție 20 % SnO_2 , urmată de 10,1 g de TiO_2 fumegând și 133,33 g de SiO_2 soluție 30%. Șlamul se evaporă pe plită încălzită cu agitare constantă până la îngroșare. Apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceea, catalizatorul se mărunțește și se macină până la o dimensiune de 125 - 218 ochiuri/cm². După aceea catalizatorul mărunțit în final se calcinează la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor 8 g de catalizator calcinat se spală cu 125 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 19. Se prepară un catalizator cu formula empirică $\text{VSb}_{1,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_x$ astfel: o soluție de 17,41 g NH_4VO_3 dizolvat în 600 cm³ apă fierbinte se adaugă timp de 2 h cu picătura, la o pulbere de 26,03 g Sb_2O_3 frecată în 400 cm³ apă. Amestecul se lasă în repaus 1 h. Apoi se adaugă 37,38 g soluție SnO_2 12% și 5,95 g TiO_2 . Șlamul se evaporă pe plită încălzită, cu agitare constantă până la îngroșare. Apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta, catalizatorul se sfărâmă și se macină la dimensiunea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul mărunțit este supus unei calcinări finale la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor 8,0 g de catalizator calcinat a fost spălat prin extracție Soxhlet cu metanol timp de 1,5 h și apoi uscat la 120°C.

Exemplul 20. Un catalizator având formula empirică: 60% $\text{VSb}_{1,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}\text{K}_{0,001}\text{O}_x$ - 40% SiO_2 se prepară astfel: 16,3 g V_2O_5 se adaugă la un amestec, constând din 540 cm³ H_2O și 60,0 g de H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când

se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 31,24 g Sb_2O_3 pulbere. Temperatura plitei de încălzire se fixează pe valoarea "înalt" și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h, adăugând apă ocazional pentru a menține volumul constant. O picătură de nămol se testează pe o hârtie de filtru pentru a se vedea dacă exudează și în caz contrar se mai adaugă 26,9 g soluție SnO_2 20%, urmată de 7,13 g TiO_2 fumegând, 0,18 g soluție 10% de KNO_3 în apă și 100,0 g de soluție 40% SiO_2 . Nămolul se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 ore, la 425°C 3 ore și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 21. Un catalizator având formula empirică: 60% $\text{VSb}_{1,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}$ - 40% SiO_2 se obține astfel: 27,21 g V_2O_5 se adaugă la un amestec, constând din 900 cm³ H_2O și 60,0 g de H_2O_2 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 52,07 g Sb_2O_3 pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h, adăugând apă pentru menținerea volumul constant. Se adaugă 83,85 g soluție SnO_2 10,7% urmată de 11,89 g TiO_2 fumegând. Șlamul se evaporă pe plita încălzită cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C

timp de 3 h, la 425°C 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se sfărâmă și se macină la o dimensiune de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat este supus unei calcinări finale la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 22. Un catalizator având formula empirică: 60% VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5}O_x - 40% SiO₂ se obține astfel: 16,33 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 540 cm³ H₂O și 60,0 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 31,24 g Sb₂O₃ pulbere. Temperatura plitei de încălzire se ridică și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h, adăugându-se din când în când apă pentru a menținere volumul constant. Se adaugă 26,92 g SnO₂ soluție 20% urmată de 7,14 g pulbere TiO₂ și 133,33 g soluție SiO₂ 30%. Nămolul catalitic se evaporă pe încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 23. Un catalizator având formula empirică: 60% VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5} - 40% SiO₂ se obține astfel: 16,33 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 540 cm³ H₂O și 60,0 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când

se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 31,24 g pulbere Sb₂O₃. Se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h, adăugându-se din când în când apă pentru a menținere volumul constant. Se adaugă 26,92 g SnO₂ 20%, urmată de 7,14 g TiO₂ fumegând și 117,65 g soluție SiO₂ 34%. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se sfărâmă și se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 24. Un catalizator având formula empirică: 60% VSbSn_{0,2}Ti_{0,5}O_x - 40% SiO₂ se obține după cum urmează: 17,88 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 540 cm³ H₂O și 60 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, se agită la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 28,51 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea produsului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h, adăugându-se ocazional apă pentru a menținere volumul constant. Se adaugă 29,47 g soluție SnO₂ 20% urmată de 7,81 g TiO₂ fumegând și 133,33 g SiO₂ soluție 30%. Nămolul catalitic se evaporă pe încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se maci

nă la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 25. Acest catalizator se prepară în mod similar cu cel din exemplul 1 dar pe scară industrială, având aceeași compoziție cu catalizatorul din acest exemplu. Totuși, procedeul diferă prin aceea că după formarea nămolului care se concentrează prin evaporare, acesta se pulverizează uscat într-o stație pilot de uscare obținându-se un catalizator fluidizabil microsferoidal. 2,03 kg de catalizator se recuperează din cameră și 1,58 kg din ciclon. O probă de 500 g din camera de producție se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h, la 650°C timp de 8 h și la 810°C timp de 3 h. 100 g din acest catalizator se spală cu 1500 cm³ izobutanol și apoi se usucă.

Exemplul 26. Un catalizator având formula empirică: 60% VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5}O_x se obține astfel: 16,33 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 900 cm³ H₂O și 100 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 31,24 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h. Apa se adaugă ocazional pentru a menține volumul constant. Se adaugă 50,3 g soluție SnO₂ 20%, urmată de 7,14 g TiO₂ fumegând și 133,33 g soluție SiO₂ 30%. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se

calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 27. Un catalizator având formula empirică: 80% VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5}O_x - 20% SiO₂ se obține astfel: 5,63 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 450 cm³ H₂O și 50,0 g de H₂O₂ 30% într-un pahar, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 10,78 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h. Apa se adaugă ocazional pentru a menține volumul constant. Se adaugă 5,15 g Ga(NO₃)₃ · 9H₂O urmată de 2,46 g TiO₂ fumegând și 16,67 g soluție SiO₂ 30%. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 75 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 28. Se prepară un catalizator având formula empirică: VSb₂SnO_x după cum urmează: se adaugă 46,44 g Sb₂O₃ pulbere timp de 10 min la un amestec de 240 g H₂O și 80 g HNO₃ concentrat (70%), la 95...100°C. Apoi se adaugă 18,99 g pulbere de Sn metalic (sita de 2,3 ochiuri/cm²), la suspensia agitată de-a lungul unei perioade de 30 min, în timp ce temperatura se menține la 95...100°C. Se continuă agitarea la această temperatură încă 15 min. Nămolul se răcește și se centrifughează. Turta solidă se resuspendă în 240 g H₂O

la 40°C. pH-ul nămolului crește la 7,0 prin adăugarea de 80 cm³ soluție NH₄OH constând din 1/3 NH₄ 28% și 2/3 H₂O. Nămolul se agită timp de încă 5 min, pH-ul a fost reajustat la 7,0 și nămolul se centrifughează din nou. Turta solidă se resuspendă în 240 cm³ apă și se recentrifughează. Se adaugă 14,63 g pulbere de V₂O₅ la turta solidă și se amestecă. Pulberea umedă se usucă într-un strat subțire peste noapte la 120°C. Pulberea uscată se calcinează la 290°C - 2 h, 425°C - 2 h, 650°C - 3 h și la 850°C - 16 h.

Exemplul 29. O porțiune din catalizatorul obținut ca în exemplul precedent se spală cu izobutanol, folosind 75 cm³ pentru 8 g catalizator. Apoi s-a uscat la 120°C peste noapte.

Exemplul 30. Un catalizator având formula empirică: 60% VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5}O_x - 40 % SiO₂ se obține astfel: 8,16 g V₂O₅ se adaugă la un amestec constând din 450 cm³ H₂O și 50 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 15,62 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h. Apa se adaugă ocazional pentru a menține volumul constant. Se adaugă 13,46 g soluție SnO₂ 20%, urmată de 3,57 g TiO₂ fumegând, 33,33 g soluție SiO₂ 30% și 10,0 g de SiO₂ fumans. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare. Apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei

și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 31. Un catalizator având formula empirică VSb_{1,2}SnTiO_x se obține astfel, 9,21 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 450 cm³ H₂O și 50 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 17,62 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 75,89 g soluție SnO₂ 20%, urmată de 8,05 g TiO₂ fumans. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125... 218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 32. Un catalizator având formula empirică: VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5}O_x se obține astfel: 27,21 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 900 cm³ H₂O și 100 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 52,07 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 83,85 g soluție SnO₂ 10,7%, urmată de 11,89 g TiO₂ fumans. Nămolul catalitic

se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 75 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 33. Un catalizator având formula empirică: VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5} se obține astfel: 11,99 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 450 cm³ H₂O și 50 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 22,95 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 49,42 g soluție SnO₂ 20%, urmată de 5,24 g TiO₂ fumans. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125... 218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 34. Un catalizator având formula empirică: 70% VSbSn_{0,2}O_x se obține astfel: 13,46 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 450 cm³ H₂O și 50 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 1 l și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex

roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 32,18 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h, adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 17,82 g soluție SnO₂ 25% și turta se încălzește o oră. Nămolul se răcește și se centrifughează îndepărtându-se Sb₂O₃ nereacționat. Se obține o soluție neagră apoasă cu 10,02% conținut solid.

123,1 g din acest material se combină cu 9,23 g de soluție SiO₂ 40%, se evaporă pe o plită încinsă și apoi se usucă peste noapte la 120°C pentru a da 15,58 g material solid. Acest solid se încălzește mai departe la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. Solidul se macină obținându-se 7,61 g particule de 125...218 ochiuri/cm². Acest solid în final se încălzește la 810°C timp de 3 h și apoi de se spală cu 22 l de apă.

Exemplul 35. Un catalizator având formula empirică: 60% VSb_{1,4}Sn_{0,2}Ti_{0,5} - 40% SiO₂ se obține astfel: 15,02 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 540 cm³ H₂O și 60 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 33,54 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant. Apoi se adaugă 24,77 g soluție SnO₂ urmată de 6,57 g TiO₂ fumans și 133,33 g soluție SiO₃ 30%. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de

125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 36. Un catalizator având formula empirică: 85% VSb_{1,2}Sn_{0,2}Ti_{0,5}O_x se obține astfel: 10,19 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 450 cm³ H₂O și 50 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 19,50 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant, apoi se adaugă 42,01 g soluție SnO₂ 20%, urmată de 4,45 g TiO₂ fumans și 25,0 g soluție SiO₃ 30%. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 125 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 37. Un catalizator având formula empirică: 80% VSb_{1,2}Fe_{0,2}Ti_{0,5} - 20% SiO₂ se obține astfel: 11,42 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 450 cm³ H₂O și 50 g de H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 minute, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 21,85 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o

sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 h adăugând ocazional apă pentru a menține volumul constant. Apoi se adaugă 4,35 g acetat feros, 4,99 g TiO₂ fumans și 33,33 g soluție SiO₃ 30%. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mărimea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Exemplul 38. Se prepară un catalizator cu formula empirică: 80% VSb_{1,2}Cu_{0,2}Ti_{0,5}O_x în mod asemănător cu exemplul precedent, exceptând faptul că CrO₃ se substituie acetatului feros în cantitatea necesară satisfacerii formulei empirice.

Exemplul 39. Un catalizator având formula empirică: VSb_{1,4}Sn_{0,2}Ti_{0,3}O_x se obține astfel: 26,10 g V₂O₅ se adaugă la un amestec, constând din 400 cm³ H₂O și 100 g H₂O₂ 30% într-un pahar de 2 l, și se amestecă la temperatura camerei aproximativ 15 min, până când se formează un complex roșu-închis peroxidic. Se adaugă apoi 58,45 g Sb₂O₃ pulbere, se ridică temperatura plitei de încălzire și paharul se acoperă cu o sticlă de ceas. În timpul încălzirii culoarea șlamului se schimbă de la galben spre verde la negru. Amestecul se lasă să stea aproximativ 3 adăugându-se ocazional apă pentru a menține volumul constant. Se adaugă 42,12 g soluție SnO₂ 20,58%, urmată de 6,87 g TiO₂ fumans. Nămolul catalitic se evaporă pe un încălzitor cu agitare constantă până la îngroșare, apoi se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 650°C timp de 8 h. După aceasta catalizatorul se macină la mări

25

mea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul măcinat se calcinează în final la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol la temperatura camerei și apoi se usucă la 120°C.

Soluția de SiO₂ utilizată la obținerea acestui catalizator se prepară după cum urmează: 1800 ml apă și 900 ml acid azotic concentrat se pun într-un vas de 4 l, prevăzut cu agitator magnetic și termometru. Se adaugă 300 g Sn metallic pulbere de 125 ochiuri/cm² timp de 2...2,5 h menținând temperatura de reacție la 55...60°C (să nu depășească 60°C). Suspensiile albe se agită la temperatura camerei peste noapte și apoi se centrifughează. Astfel se separă bine SnO₂ și se permite supernatantului lichid să fie scurs fără tulburarea solidelor. Solidele combinate se suspendă în apă (volum total 2,5 l), apoi suspensia se aduce la pH 7 prin adăugarea a 380 ml NH₄OH concentrat. Suspensia se diluează la 3500 ml și se agită peste noapte. Apoi suspensia se centrifughează din nou și solidele se îndepărtează, combinate și diluate cu 3500 ml apă proaspătă (prima spălare cu apă). Această suspensie se agită peste noapte și apoi se centrifughează a treia oară. Apa se separă și solidele se spală a doua oară cu apă (a doua spălare) prin resuspendare în cupele centrifugei. După agitare, pentru a dispersa solidul se execută a patra centrifugare. Apa curată se separă. Apa de spălare mai indică încă >0,5 f/litru ion azotat folosind testul pe hârtie JPB a lui Aldrich. În consecință, se efectuează a treia spălare prin resuspendarea solidului în apă, în cupele centrifugei. Această apă de spălare este o soluție apoasă lăptoasă după centrifugare. Sunt numai 0,113% solide și hârtia test indică aproximativ 1 g azotați/litru (diluția spălării 1:10 înainte de utilizarea hârtiei). O spălare în continuare ar produce mai mult SnO₂, așa că procesul se oprește în acest punct. Se recuperează 1564,2 g turtă umedă de SnO₂ după spălarea finală. Se face o soluție 20% prin adăugarea a 117,8 g metilamină 40% la solidul umed

26

prin triturare, pentru a obține o pastă gri translucidă și se diluează pasta cu 2122 g apă. Triturarea nu este ușoară din cauza formării de bucăți de particule solide penetrate de soluția de amină. Aceste bucăți sunt foarte lipicioase, alunecoase și dificil de dispersat. Bucățile cele mai dificile se îndepărtează din pahar și se macerează într-o capsulă de evaporare mare, folosind fundul paharului pentru a distruge bucățile. Soluția conține puțin Sn metallic gri nereacționat în suspensie și este supusă unei centrifugări finale de 30 min. Aceasta separă metalul, dar soluția nu este curată după decantare. În consecință, soluția se filtrează pe hârtie de filtru de microfibră de sticlă pe o pâlnie Büchner, pentru a îndepărta acest metal suspendat. Soluția finală este limpede gri-verde, cu 20,58% solide.

Exemplul 40. Nămolul de pre-catalizator al compoziției din exemplul 1 se prepară ca în acest exemplu, dar la scară mai mare. Apoi, o mică porțiune din acest nămol catalitic se evaporă pe un disc de încălzire cu agitare constantă până la îngroșare, se usucă la 120°C peste noapte și se calcinează la 290°C timp de 3 h, la 425°C timp de 3 h și la 650°C timp de 8 h. După aceasta, catalizatorul se mărunțește și se macină la dimensiunea de 125...218 ochiuri/cm². Catalizatorul mărunțit în final se calcinează la 810°C timp de 3 h. Înainte de a fi evaluat, în microreactor, 8,0 g de catalizator calcinat se spală cu 100 cm³ izobutanol.

Catalizatorii de mai sus se testează la amoxidare conform tabelelor următoare. Catalizatorii listați în coloana din stânga s-au introdus în pat fix într-un reactor de oțel inoxidabil tubular cu raportul l/D = 3/8. Presiunea este ușor peste cea atmosferică. Reactorul este echipat cu un "picior" preîncălzit și este imersat într-o baie de sare topită cu temperatură controlată. Alimentarea se face peste catalizator cel puțin o jumătate de oră înainte de colectarea produsului; în fiecare exemplu scurgerea este de 30... 60 min în care produsul este colectat pentru analiză.

Tabelul 1

Cataliz. Exempl. Nr.	Alimentare Rații molare $C_2/NH_3/O_2/N_2/H_2O$ (3)	Temp. °C	TC sec (4)	Procent Propenă Conversie	Rand. mol % AN (4)	Selectiv. (1) %		Productiv. (6) AN	Prod.second.Rand. mol % (7) (8)	
						HCN	AN		AA(7)	ACR(8)
2(5)	1.8/2.2/3.6/2.4/6	460	0,27	74,0	24,2	21,6	32,6	-	0,39	0,00
40	- " -	460	0,40	98,3	77,5	6,6	78,8	0,71	0,53	0,31
13	- " -	"	0,32	97,7	76,4	6,7	78,1	0,59	0,17	0,04
11	- " -	"	0,57	98,4	80,7	6,4	82,0	0,30	0,42	0,29
3	- " -	"	0,24	97,4	76,0	6,7	78,1	0,58	0,44	0,54
4	- " -	445	0,68	94,9	72,7	7,2	76,6	0,21	0,69	0,19
5	- " -	"	0,59	94,1	71,1	8,4	76,2	0,22	0,61	0,10
7(5)	- " -	"	1,10	81,7	48,3	11,4	59,1	-	0,50	0,20
8(5)	- " -	"	10,8	92,0	61,1	10,2	66,4	0,017	0,37	0,02
9	- " -	"	0,44	99,5	71,6	7,6	72,0	0,34	0,44	0,02
10	- " -	"	0,44	97,7	66,6	8,9	68,2	0,30	0,43	0,04
4	- " -	"	0,66	97,8	71,1	7,6	72,7	0,22	0,60	0,15
39	- " -	"	0,56	94,5	76,5	6,2	80,9	0,27	0,57	0,97
6	- " -	"	0,34	99,3	74,2	7,7	74,8	0,53	0,36	0,14
12	- " -	"	0,33	98,2	67,3	10,2	68,5	0,46	0,65	0,02
14	- " -	460	0,44	99,5	79,1	6,2	79,4	0,53	1,04	0,06
14	- " -	"	0,31	99,1	78,5	6,4	79,3	0,58	0,92	0,21
15	- " -	"	0,51	98,7	77,3	7,5	78,3	0,50	0,62	0,06

- (1) Selectivitate bazată pe propilenă
 (2) AN este acrilonitril
 (3) C_3 este propilenă
 (4) TC este timpul de contact în secunde
 (5) Exemplu comparativ
 (6) Kilograme de AN/kilograme de catalizator/oră
 (7) AA este acid acrilic
 (8) ACR este acroleina

Tabelul 2

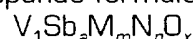
Cataliz. Exempl. Nr.	Alimentare Rații molare $C_2/NH_3/O_2/N_2/H_2O$ (3)	Temp. °C	TC sec (4)	Procent Propenă Conversie	Rand. mol % AN (4)	Selectiv. (1) %		Productiv. (6) AN	Prod.second.Rand. mol % (7) (8)	
						HCN	AN		AA(7)	ACR(8)
16	1.8/2.2/3.6/2.4/6	460	0,49	99,1	70,7	8,6	71,4	0,32	0,41	0,08
17	- " -	"	0,54	97,6	75,8	7,0	77,7	0,31	1,03	0,35
1	- " -	"	0,51	97,7	74,8	6,8	76,6	0,51	1,11	0,27
19	- " -	"	0,35	98,2	75,9	7,0	77,3	0,42	0,68	0,01
20	- " -	"	0,66	98,4	75,2	7,3	76,4	0,40	0,81	0,16
18	- " -	"	0,54	98,4	76,5	7,2	77,7	0,52	0,47	0,12
21	- " -	"	0,51	97,3	75,0	7,3	77,1	0,52	0,80	0,28

22	- " -	"	0,51	99,0	75,8	7,1	76,6	0,53	0,60	0,08
23	- " -	"	0,49	99,3	75,7	7,0	76,3	0,53	0,76	0,11
25	- " -	"	0,2	95,3	70,4	7,6	73,8	0,94	0,60	0,32
35	- " -	"	0,50	98,7	75,0	7,2	76,0	0,52	0,76	0,14
24	- " -	"	0,34	97,7	73,6	7,6	75,4	0,82	0,71	0,29
26	- " -	"	0,51	98,4	76,3	6,9	77,6	0,53	0,56	0,16
30	- " -	"	0,63	98,5	75,1	7,2	76,2	0,53	0,62	0,16
28(5)	- " -	"	2,60	93,3	62,2	11,4	66,7	0,09	0,53	0,07
32	- " -	"	0,47	98,4	79,8	5,8	81,1,4	0,36	0,73	0,12
31	- " -	"	0,12	95,2	65,4	7,4	68,8	0,87	0,28	0,22
33	- " -	"	0,24	98,8	77,7	6,1	78,6	0,53	0,60	0,04
29	- " -	"	3,85	93,2	65,2	9,8	70,0	0,06	0,30	0,03
34	- " -	"	0,22	98,6	69,6	9,6	70,6	0,66	0,28	0,00
36	- " -	"	0,17	96,6	71,7	6,5	74,2	0,95	0,28	0,26
37	- " -	"	0,36	94,9	70,2	8,7	74,0	0,65	0,29	0,16
38	- " -	"	0,17	96,8	67,8	9,1	70,1	1,36	0,45	0,15

- (1) Selectivitate bazată pe propilenă
 (2) AN este acrilonitril
 (3) C₃ este propilenă
 (4) TC este timpul de contact în secunde
 (5) Exemplu comparativ
 (6) Kilograme de AN/kilograme de catalizator/oră
 (7) AA este acid acrilic
 (8) ACR este acroleina

Revendicări

1. Procedeu pentru amoxidarea *mono*-olefinelor C₃-C₅ la nitrili *a*, *b*-mononesaturați având 3 la 5 atomi de carbon, prin reacționarea acestora cu amoniac și cu oxigen molecular într-o zonă de reacție în fază de vapori, în prezența unui catalizator solid de amoxidare, **caracterizat prin aceea că** oxigenul molecular se utilizează într-un raport molar față de *mono*-olefină de 1,5...1,0, iar compoziția catalizatorului utilizat corespunde formulei empirice;



în care:

M = unul sau mai multe elemente alese dintre: Sn, Ti, Fe și Ga,

N = unul sau mai multe elemente alese dintre: W, Bi, Mo, Li, Mg, P, Zn, Mn, Te, Ge, Nb, Zr, Cr, Al, Cu, Ce, B,

iar *a*, *m*, *n* și *x* reprezintă coeficienți numerici egali cu: *a*=0,5...2; *m*=0,05...3, de preferință 0,1...1; *n*=0,0...0,5, *x* este un număr astfel ales încât să satisfacă valențele celorlalte elemente din catalizator.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în situația în care *mono*-olefina supusă reacției de amoxidare este propilena și izobutilena, coeficientul numeric *m* are o valoare cuprinsă între 0,1 și 1.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**

Examinator: **chim. Ștefan Rodica**