



(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: 96-02170	(61) Perfecționare la brevet: Nr.
(22) Data de depozit: 22.05.1995	(62) Divizată din cererea: Nr.
(30) Prioritate: 23.05.1994 KZ 940561.1; 11.08.1994 EP 94/02676;	(86) Cerere internațională PCT: Nr. EP 95 / 01945 22.05.1995
(41) Data publicării cererii: BOPI nr.	(87) Publicare internațională: Nr. WO 95/32055 30.11.1995
(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 30.01.2003 BOPI nr. 1/2003	(56) Documente din stadiul tehnicii: US 3970657; FR 2264023
(45) Data eliberării și publicării brevetului: BOPI nr.	

(71) Solicitant:	LONZA LTD., BASLE, CH; INSTITUTE OF CHEMICAL SCIENCE OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN, ALMA TY, KZ;
(73) Titular:	LONZA LTD., BASLE, CH; INSTITUTE OF CHEMICAL SCIENCE OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN, ALMA TY, KZ;
(72) Inventatori:	SEMBAEV DAUREN CHAMITOVICH, ALMA TY, KZ; IVANOVSKAYA FAINA ALEKSEEVNA, ALMA TY, KZ; GUSEINOV ERNEST MUSLIMOVITCH, MOSCOVA, RU; CHUCK RODERICK JOHN, BRIG GLIS, CH;
(74) Mandatar:	ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI;

(54) **COMPOZIȚIE CATALITICĂ ȘI PROCEDEU PENTRU PREPARAREA CIANOPIRIDINELOR**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la o compoziție catalitică utilizată la amonoliza oxidativă a alchilpiridinelor și la un procedeu care prin amonoliza oxidativă a alchilpiridinelor, în prezența acestei compoziții catalitice, produce cianopiridine, substanțe intermediare pentru obținerea acidului nicotinic. Această compoziție catalitică este formată din oxizi de vanadiu, titan, zirconiu și molibden și are un raport molar al V_2O_5 față de TiO_2 , de 1:1:2 până la 1:12:25 și un conținut de MoO_3 de 0,54 până la 2,6% în

greutate față de V_2O_5 . Compoziția catalitică, conform invenției, prezintă o activitate, o selectivitate și o durată de serviciu mai mare decât compozițiile catalitice care servesc aceluiași scop din stadiul tehnicii, conducând la randamente mai mari și fiind folosită cu succes la scară mare industrială pentru producerea cianopiridinelor prin amonoliza oxidativă a alchilpiridinelor.

Revendicări: 5

RO 118052 B1



RO 118052 B1

Prezenta invenție se referă la o compoziție catalitică, utilizată la amonoliza oxidativă a alchilpiridinelor și la un procedeu pentru obținerea cianopiridinelor.

5 Această compoziție catalitică este utilizată, de preferință, la amonoliza oxidativă a 3-metil-piridinei și 2-metil-5-etilpiridinei, obținându-se 3-cianopiridina corespunzătoare. 3-cianopiridina este o substanță intermediară, folosită la obținerea acidului nicotinic sau a amidei acidului nicotinic, care sunt vitamine esențiale ale complexului B.

10 Amonoliza oxidativă a alchilpiridinelor este bine cunoscută și descrisă în literatura de specialitate. Astfel, sunt cunoscute și descrise multe varietăți de sisteme catalitice, dar nu se cunoaște nici un procedeu care să satisfacă, în mod adecvat, necesitățile unui procedeu comercial, la o scară industrială.

Este cunoscut și descris, în literatură, un catalizator folosit la amonoliza alchilpiridinelor, constând din oxizi de vanadiu, staniu și titan. Randamentul maxim realizat, pentru transformarea de exemplu a 2-metil-5-etil-piridinei, este de 63 %.

15 Dezavantajul principal al acestei compoziții catalitice este activitatea și selectivitatea scăzute.

În brevetul **CH 595.350**, este descris un procedeu prin care 2-metil-5-etil piridina este transformată în 3-cianopiridină în prezența unui catalizator format dintr-un amestec de oxizi de vanadiu, zirconiu sau titan și, eventual, de wolfram pe un suport.

20 Randamentele obținute cu acest catalizator sunt cuprinse între 60 și 75%. Acest catalizator nu este satisfăcător, datorită selectivității și activității sale scăzute. Un alt dezavantaj rezultă din modul destul de complicat de obținere a acestui catalizator pe suport.

25 Compoziția catalitică, conform invenției, elimină dezavantajele compozițiilor cunoscute, prin aceea că este constituită din oxizi de vanadiu, titan, zirconiu și molibden într-un raport molar $V_2O_5:TiO_2:ZrO_2$ de 1:1:2 până la 1:12:25, de preferință 1:3:4 până la 1:8:16 și are un conținut de MoO_3 de 0,54 până la 2,6% în greutate, de preferință 0,54 până la 1,15% în greutate raportat la V_2O_5 .

30 Procedeu pentru obținerea cianpiridinelor, utilizând catalizatorul conform invenției, execută amonoliza oxidativă a alchilpiridinelor și constă în aceea că alchilpiridina împreună cu amoniac, un gaz care conține oxigen și, eventual, vapori de apă, este trecută peste compoziția catalitică respectivă, la o temperatură de 280 până la 400°C.

Invenția prezintă avantajul punerii la dispoziție a unei compoziții catalitice, cu o activitate catalitică îmbunătățită și cu performanțe superioare, obținute în procesul de amonoliză oxidativă a alchilpiridinelor, mai ales, în ceea ce privește selectivitatea și randamentul.

35 Se dau, în continuare, o serie de date suplimentare care permit o mai bună înțelegere a invenției.

40 După cum s-a văzut, compoziția catalitică conform invenției conține oxizi de vanadiu, zirconiu, titan și molibden, având un raport molar $V_2O_5:TiO_2:ZrO_2$ cuprins între 1:1:2 și 1:12:25 și un conținut de MoO_3 de 0,54 până la 2,6% procente în greutate față de V_2O_5 . O compoziție catalitică preferată are un raport molar $V_2O_5:TiO_2:ZrO_2$ de 1:3:4 până la 1:8:16 și un conținut de MoO_3 de 0,54 până la 1,15% procente în greutate față de V_2O_5 .

45 Pentru obținerea acestei compoziții catalitice, se pot utiliza oxizii respectivi, dar este posibil să se utilizeze compuși precursori, care sunt apoi transformați în oxizi. Astfel de compuși precursori sunt, de exemplu, oxid de vanadiu, metavanadatul de amoniu, oxidul de zirconiu, clorura de zirconil, oxidul de titan, acidul metatitanic și, pentru oxidul de molibden, molibdatul de amoniu.

50 Prepararea compoziției catalitice poate, de regulă, să fie efectuată prin amestecarea compușilor într-un aparat adecvat, în care se realizează măcinarea, granularea sau tabletarea amestecului și, în final, uscarea granulelor sau tabletelor la o temperatură cuprinsă între 100 și 120°C, într-un curent de aer. Catalizatorul este supus, în continuare, în mod avantajos, unui tratament termic, la o temperatură de până la 650°C.

RO 118052 B1

Catalizatorul, gata preparat, poate fi apoi încărcat într-un rector în care, după o treaptă de activare în condiții de reacție, este capabil să-și demonstreze proprietățile atât în ceea ce privește activitatea și selectivitatea sa ridicată, la încărcături mari de alchilpiridină, cât și cu privire la durata sa lungă de serviciu.

Compoziția catalitică, conform invenției, este adecvată mai ales pentru amonoliza alchilpiridinelor, în prezență de amoniac, a unui gaz conținând oxigen și, dacă este necesar, a vaporilor de apă. De preferință, compoziția catalitică conform invenției este folosită la transformarea 3-metilpiridinei sau 2-metil-5-etilpiridinei în cianopiridină. 55

Procedeele are loc în următoarele condiții adecvate: Drept gaz cu conținut de oxigen, este utilizat aerul. Utilizarea aerului oferă avantajul că oxigenul este deja diluat cu componente inerte. Presiunea parțială a oxigenului poate fi reglată, în mod avantajos, prin diluare cu un gaz inert, de exemplu, cu azot, sau prin reciclarea unei părți sau a celei mai mari părți din gazele de evacuare, sărace în oxigen. 60

Conversia 3-metilpiridinei, conform invenției, oferă două avantaje față de procedeele din stadiul tehnicii și anume: nu este necesară adăugarea de vapori de apă și se poate utiliza o cantitate, practic stoechiometrică, de amoniac sau un mic exces molar. În consecință, alimentarea se face cu reactanți în stare gazoasă, și anume, în cazul amonolizei oxidative a 3-metilpiridinei, este compusă din 3-metilpiridină, amoniac și aer, (calculat ca O₂), în rapoarte molare de 1:1:1,5 la 1:8,5:60. 65

Rapoartele molare, preferate, ale reactanților gazoși sunt: 3-metilpiridină, față de amoniac și față de aer calculat în O₂ de 1:1:2 până la 1:4:60. 70

În cazul amonolizei oxidative a 2-metil-5-etilpiridinei reactanții gazoși sunt într-un raport molar a 2-metil-5-etilpiridinei față de amoniac, față de aer (calculat ca O₂) și față de vapori de apă de 1:20:20:60 până la 1:60:70:330.

Temperatura, în zona de reacție a patului de catalizator, variază între 280 și 400°C, de preferință, între 310 și 380°C. 75

Caracteristicile compoziției catalitice, față de timpul de serviciu, permit ca procedeul să fie condus continuu, la o mare scară industrială.

Randamentul maxim realizat cu 3-cianopiridină prin alimentarea până la 150 g/l/h de catalizator de 3-metilpiridină atinge 99% și cu 2-metil-5-etilpiridină până la 120 g/l/h de catalizator ajunge la 85%. 80

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. 36,4 g de pentoxid de vanadiu, 48,0 g bioxid de titan, 197,2 g bioxid de zirconiu și 0,42 g trioxid de molibden în rapoarte molare: V₂O₅:TiO₂:ZrO₂ = 1:3:8 și 1,15% în greutate MoO₃ față de pentoxid de vanadiu, se macină și se amestecă într-o moară cu bile. Amestecul este presat și format în granule de 5 x 5 mm care se tratează termic la o temperatură de 100...120°C, timp de 6 h într-un curent de aer. Catalizatorul obținut în cantitate de 60 cm³ (82 g) se încarcă într-un reactor cu tub, din oțel inoxidabil, având diametrul interior de 20 mm și lungimea de 1000 mm. Prin stratul de catalizator, se trece un amestec de reactivi constând din 2-metil-5-etilpiridină, aer, amoniac, vapori de apă, la o temperatură de 340°C. Rata de alimentare (grame pe 1 litru de catalizator pe 1 oră = g l⁻¹h⁻¹) este: 2-metil-5-etilpiridină-72 g l⁻¹h⁻¹, aer - 1500 litri, amoniac - 228 g l⁻¹h⁻¹ și apă - 583,3 g.l⁻¹.h⁻¹ și corespunde la un raport molar de 2-metil-5-etilpiridină față de oxigen, față de amoniac, față de apă de 1:47:45:108. În consecință, se alimentează, în 10 h, 21,6 g de 2-metil-5-etilpiridină. Transformarea este completă. Se obțin 15,0 g de 3-cianopiridină care corespunde la un randament de 80,5% din cel teoretic. Producția de 3-cianopiridină este de 49,8 g l⁻¹h⁻¹. 90

Exemplul 2. Se utilizează catalizatorul descris în exemplul 1. Prin catalizator, se trece un amestec format din 3-metilpiridină, aer și amoniac, la o temperatură de 330°C. 95

RO 118052 B1

100 Debitul de alimentare exprimat în grame pe un litru de catalizator pe oră, ($\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$) este de 3-
metilpiridină - $84 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, aer-2000 litri, amoniac - $9,92 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, care corespunde la un raport
molar: 3-metilpiridină: O_2 : NH_3 = 1:40:1,3. În consecință se alimentează 25,5 g 3-metilpiridină,
105 timp de 10 h. Transformarea este complectă. Se obțin 26,8 g 3-cianopiridină care corespunde
la un randament de 95,0% moli față de cel teoretic. Producția de 3-cianopiridină este
de $89,2 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Exemplul 3. Se prepară un catalizator din 36,4 g pentoxid de vanadiu, 64,0 g bioxid
de titan, 98,6 g bioxid de zirconiu și 0,2 g MoO_3 , într-un raport molar V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2 = 1:4:4
și 0,54% în greutate MoO_3 față de V_2O_5 . Catalizatorul se prepară prin metoda descrisă în
110 exemplul 1. Amestecul gazos de reactanți care se alimentează constă din: 2-metil-5-
etilpiridină, aer, amoniac și vapori de apă și se trece printr-un pat de 60 cm^3 de catalizator,
la temperatura de 320°C . Debitul de alimentare, (grame pe litru de catalizator pe 1 oră =
 $\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$) este: 2-metil-5-etilpiridină - $72 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, aer - 1500 litri, amoniac - $226 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, apă - 700
 $\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$ și corespunde la un raport molar de 2-metil-5-etilpiridină: O_2 : NH_3 : H_2O de 1:47:45:130.
115 În consecință se alimentează 21,6 g 2-metil-5-etilpiridină în 10 h. Transformarea este
completă. Se obțin 15,3 g 3-cianopiridină care corespund unui randament de 82,2% raportat
la 2-metil-5-etilpiridină. Producția de 3-cianopiridină este de $50,8 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Exemplul 4. Se prepară un catalizator a cărui compoziție corespunde următoarelor
rapoarte molare: V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2 = 1:4:4 și 0,90% în greutate MoO_3 față de V_2O_5 , conform
exemplului 1. Peste catalizator se trece un amestec format din 3-metilpiridină, aer și
120 amoniac, la o temperatură de 330°C . Debitul de alimentare, (grame pe 1 litru de catalizator
pe oră = $\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$), este de: 3-metilpiridină - $84 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, aer - 2000 l, amoniac - $9,92 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$ co-
respunzând unui raport molar de 3-metilpiridină: O_2 : NH_3 de 1:40:1,3. În consecință se ali-
mentează 25,2 g de 3-metilpiridină în 10 h. Transformarea este completă. Se obțin 27,3 g
3-cianopiridină care corespund unui randament de 97,9%, față de cel teoretic. Producția de
125 3-cianopiridină este de $91,0 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Exemplul 5. Se prepară un catalizator cu un raport molar de V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2 - 1:4:8
și cu 0,98% în greutate MoO_3 față de V_2O_5 , conform exemplului 1. Peste catalizator, se trece
un amestec de 2-metil-5-etil-piridină, aer, amoniac și vapori de apă, la o temperatură de
130 320°C . Debitul de alimentare, (grame pe 1 litru de catalizator pe oră = $\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$) este: 2-metil-5-
etilpiridină - $72 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, aer - 1500 litri, amoniac - $228 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$ și apă - $700 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, care corespund
la un raport molar de 2-metil-5-etilpiridină: O_2 : NH_3 : H_2O de 1:47:45:130. În consecință,
se alimentează 21,6 g 2-metil-5-etilpiridină în 10 h. Transformarea este complectă. S-au
obținut 15,4 g 3-cianopiridină care corespund unui randament de 83% raportat la 2-metil-5-
etilpiridina alimentată. Producția de 3-cianopiridină este de 51,3 g/l.h.

Exemplul 6. Se prepară un catalizator cu un raport molar V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2 = 1:4:8 și
1,15% în greutate MoO_3 față de V_2O_5 conform exemplului 1. Prin catalizator se trece un
amestec care constă din 3-metilpiridină, aer și amoniac, la o temperatură de 325°C . Debitul
de alimentare (grame pe 1 l de catalizator pe oră = $\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$) este: 3-metil-piridină- $168 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$,
140 aer - 2000 l, amoniac - $22,8 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, care corespunde unui raport, 3-metilpiridină: O_2 : NH_3 de
1:40:1,5. În consecință, se alimentează 50,4 g 3-metilpiridină, în 10 h. Transformarea este
completă. Se obțin 55,8 g 3-cianopiridină, ceea ce corespunde unui randament de 99,0%
față de cel teoretic. Producția de 3-cianopiridină este de $186 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Exemplul 7. Se prepară un catalizator având următoarele rapoarte molare:
 V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2 = 1:4:8 și 1,15% în greutate MoO_3 față de V_2O_5 , conform exemplului 1. Prin
145 catalizator se trece un amestec de 3-metilpiridină, aer și amoniac, la temperatura de 350°C .
Debitul de alimentare (grame pe litru de catalizator pe 1 oră = $\text{g l}^{-1}\text{h}^{-1}$) este de: 3-metilpiridină
- $218 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, aer - 2000 litri, amoniac - $30,35 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$, care corespunde la un raport molar de

RO 118052 B1

3-metilpiridină: $O_2:NH_3$ de 1:16:1,5. În consecință, s-au alimentat 65,5 g de 3-metilpiridină în 10 h. Transformarea a fost completă. S-au obținut 75,2 g 3-cianopiridină, ceea ce corespunde unui randament de 99,0% din cel teoretic. Producția de 3-cianopiridină este de 241,7 g $l^{-1}h^{-1}$. 150

Exemplul 8. 1,167 kg pentoxid de vanadiu, 2,512 kg bioxid de titan ca acid metatitanic, 6,322 kg bioxid de zirconiu și 12,4 g paramolibdat de amoniu, (acid molibdic), în rapoarte molare $V_2O_5:TiO_2:ZrO_2 = 1:4:8$ și 1,05% $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$, raportat la pentoxid de vanadiu, se amestecă într-un malaxor cu braț dublu, se macină și se amestecă într-o moară cu bile. Amestecul se formează în granule cu dimensiunea de 3 x 3 și se tratează termic la o temperatură de 100...120°C, timp de 6 h. Se încarcă o cantitate din catalizatorul obținut, (1 l, 1,50 kg), într-un reactor-tub din oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 21 mm și lungimea de 3 m. Prin catalizator se trece un amestec de reactivi constând din: 3-metilpiridină, aer, azot și amoniac la o temperatură de 340°C. Debitul de alimentare (grame pe litru de catalizator, pe oră = $g l^{-1}h^{-1}$) este: 3-metilpiridină 80 $g l^{-1}h^{-1}$, aer 200 $l.h^{-1}$, azot 1200 $l.h^{-1}$, amoniac 37,5 $g l^{-1}h^{-1}$, care corespunde la un raport molar de 3-metilpiridină:amoniac:oxigen de 1:2,6:2,2. În consecință s-au alimentat 1920 g de 3-metilpiridină în 24 h. Transformarea a fost de 99%. S-au obținut 1910 g de 3-cianopiridină, care corespunde la un randament de 89%. Producția de 3-cianopiridină a fost de 79,6 $g l^{-1}h^{-1}$. 160 165

Exemplul 9. O cantitate de catalizator obținut în exemplul 8, (985 cm^3 , 1,46 kg) se încarcă într-un reactor sub formă de tub din oțel inoxidabil, cu diametrul interior de 21 mm, și lungimea de 3 m. Se trece prin catalizator un amestec de reactivi, constând din 3-metilpiridină, aer, gaz recirculat și amoniac la o temperatură de 345°C. Debitul de alimentare (grame pe 1 litru de catalizator pe oră = $g l^{-1}h^{-1}$) este: 3-metilpiridină 80 $g l^{-1}h^{-1}$, aer 180 l/h , gaz recirculat 1200 l/h , amoniac 52,2 $g l^{-1}h^{-1}$, corespunzând unui raport molar de 3-metilpiridină:amoniac:oxigen de 1:3,6:2,0. În consecință 1890 g 3-metilpiridină se alimentează în 24 h. Transformarea este de 98,5%. Se obțin 1850 g 3-cianopiridină care corespunde la un randament de 88,5%. Producția de 3-cianopiridină este de 77 $g l^{-1}h^{-1}$. 170 175

Exemplul 10. 135 cm^3 sau 160 g catalizator obținut ca în exemplul 8 se tratează termic, la 620°C, timp de 6 h. Acesta se încarcă în reactorul sub formă de tub din oțel inoxidabil cu diametrul interior de 21 mm și lungimea de 1000 mm. Prin catalizator se trece un amestec de reactivi, constând din 3-metilpiridină, aer, azot și amoniac, la o temperatură de 375°C. Debitul de alimentare este de 3-metilpiridină 11 $g h^{-1}$, (81 $g l^{-1}h^{-1}$ = grame pe un litru catalizator pe oră), aer 30 $l.h^{-1}$, azot 285 $l.h^{-1}$, amoniac 4 $g.h^{-1}$, care corespund unui raport molar de 3-metilpiridină:amoniac:oxigen de 1:2:2,6. În consecință, s-au alimentat 264 g de 3-metilpiridină. Conversia a fost de 99%. S-au obținut 261 g de 3-cianopiridină, care corespunde unui randament de 89%. Producția de 3-cianopiridină a fost de 80 $g l^{-1}h^{-1}$. 180 185

Revendicări

1. Compoziție catalitică, utilizată la obținerea cianpiridinelor, **caracterizată prin aceea că** este constituită din oxizi de vanadiu, titan, zirconiu și molibden, într-un raport molar $V_2O_5:TiO_2:ZrO_2$ de 1:1:2 până la 1:12:25, de preferință 1:3:4 până la 1:8:16 și are un conținut de MoO_3 de 0,54 până la 2,6% în greutate, de preferință, 0,54 până la 1,15% în greutate raportat la V_2O_5 . 190

2. Procedeu pentru prepararea cianpiridinelor, prin amonoliza oxidativă a alchilpiridinelor, **caracterizat prin aceea că** alchilpiridina împreună cu amoniac, un gaz care conține oxigen și, eventual, vapori de apă, este trecută peste compoziția catalitică definită în revendicarea 1 la o temperatură de 280 până la 400°C. 195

200 3. Procedeu pentru prepararea unei 3-cianpiridine prin amonoliza oxidativă a 3-metilpiridinei, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** 3-metilpiridina, amoniacul și un gaz care conține oxigen, într-un raport molar de 1:1:1,5 până la 1:8,5:60 sunt trecute peste compoziția catalitică definită în revendicarea 1, la o temperatură cuprinsă între 310°C până la 380°C.

4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** raportul molar dintre 3-metilpiridină, amoniac și gazul care conține oxigen este cuprins între 1:1:2 și 1:4:60.

205 5. Procedeu pentru prepararea unei 3-cianpiridine prin amonoliza oxidativă a 2-metil-5-etilpiridinei, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** 2-metil-5-etilpiridina, amoniac, un gaz care conține oxigen și vapori de apă în rapoarte molare de 120:20:20:60 până la 1:50:70:330, se trec peste compoziția catalitică definită în revendicarea 1, la o temperatură cuprinsă între 310°C până la 380°C.

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

Examinator: **chim. Ștefan Rodica**

