



(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: **99-00313**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **23.03.1999**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **26.03.1998 US 09/048.648;**

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.12.2000 BOPI nr. **12/2000**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 767164; US 5008427

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

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

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

(72) Inventatori: **BRAZDIL JR. JAMES FRANK, HIGHLAND HEIGHTS, US; TOFT MARK ANTHONY, LAKEWOOD, US;**

(74) Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ACRILONITRILULUI ȘI
METACRILONITRILULUI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea acrilonitrilului sau metacrilonitrilului prin reacția catalitică, în fază de vapori, a unei hidrocarburi parafinice, alese dintre propan și izobutan, cu oxigen molecular și amoniac, într-un raport molar hidrocarbură parafinică față de amoniac cuprins între 2,5 până la 16 și un raport molar hidrocarbură parafinică față de oxigen cuprins între 1,0 până la 10, compoziția catalizatorului fiind corespunzătoare următoarelor formule empirice: $VSb_m A_n Mo_b D_d O_x$, în care

A este un element ales dintre Ti, Sn, Fe, Cr sau Ga; D reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, W, Cu, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B și Mn; m este egal cu 0,8 până la 4,0; a este egal cu 0,01 până la 2,0; b este mai mare ca 0 și mai mare decât 0,005; d este egal cu 0 până la 2,0; x are o valoare determinată de starea de oxidare a cationilor prezenți, catalizatorul fiind tratat termic la o temperatură de cel puțin 780°C.

Revendicări: 13

RO 116273 B1



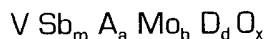
Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a acrilonitrilului și metacrilonitrilului prin amoxidarea propanului și izobutanului. Conform procedurii invenției propanul și izobutanul nereacționat, odată cu propilena și izobutena produse în timpul reacției sânt recirculați în reactor în vederea conversiei lor la acrilonitril și metacrilonitril.

Se știe că nitrilii, cum sunt acrilonitrilul și metacrilonitrilul se produc pe cale industrială ca intermediari importanți la fabricarea fibrelor, rășinilor sintetice, cauciucului sintetic și altor produse asemănătoare. Metoda dominantă din punct de vedere industrial pentru producerea lor reclamă amoxidarea propilenei sau izobutilenei în prezență de amoniac și oxigen la temperaturi ridicate în fază gazoasă în prezența unui catalizator de amoxidare. Având în vedere diferența de preț dintre propan și propilenă sau diferența de preț dintre izobutan și izobutilenă o atenție deosebită a fost îndreptată către dezvoltarea unei metode și a unui catalizator pentru producerea acrilonitrilului sau metacrilonitrilului, ca urmare a reacției de amoxidare în care un alcan inferior, cum este propan sau izobutan este utilizat drept material de pornire și acești alcani inferiori sunt puși să reacționeze cu un gaz conținând amoniac și oxigen în prezența unui catalizator.

Încercările anterioare de dezvoltare a unui procedeu eficient pentru amoxidarea propanului la acrilonitril au condus, fie la randamente scăzute, fie la necesitatea adăugării în materiile prime de alimentare a unor halogeni, în calitate de promotori. Aceste procedee necesită nu numai reactoare confecționate din materiale speciale rezistente la coroziune, dar și o recuperare cantitativă a promotorului, astfel, încât aceste costuri suplimentare elimină avantajele diferenței de preț dintre propilenă și propan.

În brevetele **EP 767164** și **US 5008427** sunt descrise sisteme de catalizatori de amoxidare care rezolvă problemele procedurilor anterioare de amoxidare a propanului. În mod deosebit, brevetul **US 5008427** se referă la un catalizator promotat de vanadiu - antimoniu folosit la amoxidarea propanului în care, catalizatorul este calcinat, la temperaturi, de 780° C sau mai ridicate.

Procedeu de obținere a acrilonitrilului sau a metacrilonitrilului, conform invenției, elimină dezavantajele procedurilor cunoscute, prin aceea că, execută reacția în fază de vapori a unei hidrocarburi parafinice aleasă dintre propan și izobutan cu oxigen molecular și amoniac într-un raport molar hidrocarbură parafinică față de amoniac, cuprins, între 2,5... 16 și un raport molar hidrocarbură parafinică oxigen cuprins, între 1,0 și 10, în prezența unui catalizator a cărei compoziție corespunde următoarelor formule empirice;

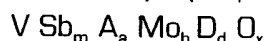


în care: "A" reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre; Ti, Sn, Fe, Cr și Ga; "D" reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre; Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, W, Cu, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B și Mn; "m" este egal cu 0,8 până la 4,0; "a" este egal, cu 0,01 până la 2,0; $0 < b > 0,005$; "d" este 0 până la 2,0; "x" este determinat de starea de oxidare a cationilor prezenți.

Procedeu, conform invenției, prezintă o serie de avantaje și anume: asigură producerea mononitrililor nesaturați din hidrocarburi parafinice inferioare fără a necesita utilizarea de promotori halogenați.

Prin folosirea unui catalizator calcinat și activat, la temperaturi, de 780°C sau mai ridicate se reduce la minimum sau chiar se elimină aglomerarea particulelor de catalizatori în particule de dimensiuni mai mari.

În continuare se face o descriere detaliată a procedurii, conform invenției. Pentru a realiza obiectivele și avantajele menționate mai sus, procedeul din prezenta invenție cuprinde producerea unui mononitril α , β - nesaturat, acrilonitril sau metacrilonitril, ca urmare a reacției catalitice în fază de vapori a hidrocarburii parafinice alese dintre propan și izobutan cu oxigen molecular și amoniac prin contactarea catalitică a reactanților în zona de reacție cu un catalizator, compoziția alimentării având un raport molar hidrocarbură parafinică față de amoniac, cuprins, între 1,0 și 10,0, în care, catalizatorul cuprinde elementele în proporțiile indicate, cu formula empirică:



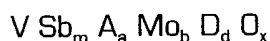
în care: "A" este ales dintre elementele Ti, Sn, Fe, Cr, și Ga; "D" este ales dintre Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, W, Cu, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B, Mn; "m" este egal, cu 0,8...4, "a" este egal cu 0,01...2,0; $0 < b < 0,005$; "d" este 0...2,0; "x" este determinat de starea de oxidare a cationilor prezenți. Catalizatorul a fost tratat la o temperatură, de cel puțin 780°C. Catalizatorul de oxid de vanadiu - antimoniu promotat, utilizat în prezenta invenție este în mod substanțial liber de aglomerări. Acest lucru se realizează prin încălzirea catalizatorului oxid de vanadiu - antimoniu, care conține cel puțin unul sau mai multe dintre elementele "A" și molibden la o temperatură de calcinare, de cel puțin 780°C.

Unul dintre aspectele invenției este un procedeu pentru producerea mononitrilului α , β - nesaturat, acrilonitril sau metacrilonitril în urma reacției catalitice în fază de vapori a unei hidrocarburi parafinice aleasă dintre propan și izobutan cu oxigen molecular și amoniac prin contactarea catalitică a reactanților în zona de reacție cu un catalizator. Materia primă de alimentare are un raport molar hidrocarbură parafinică față de amoniac, cuprins, între aproximativ 1,0 și 10,0. Catalizatorul conține elementele în proporțiile indicate de formula empirică:



în care: "A" reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre Ti, Sn, Fe, Cr și Ga; "D" reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, W, Cu, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B și Mn; "m" este cuprins, între 0,8...4,0; "a" este egal, cu 0,01 până la 2,0; "b" este cuprins, între 0 până la 0,05; "d" este 0 până la 2,0; "x" are o valoare determinată de starea de oxidare a cationilor prezenți. Catalizatorul a fost tratat, la o temperatură, de cel puțin 780°C. Temperatura de calcinare poate ajunge până la 1200°C. Totuși, temperaturile de calcinare sunt cuprinse, între 790°C și 1050°C. Temperatura de calcinare poate varia de la compoziție la compoziție, dar o anumită temperatură de calcinare utilizată pentru o compoziție dată poate fi determinată cu ușurință prin experimetări de rutină. În mod similar cu catalizatorul descris în brevetul **US 5008427** este preferabil ca indicele "m" din formula empirică menționată mai sus să aibă o valoare, de cel puțin 1,2 și cel mult 2,0, pentru a se obține cele mai bune rezultate. Este, de asemenea, preferabil ca indicele "a" să fie, cel puțin egal cu 0,05 și este preferabil ca el să nu depășească valoarea, de 0,5 sau chiar 0,4. Într-un mod de realizare preferat "A" este ales dintre staniu, titan și fier. Molibdenul trebuie să fie prezent în catalizator în anumite concentrații pentru a se obține rezultatele menționate în tabelul 1. De preferință, molibdenul

trebuie să fie prezent în catalizator într-o concentrație, cuprinsă, între 0 și 0,0045, de preferință, între 0 și 0,0035 sau între 0 și 0,0030. Temperatura reacției de amoxidare variază, între 350 și 700°C, dar este în mod obișnuit cuprinsă, între 430 și 520°C. Timpul mediu de contactare este, în general, de 0,01 până la 10 s de, dar în mod obișnuit este cuprins, între 0,02 și 10 s, de preferință, 0,1 și 5 s. Presiunea în zona de reacție variază, în general, între 0,14 și 5,25 at, de preferință, 3,5 at. Într-un mod preferat de realizare a invenției reacția este efectuată într-un reactor în strat fluidizat echipat cu mijloace pentru recircularea propanului nereacționat. Pentru a se reduce sau chiar elimina aglomerarea particulelor din compoziția catalizatorului acesta trebuie să conțină pe lângă molibden și unul din elementele "A" și trebuie să fie calcinat la o temperatură, de 780°C sau chiar mai ridicată. În mod opțional poate fi inclus unul din elementele notate cu "D" în concentrațiile menționate în formula empirică:



în care: "A" reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre Ti, Sn, Fe, Cr, Ga; "D" reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, W, Cu, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B și Mn; "m" este egal, cu 0,8...4,0; "a" este egal cu 0,01...2,0 < b > 0,005; "d" este 0...2,0; "x" are o valoare egală cu starea de oxidare a cationilor prezenți în catalizator. Catalizatorul a fost tratat termic la o temperatură egală cu 780°C. Într-un mod preferat "m" are o valoare cuprinsă, între 1,1 și 1,8; "a" are o valoare cuprinsă, între 0,05 și 3,0, și "d" are o valoare cuprinsă, între 0 și 0,1.

Se dau, în continuare, mai multe exemple de realizare ale invenției.

Condițiile de lucru în toate exemplele sunt: presiunea 1,05 at., temperatura, de 480°C, cu excepția exemplului 15, în care temperatura este de 475°C. Catalizatorii au fost testați pentru amoxidarea propanului folosind un microreactor din titan în formă de "U".

Exemplul 1 (comparativ). Catalizatorul din acest exemplu este notat cu litera "A". Pentru obținerea sa, se procedează astfel. 27, 286 g pulbere de oxid de vanadiu (V_2O_5) se adaugă într-o soluție de apă oxigenată (H_2O_2) de concentrație 30 % în 900 ml apă într-un pahar de 2 l. După ce reacția pulberii de oxid de vanadiu cu apa oxigenată este completă, se adaugă 69, 965 g oxid de stibiu (Sb_2O_3) și 0,959 g oxid de titan (TiO_2). Paharul se acoperă cu o sticlă de ceas și amestecul se agită și se încălzește, timp de aproximativ 3 h. Apoi, se adaugă 4,336 g soluție de oxid de staniu (SnO_2) de concentrație 20,9 % preparată prin dispersarea acidului metastanic ($SnO_2 \times H_2O$) într-o soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu. Se adaugă apoi, 14,372 g pulbere de oxid feric (Fe_2O_3) urmată de adăugarea a 88,10 g soluție de bioxid de siliciu (SiO_2) de concentrație 32,2 % în greutate. Amestecul se agită într-un pahar neacoperit și se încălzește pentru evaporarea apei. Când apa s-a evaporat, amestecul se usucă într-o sobă, la 120°C și se calcinează, timp de 3 h, la temperatura, de 325°C, 3 h, la 820°C și încă 3 h, la 650°C. Catalizatorul calcinat cu dimensiuni ale particulelor cuprinse, între 7,8 și 13,7 ochuri / cm^2 se contactează cu izobutanol într-o pâlnie de sticlă sinterizată macro - granulară, care permite izobutanului să treacă prin ochiurile ei fără aspirație. După spălare cu izobutanol catalizatorul se usucă într-o sobă, la temperatura, de 120°C, pentru îndepărtarea izobutanolului rezidual.

Catalizatorul B (Invenție). La catalizatorul "A" se adaugă molibden folosind metoda umidității incipiente prin preluarea a 3 g de catalizator "A" și umectarea uniformă cu 1,1 ml dintr-o soluție de 10 ml conținând $0,0162 (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Catalizatorul tratat se usucă, la temperatura, de 120°C și apoi, se tratează termic, la temperatura, de 325°C , timp de 3 h.

140

Catalizatorul C (Invenție). La catalizatorul "A" se adaugă molibden folosind metoda umidității incipiente prin prelucrarea a 2,8 g de catalizator "A" și umectare uniformă cu 1,0 ml dintr-o soluție de 10 ml, conținând $0,0273 \text{ g } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Catalizatorul astfel tratat se usucă, la temperatura, de 120°C și apoi, se calcinează, la temperatura, de 325°C , timp de 3 h.

145

Catalizatorul D (Invenție) 27, 286 g pulbere de oxid de vanadiu (V_2O_5) se adaugă unei soluții constând din 100 ml apă oxigenată (H_2O_2) de concentrație 39 %, în 900 ml apă într-un pahar de 2 l. După ce reacția dintre pulberea de oxid de vanadiu și apa oxigenată este completă se adaugă 69,965 g oxid de stibiu (Sb_2O_3), operație urmată de adăugarea a 0,959 g bioxid de titan (TiO_2). Paharul se acoperă cu o sticlă de ceas și amestecul se agită și se încălzește, timp de 3 h, apoi se adaugă 4,336 g soluție de bioxid de staniu (SnO_2), de concentrație 20,9 % preparată prin dispersia acidului metastanic ($\text{SnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), într-o soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu și 14,372 g pulbere de oxid feric (Fe_2O_3), operație urmată de adăugarea a 88,10 g de soluție de bioxid de siliciu cu o concentrație de 32,2 % în greutate. Pentru evaporarea apei amestecul se agită într-un pahar neacoperit și se încălzește, apoi se usucă într-o sobă, la temperatura de 120°C . Apoi, el se calcinează, timp de 3 h, la temperatura de 325°C , 3 h, la temperatura, de 820°C și apoi, la temperatura, de 650°C , timp de 3 h. La 3 g de catalizator calcinat având dimensiunea particulelor cuprinsă, între 7,8 și 13,7 ochiuri / cm^2 li se adaugă molibden prin umectare cu 1,2 ml dintr-o soluție de 10 ml conținând $0,0162 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Catalizatorul astfel tratat se usucă, la temperatura de 120°C , apoi, se tratează termic, la o temperatură de 325°C , timp de 3 h. Catalizatorul tratat se contactează cu izobutanol într-o pâlnie din sticlă sinterizată macro - granulară care permite izobutanolului să treacă prin pâlnie fără aspirație. După spălare cu izobutanol catalizatorul se încălzește într-o sobă, la temperatura, de 120°C pentru îndepărtarea izobutanolului rezidual.

150

155

160

165

Catalizator E (Invenție). 30,014 g pulbere de pentoxid de vanadiu ($\text{V}_2 \text{O}_5$) se adaugă unei soluții constând din 100 ml apă oxigenată (H_2O_2) cu concentrația de 30 % greutate în 900 ml apă într-un pahar cu capacitatea de 2 l. După ce reacția pulberii de pentoxid de vanadiu cu apa oxigenată este completă, se adaugă 76,959 g de oxid de stibiu (Sb_2O_3), operație urmată de adăugarea a 1,055 g bioxid de titan (Ti O_2). Paharul în care a avut loc reacția se acoperă cu o sticlă de ceas și amestecul din interiorul acestuia se agită și se încălzește, timp, de aproximativ 3 h. Apoi, se adaugă 4,998 g soluție de oxid de staniu (SnO_2) cu concentrația de 19,9 preparată prin dispersarea acidului metastanic ($\text{SnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) într-o soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu. Se adaugă apoi 15,809 g pulbere de oxid feric (Fe_2O_3), 0,1436 g $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și 96,919 g soluție de bioxid de siliciu de concentrație 32,2 %. Amestecul se agită și se încălzește într-un pahar neacoperit pentru evaporarea apei. După evaporarea apei materialul rezultat se usucă într-o sobă, la temperatura, de 120°C și se calcinează, timp de 3 h, la temperatura, de 325°C , 3 h, la temperatura, de 820°C și 3 h, la 650°C . Catalizatorul calcinat având dimensiunea particulelor

170

175

180

cuprinsă, între 7,8 și 13,7 ochiuri / cm² se contactează cu izobutanol într-o pâlnie de sticlă sinterizată macro-granulară care nu permite tracerea butanolului fără aspirație. După spălare cu izobutanol, catalizatorul se încălzește într-o sobă, la temperatura, de 120°C îndepărtându-se astfel izobutanolul rezidual.

Catalizatorul F (Invenție). Într-un pahar cu capacitatea de 2 l se introduc 30,014 g pulbere de pentoxid de vanadiu (V₂O₅) peste care se adaugă 100 ml apă oxigenată (H₂O₂), cu concentrația de 30 % în greutate. După ce reacția pulberii de pentoxid de vanadiu cu apă oxigenată este completă se adaugă 76,959 g oxid de stibiu (Sb₂O₃), operație urmată de adăugarea a 1,0055 g bioxid de titan (TiO₂). Paharul se acoperă cu o sticlă de ceas și amestecul se agită și se încălzește, timp, de aproximativ 3 h. Apoi, se adaugă 4,998 g de soluție de bioxid de staniu (SnO₂), cu concentrația de 19,9 %, preparată prin dispersare acidului metastanic (SnO₂ x H₂O), într-o soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu. Apoi, se adaugă 15,809 g pulbere de oxid feric (Fe₂O₃), 0,2872 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O și 96,919 g soluție de bioxid de siliciu (SiO₂), de concentrație 32,2 % în greutate. Paharul care conține amestecul de reacție se agită, se încălzește pentru evaporarea apei apoi se încălzește la temperatura de 120 ° C. După aceasta se calcinează, timp de 3 h, la temperatura, de 325°C, 3 h, la temperatura, de 820°C și 3 h, la temperatura, de 650°C. Catalizatorul calcinat având dimensiuni ale particulelor cuprinse, între 7,8 și 13,7 ochiuri / cm² se contactează cu izobutanol într-o pâlnie de sticlă sinterizată macro-granulară care nu permite tracerea izobutanolului fără aspirație. După spălare cu izobutanol catalizatorul se încălzește într-o sobă la 120 ° C pentru îndepărtarea izobutanolului rezidual.

Exemplul G (comparativ). Într-un reactor cu capacitatea de 189,25 l echipat cu un agitator mecanic și cu manta de încălzire pentru controlul temperaturii se adaugă la 34,65 l apă, 38,41 kg soluție de bioxid de staniu cu o concentrație de 20 % preparată prin dispersarea acidului metastanic (SnO₂ x H₂O), într-o soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu, 3,62 kg soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu de concentrație 25 %, 2,01 kg bioxid de titan (TiO₂), 23,19 kg pentoxid de vanadiu (V₂O₅), 52 kg oxid de stibiu (Sb₂O₃) și 2,03 kg oxid feric (Fe₂O₃). Reactorul se etanșează și se încălzește, la temperatura de 125°C, timp de 5 h sub agitare continuă. Se ia o porțiune din acest amestec într-un pahar neacoperit, se încălzește pentru evaporarea apei și în continuare se usucă la o temperatură de 120°C. Apoi, se calcinează, timp de 3 h, la temperatura, de 325°C, 3 h, la temperatura de 820°C, apoi, la temperatura, de 650°C, timp de încă 3 h. Catalizatorul calcinat se contactează cu izobutanol într-o pâlnie de sticlă sinterizată macro-granular prin care izobutanolul trece fără aspirație. După spălare cu izobutanol catalizatorul se usucă într-o sobă, la temperatura, de 120°C, pentru îndepărtarea izobutanolului rezidual.

Catalizatorul H (Invenție). Într-un reactor cu capacitatea de 189,25 l, echipat cu agitator mecanic și cu manta de încălzire se introduc în 34,06 l apă, 38,41 kg soluție de oxid de staniu (SnO₂) cu o concentrație în greutate de 20,5 % preparată prin dispersarea acidului metastanic (SnO₂ x H₂O), într-o soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu, 3,62 kg soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu de concentrație 25 %, 2,01 kg pentoxid de vanadiu (V₂O₅), 52 kg oxid de stibiu (Sb₂O₃) și 2,03 oxid feric (Fe₂O₃).

Reactorul se etanșează și se încălzește, la temperatura, de 125°C, timp de 5 h, sub agitare continuă. O porțiune din acest amestec se preia într-un pahar neacoperit prevăzut cu sistem de încălzire pentru evaporarea apei. În continuare amestecul se usucă într-o sobă, la temperatura, de 120°C, după care se calcinează, timp de 3 h, la temperatura de 325°C, apoi, la temperatura, de 650°C, timp de 3 h. Catalizatorului i se adaugă molibden prin umectare în mod uniform cu 1,5 ml dintr-o soluție, de 100 ml conținând 0,3681 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Catalizatorul astfel tratat se usucă, la temperatura, de 120°C, apoi, se calcinează, timp de 3 h, la temperatura, de 820°C și, în continuare, încă 3 h, la temperatura, de 650°C. Catalizatorul calcinat se contactează cu izobutanol într-o pâlnie de sticlă sinterizată macrogranulară prin care izobutanolul trece fără aspirație. După spălarea cu izobutanol catalizatorul se usucă, la temperatura, de 120°C, pentru îndepărtarea cantității reziduale de izobutanol.

Exemplul I (comparativ). Într-un reactor cu capacitatea de 189,25 l echipat cu agitator mecanic și cu manta de apă pentru controlul temperaturii se introduc 34,06 kg apă, 38,41 kg soluție de bioxid de staniu cu o concentrație de 20 % în greutate obținută prin dispersarea acidului metastanic ($\text{Sn O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$), într-o soluție apoasă de hidroxid de tetrametil amoniu, 2,01 kg de bioxid de titan, 23,19 kg pentoxid de vanadiu, 52 kg oxid de stibiu și 2,03 oxid feric. Reactorul se etanșează și se încălzește, la temperatura, de 125°C, timp de 5 h, sub agitare continuă. Amestecul rezultat se usucă prin pulverizare. Catalizatorul uscat prin pulverizare se calcinează, timp de 3 h, la temperatura, de 325°C, timp de 3 h, la temperatura de 820°C și, încă 3 h, la temperatura, de 650°C. Catalizatorul calcinat se contactează cu izobutanol într-o pâlnie de sticlă sinterizată macrogranular, prin care izobutanolul trece fără aspirație. După spălare cu izobutanol, catalizatorul se usucă, la 120°C pentru îndepărtarea izobutanolului rezidual.

Catalizatorul J (Invenție). Se adaugă molibden la catalizatorul "I", folosind metoda umectării prin preluarea a 10 g de catalizator "I" și umectarea lui uniformă cu 2 ml dintr-o soluție de 10 ml conținând 0,1 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Catalizatorul astfel tratat se usucă la temperatura, de 120°C și apoi, se calcinează, la temperatura de 300°C, timp de o oră.

Catalizatorul K (Invenție). La catalizatorul "I" se adaugă molibden folosind metoda umectării prin preluarea a 10 g catalizator "I" și umectarea lui uniformă cu 2 ml dintr-o soluție, de 100 ml conținând 0,3 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Catalizatorul astfel uscat, la temperatura, de 120°C se calcinează, la temperatura, de 300°C, timp, de o oră. Rezultatele obținute sânt prezentate în tabelul care urmează:

Tabelul 1

Exemplul	Catalizator	T.C. (s)	Raporturi alimentare			
			C_3H_8	NH_3	O_2	N_2
Exemplul 1 (Comparativ)	A	0,9	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 2 (Comparativ)	A	1,0	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 3 (Invenție)	B	1,1	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 4 (Invenție)	B	1,1	3,0	0,8	2,0	2,0

Tabelul 1 (continuare)

275

Exemplul	Catalizator	T.C. (s)	Raporturi alimentare			
			C_3H_8	NH_3	O_2	N_2
Exemplul 5 (Invenție)	C	1,2	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 6 (Invenție)	C	1,4	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 7 (Invenție)	C	1,1	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 8 (Invenție)	C	1,1	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 9 (Invenție)	D	0,7	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 10 (Invenție)	E	1,2	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 11 (Invenție)	F	1,5	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 12 (Comparativ)	G	1,0	3,0	0,8	2,1	2,0
Exemplul 13 (Invenție)	H	1,1	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 14 (Comparativ)	I	1,3	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 15 (Invenție)	J	1,6	3,0	0,8	2,0	2,0
Exemplul 16 (Invenție)	K	1,8	3,0	0,8	2,0	2,0

290

Tabelul I (continuare)

295

300

305

Exemplul	$C_3H_8\%$	Selectivități în produse, %			
		Acrilonitril	C_3H_6	Acrilonitril + C_3H_6	CO + CO ₂
Exemplul 1 (Comparativ)	19,4	58,9	0,9	59,8	25,3
Exemplul 2 (Comparativ)	20,2	58,2	1,1	59,4	25,4
Exemplul 3 (Invenție)	20,2	60,3	1,3	61,7	23,5
Exemplul 4 (Invenție)	20,6	59,9	1,2	61,1	23,2
Exemplul 5 (Invenție)	20,7	59,7	1,1	60,8	23,3
Exemplul 6 (Invenție)	18,2	58,3	2,5	60,8	21,9
Exemplul 7 (Invenție)	20,0	59,9	1,3	61,2	22,7
Exemplul 8 (Invenție)	19,2	60,2	2,0	62,2	22,0
Exemplul 9 (Invenție)	21,8	61,2	1,6	62,9	21,1
Exemplul 10 (Invenție)	19,5	59,5	1,4	61,0	22,4
Exemplul 11 (Invenție)	19,7	57,6	2,5	60,1	22,6
Exemplul 12 (Comparativ)	19,6	56,6	2,4	59,0	25,0
Exemplul 13 (Invenție)	19,8	58,2	2,4	60,5	23,4

Tabelul I (continuare)

Exemplul	C ₃ H ₈ %	Selectivități în produse, %			
		Acrilonitril	C ₃ H ₆	Acrilonitril + C ₃ H ₆	CO + CO ₂
Exemplul 14 (Comparativ)	19,5	53,9	2,9	56,8	27,5
Exemplul 15 (Invenție)	19,7	55,6	2,2	57,8	26,9
Exemplul 16 (Invenție)	19,9	57,0	3,5	60,6	24,8

Notă: T.C. - Timp de contact

Revendicări

1. Procedeu pentru obținerea acrilonitrilului sau metacrilonitrilului prin reacția catalitică în fază de vapori a unei hidrocarburi parafinice aleasă dintre propan și izobutan cu oxigen molecular și amoniac într-un raport molar hidrocarbură parafinică față de amoniac, cuprins, între 2,5...16 și un raport molar hidrocarbură parafinică oxigen, cuprins, între 1,0 și 10, **caracterizat prin aceea că**, reacția de amoxidare a parafinei respective are loc în prezența unui catalizator a cărui compoziție corespunde următoarei formule empirice:



în care: "A", reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre Ti, Sn, Fe, Cr și Ga; "D" reprezintă unul sau mai multe elemente alese dintre Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Ge, Nb, Zr, W, Cu, Te, Ta, Se, Bi, Ce, In, As, B și Mn; "m" este egal cu 0,8 până la 4,0; "a" este egal cu 0,01 până la 2,0; $0 < b < 0,005$; "d" este 0 până la 2,0; "x" este determinat de starea de oxidare a cationilor prezenți.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, "m" este, cuprins, între 1,2 până la 2,0.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, "a" este, cuprins, între 0,05 până la 0,5, de preferință, între 0,05 până la 0,4.

4. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, "b" variază, între 0 și 0,0045.

5. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, "b" variază, între 0 și 0,0035, de preferință, între 0 și 0,0030.

6. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, "A" include unul sau mai multe elemente alese dintre staniu, titan și fier.

7. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, reacția se efectuează într-un reactor în pat fluidizat.

8. Procedeu, conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că**, propanul sau izobutanul nereacționat este recirculat în reactorul cu strat fluidizat.

9. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul se obține prin încorporarea unuia sau mai multor elemente reprezentate prin simbolul "A" odată cu molibdenul necesar, înainte de calcinarea catalizatorului, calcinarea catalizatorului realizându-se, la o temperatură, de 780°C.

10. Procedeu, conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că**, molibdenul este adăugat în catalizator, după ce catalizatorul a fost calcinat, la o temperatură, de 780°C.

355 11. Procedeu, conform revendicării 10, **caracterizat prin aceea că**,
molibdenul este adăugat la catalizator prin umectarea uniformă a catalizatorului
calcinat cu o soluție apoasă conținând molibden, după care acesta se usucă și se
tratează termic.

12. Procedeu, conform revendicării 10, **caracterizat prin aceea că**,
molibdenul este adăugat la catalizator prin impregnarea acestuia cu o soluție care
conține o pulbere de molibden.

360 13. Procedeu, conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că**, pulberea
este selectată dintre oxid de molibden (MoO_3) și molibdat de amoniu.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Georgescu Mirela**

Examinator: **chim. Ștefan Rodica**

