



(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: **93-01359**

(22) Data de depozit: **12.10.1993**

(30) Prioritate: **14.10.1992 US 960.653;**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.04.1998 BOPI nr. **4/1998**

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

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 3704690; 4401153; 5110584; EPO
0113524**

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

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

(72) Inventatori: **ROWE STEVEN J., MEDINA, US; SHULTZ JOHN T., MEDINA, US; MACK ROBERT J.,
ELIDA, US; DIO SUSAN L., PORT LAVACA, US;**

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

(54) **REACTOR CU CATALIZATOR ÎN PAT FLUIDIZAT, FOLOSIT LA
OBTINEREA NITRILILOR NESATURAȚI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un reactor cu catalizator în pat fluidizat, folosit la obținerea nitrililor nesaturați, care este prevăzut cu cel puțin o conductă pentru introducerea materiilor prime, temperatura vaporilor de amoniac, aflați în interiorul acesteia, fiind menținută sub temperatura de disociere a

amoniacului, sau temperatura suprafeței interioare a conductei menționate, care vine în contact cu amoniacul, fiind menținută sub temperatura la care azotul poate intra în reacție, pentru a forma nitrura.

Revendicări: 5
Figuri: 3

RO 113145 B1



Invenția se referă la un reactor cu catalizator în pat fluidizat, folosit la obținerea nitrililor nesaturați din olefinele nesaturate corespunzătoare, prin reacția amoniacului, oxigenului și a olefinei nesaturate respective. În mod particular, reactorul servește la prepararea nitrilului acrilic, prin reacția amoniacului, propilenei și oxigenului.

Se cunoaște amoxidarea directă a unei olefine nesaturate la nitrilul său corespunzător, într-un reactor cu pat fluidizat. În special, producerea nitrilului acrilic, prin reacția amoniacului, propilenei și a oxigenului folosind reactoare catalitice cu pat fluidizat, reprezintă un procedeu practicat pe scară largă, cunoscut sub denumirea de Procedeu Sohio al nitrilului acrilic. Procedeu are loc într-un reactor cu pat fluidizat în care reactanții sunt trecuți în sus, printr-un catalizator convenabil, iar produsele și orice materiale de pornire neintrate în reacție sunt eliminate pe la partea superioară a reactorului. Catalizatorii utilizați în aceste procese sunt descriși complet în mai multe brevete de invenție **US 3.642.930, 4.863.891, 4.767.878**. Procedeu Sohio al nitrilului acrilic prezintă dezavantajul că provoacă nitrarea conductelor de alimentare folosite pentru introducerea amoniacului în reactorul cu pat fluidizat. S-a constatat că, în decursul timpului, conductele de alimentare cu amoniac ale reactorului cu pat fluidizat sunt supuse nitrării, (reacția azotului monoatomic cu suprafața metalică a conductei/barbotorului de alimentare), făcând ca metalul în sine să devină casant și supus distrugerii mecanice. Acest dezavantaj face necesară înlocuirea cu regularitate a conductelor dispozitivelor de barbotare pentru a menține integritatea aparatului. De-a-lungul anilor au fost propuse mai multe soluții tehnice, pentru eliminarea dezavantajelor nitrării, care apar prin aplicarea Procedului Sohio al nitrilului acrilic, inclusiv înlocuirea conductelor metalice sau dispozitivelor de barbotare cu materiale specifice care nu sunt predispuse la nitrare. Totuși această soluție nu este pe deplin satisfăcătoare,

deoarece apar alte dezavantaje legate de utilizarea materialelor rezistente la nitrări în mediul din reactorul cu pat fluidizat pe timpul producerii nitrilului acrilic precum și de costul acestor materiale.

Problema nitrării metalelor în alte medii se cunoaște de mai mulți ani, așa cum se arată în brevetele de invenție **US 3.704.690, 4.401.153, 5.110.584** și **EP O 0113524**. Fiecare din aceste brevete de invenție oferă soluții la problema nitrării în legătură cu Procedeu Sohio al nitrilului acrilic, fără să prevadă în mod necesar folosirea de materiale rezistente la nitrare.

Problema tehnică, ce trebuie rezolvată prin invenție, constă în elaborarea unei modalități de eliminare a nitrării la producerea nitrilului acrilic astfel încât să se asigure eliminarea într-o măsură cât mai mare sau, preferabil, completă a fenomenului formării de nitrură pe conductele de alimentare ale unui reactor catalitic cu pat fluidizat folosit la producerea de nitrili nesaturați din olefinele corespunzătoare, amoniac și oxigen.

Reactorul cu catalizator în pat fluidizat folosit la obținerea nitrililor nesaturați, conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că, este prevăzut cu cel puțin o conductă pentru introducerea materiilor prime, temperatura vaporilor de amoniac aflați în interiorul acesteia, fiind menținută sub temperatura de disociere a amoniacului, sau temperatura suprafeței interioare a conductei menționate care vine în contact cu amoniacul este menținută sub temperatura la care azotul poate intra în reacție pentru a forma nitrura.

Reactorul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- elimină, în mod eficient și substanțial, nitrarea conductelor;
- folosește mijloace relativ simple, care pot fi utilizate separat la eliminarea lucrării;
- elimină necesitatea de înlocuire a conductelor reactorului;
- realizează economii substanțiale la producerea nitrilului acrilic.

Se dau, în continuare, o serie de explicații și date suplimentare pentru o mai bună înțelegere a invenției.

Astfel, în conformitate cu un aspect suplimentar al invenției, procedeul de preparare a nitrilului acrilic prevede introducerea propilenei gazoase, amoniacului și oxigenului într-un reactor cu pat fluidizat, prin cel puțin o conductă, pentru a intra în reacție în prezența unui catalizator în strat fluidizat în vederea producerii de nitril acrilic, îmbunătățirea constând în aceea că se prevede menținerea temperaturii suprafeței interioare a conductei care vine în contact cu amoniacul gazos la o temperatură situată sub temperatura la care orice azot disociat poate reacționa cu conducta pentru a forma nitrură.

Intr-o variantă preferată a invenției, temperatura amoniacului din conductă este menținută sub temperatura de disociere a vaporilor de amoniac, iar suprafața interioară a conductei este menținută sub temperatura la care orice azot disociat poate intra în reacție cu conducta pentru a forma nitrură.

Intr-o altă variantă preferată a prezentei invenții, conducta de alimentare cuprinde un dispozitiv de barbotare, care cuprinde un corp de distribuție pus în legătură cu niște țevi laterale în care sînt practicate o serie de orificii.

Intr-o altă variantă preferată a invenției, suprafața interioară a conductei este menținută la o temperatură situată sub temperatura la care poate avea loc nitrarea prevăzîndu-se un înveliș de izolație termică în jurul suprafeței exterioare a conductei.

Intr-o altă variantă, de asemenea, preferată a invenției o altă conductă este prevăzută în jurul suprafeței exterioare a izolației termice pentru a asigura un strat rezistent la abraziune în scopul protejării izolației termice.

Reactorul conform invenției asigură un mijloc simplu și economic pentru prevenirea nitrării suprafeței conductelor de alimentare cu materii prime folosite pentru producerea de nitril acrilic.

Problema nitrării conductelor de alimentare sau a dispozitivelor de barbo-

tare folosite la un reactor în pat fluidizat pentru fabricarea nitrilului acrilic este cunoscută de mai mulți ani. Incercările anterioare de a găsi soluții problemei nitrării s-au concentrat asupra utilizării diferitelor materiale, cum ar fi Inconel, care nu formează nitruri cu azotul disociat. Totuși folosirea unor aliaje nu este satisfăcătoare. Invenția de față constă în aceea că pentru apariția nitrării trebuie să existe două condiții. În primul rând amoniacul să se afle la o temperatură situată la o temperatură la care acesta se disociază, (formează azot monoatomic și hidrogen) și, în al doilea rînd, temperatura suprafeței interioare a conductei sau dispozitivului de barbotare care transportă amoniacul în reactor trebuie să fie la o temperatură la care va apare reacția de nitrare. S-a constatat că temperatura amoniacului în timpul cînd se află în conductă sau barbotor, înainte de a ieși în contact cu catalizatorul în pat fluidizat poate fi menținută sub temperatura de disociere a amoniacului fără să aibă loc un efect contrar ce se exercită asupra procedurii de producere a nitrilului acrilic.

În plus solicitanții au constatat că este posibil să se mențină temperatura suprafeței interioare a conductei sau a barbotorului la o valoare situată sub temperatura necesară nitrurării folosind un mijloc relativ simplu care nu influențează negativ asupra aspectului economic al procedurii.

Fiecare din aceste mijloace pot fi utilizate separat pentru a elimina substanțial problemele nitrării asociate cu procesul de fabricare a nitrilului acrilic.

Intr-o variantă preferată a invenției ambele tehnici sînt utilizate simultan avînd ca rezultat eliminarea necesității de înlocuire a conductelor sau a dispozitivelor de barbotare după o anumită perioadă de timp.

Aceasta se reflectă în economii substanțiale pentru producătorii de nitril acrilic care aplică procedeul Sohio al nitrilului acrilic.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătură și cu fig. 1... 3, care reprezintă;

- fig. 1, vedere în secțiune în plan transversal a reactorului cu pat fluidizat,

- fig. 2, secțiune transversală prin reactorul cu pat fluidizat după traseul **A** - **A** din fig. 1,

- fig. 3, secțiune transversală prin reactorul cu pat fluidizat după traseul **B** - **B** din fig. 1;

Procedeul conform invenției cuprinde o metodă de fabricare a nitrilului acrilic care comportă introducerea propilenei gazoase, amoniacului și oxigenului într-un reactor cu pat fluidizat prin cel puțin o conductă, pentru a intra în reacție în prezența unui catalizator în strat fluidizat, în vederea producerii de nitril acrilic.

Îmbunătățirea constă în menținerea temperaturii gazului de amoniu din conductă sub temperatura de disociere a amoniacului care se află în jurul valorii de 150°C. Sub un alt aspect, procedeul de fabricare a nitrilului acrilic conform invenției comportă introducerea propilenei gazoase, a amoniacului și a oxigenului într-un reactor cu pat fluidizat prin cel puțin o conductă pentru a reacționa în prezența catalizatorului în strat fluidizat în vederea producerii de nitril acrilic, îmbunătățirea constând în menținerea temperaturii suprafeței interioare a conductei prin care se introduce amoniacul în reactor sub temperatura la care azotul disociază poate intra în reacție cu suprafața conductei formînd o nitrură. Pentru a începe formarea nitrurii temperatura metalului trebuie să fie de peste 350°C. În fig. 1, se prezintă o vedere în secțiune transversală, a unui dispozitiv clasic de barbotare destinat pentru un reactor de nitril acrilic. Un cap de distribuție **A** este alcătuit, în mod obișnuit, dintr-o conductă metalică cu diametrul cel mai mare care pătrunde în reactorul **1** și asigură introducerea fluxurilor de amoniac și propilenă în reactor. Niște țevi metalice laterale **2** de mărime medie ies din distribuitorul **A**, iar niște diuze **3** constînd de regulă dintr-un orificiu **4** și un tub **5** ies din țevile laterale **2**, pe întreaga lungime a acestora pentru a asigura alimentarea uniformă a reactorului **1**.

În fig. 2 și 3, se prezintă o variantă constructivă preferată. Făcînd referiri la fig. 2, capul de distribuție **A** (fig. 1), este alcătuit dintr-o conductă **6** în interiorul căreia se află o altă conductă **7** distanțată față de conductă **6**. Conducele **6** și **7** sunt închise la un capăt. Spațiul dintre conductele **6** și **7** este umplut cu o izolație termică **8** în scopul de a menține suprafața interioară a conductei **7** sub temperatura cerută pentru ca conductă de metal **7** să intre în reacție cu orice cantitate de azot monoatomic prezent în interiorul conductei **7** spre a forma nitrura. În fig. 3, țevile laterale **2** (prezentate în fig. 1) cuprind de asemenea o conductă **9** și o altă conductă **10** care este plasată în conductă **9** și este distanțată față de aceasta. Conducele **9** și **10** în mod similar conductelor **6** și **7** sunt închise la un capăt, iar spațiul dintre ele este umplut cu izolație așa cum s-a descris mai înainte. Orificiile **a** sunt proiectate în mod clasic pentru a permite ca amoniacul și propilena să fie distribuite uniform în reactorul cu pat fluidizat **1**. În varianta constructivă preferată diuzele **3** comportă orificii **a** și pot include niște tuburi **5** pentru a dirija alimentarea în jos, în patul fluidizat.

Mantaua reactorului de nitril acrilic este confecționată din aliaje metalice obișnuite, cunoscute în stadiul tehnicii, iar dispozitivele de barbotare a alimentării (conducele), sînt construite din țevi trase de oțel slab aliat cu crom sau oțel carbon 40 sau 80.

Sub alt aspect, tuburile menționate pot fi confecționate dintr-un material rezistent la nitrură cum ar fi oțel carbon Inconel, Alonized, oțel slab aliat cu crom Alonized etc. Oțelul Inconel este preferat în mod deosebit. Aceste materiale pot fi utilizate pentru tuburi deoarece ele cuprind o cantitate atît de mică din totalul barbotorului încît costul legat de utilizarea acestor materiale nu este ridicat. În procesul de fabricare a nitrilului acrilic, amoniacul și propilena sînt introduse în reactorul **1** prin capul de distribuție **A** în țevile laterale **2** pentru dispersare în reactorul **1**, prin diuzele **3**. Oxigenul este injectat sub

formă de aer la baza reactorului **1**, prin mijloace clasice (nearătate). Temperatura, raportul dintre propilenă, amoniac și debitele de alimentare sunt toate obișnuite, după cum se prezintă în descrierea aferentă brevetului de invenție **US 4.801.731**, citat ca referință bibliografică. Temperatura amoniacului în interiorul capului de distribuție **A** și a țevelor laterale **2** este menținută sub temperatura de disociere a amoniacului. În consecință, amoniacul nu trebuie și preferabil nu se va disocia în azot monoatomic și hidrogen eliminând, prin aceasta, în mare măsură, preferabil eliminând complet, posibilitatea de apariție a nitrării pe suprafața interioară a conductei **7** din capul de distribuție **A** și pe suprafața interioară a conductei **10** aparținând țevelor laterale **2**. În plus, temperatura suprafeței interioare a conductelor **7** și **10** este menținută sub temperatura necesară ca azotul să intre în reacție cu suprafața metalică a conductelor **7** și **10** pentru a produce nitrură. Aceasta se realizează prin învelirea conductelor **7** și **10** cu un strat de izolație termică **8** după care urmează conductele **6**, respectiv **9**, prevăzute în jurul conductelor **7** și **10** pentru a proteja izolația **8** împotriva abraziunii suprafeței acesteia de către catalizatorul aflat în strat fluidizat.

Descrierea de mai sus a variantei constructive preferate este prezentată cu scop ilustrativ și descriptiv. Varianta prezentată a fost aleasă și descrisă în scopul de a explica cât mai bine principiul invenției și aplicarea practică a acesteia pentru a da posibilitatea ca și alți oameni de meserie în domeniul dat să utilizeze cât mai bine invenția în diferite variante și cu diferite modificări convenabile pentru utilizare în cazuri particulare.

Revendicări

1. Reactor cu catalizator în pat fluidizat, folosit la obținerea nitrililor nesaturați din olefinele nesaturate corespunzătoare prin reacția acestora cu amoniac și oxigen, reactorul fiind prevăzut cu cel puțin o conductă pentru introducerea materiilor prime, **caracterizat prin aceea că**, în scopul eliminării pericolului de nitrurare a conductei (**7, 10**), temperatura vaporilor de amoniac aflați în interiorul acesteia este menținută sub temperatura de disociere a amoniacului sau temperatura suprafeței interioare a conductei menționate (**7, 10**), care vine în contact cu amoniacul este menținută sub temperatura la care azotul poate intra în reacție cu conducta pentru a forma nitrură.

2. Reactor conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** conducta de alimentare cuprinde un dispozitiv de barbotare alcătuit din cel puțin un cap de distribuție (**A**) pus în legătură cu cel puțin o țeavă laterală (**2**) prevăzută cu cel puțin o diuză (**3**).

3. Reactor conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** diuza (**3**) este prevăzută cu cel puțin un orificiu (**4**) și, de regulă, cu un tub (**5**) pus în legătură cu fiecare din orificiile (**4**).

4. Reactor conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în timpul în care vaporii de amoniu se află în interiorul conductei (**7, 10**), aceștia sunt menținuți la o temperatură situată sub temperatura de disociere a amoniacului prevăzându-se un înveliș de izolare termică (**8**) în jurul suprafeței exterioare a conductei (**7, 10**).

5. Reactor conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** suprafața exterioară a izolației termice (**8**) este înconjurată de o altă conductă (**6, 9**) care asigură o suprafață de protecție pentru izolația termică (**8**).

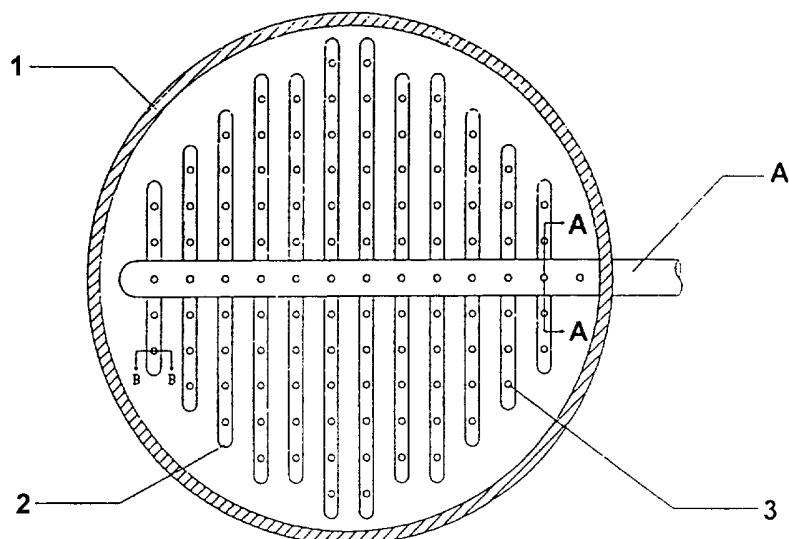


Fig. 1

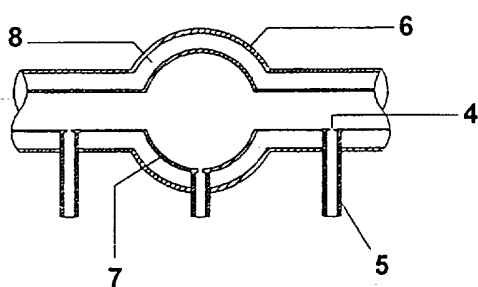


Fig. 2

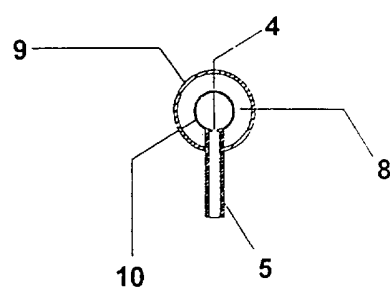


Fig. 3