



(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: **95-00502**

(22) Data de depozit: **10.03.1995**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.01.1999 BOPI nr. **1/1999**

(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 4165438; JP 64-68335; RO 102504

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE AUXILIARE ORGANICE, MEDIAȘ, RO;**

(73) Titular: **INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE AUXILIARE ORGANICE, MEDIAȘ, RO;**

(72) Inventatori: **CĂLUGĂRU DORINA RODICA, MEDIAȘ, RO; LEVINȚA VASILE, MEDIAȘ, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ACIZILOR NESATURAȚI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea acizilor nesaturați prin condensare aldolică în fază gazoasă, care se realizează în prezența unui catalizator de compoziție corespunzătoare formulei $V_aP_bTi_cX_dO_e$ în care X poate fi cel puțin unul din elementele: Mo, W, Te, Zr, Bi, Mg, Cd, Sr, Ba, Mn, Co, Ni și în care coeficientul "a" poate avea valori cuprinse între 0,5 și 2,0, de

preferință între 0,8 și 1,2; "b" poate avea valori cuprinse între 4,0 și 8,0 de preferință între 5,5 și 6,5; "c" poate avea valori cuprinse între 0,5 și 3,5 de preferință între 1,5 și 2,5; "d" poate avea valori cuprinse între 0,01 și 1,00 de preferință între 0,05 și 0,50; iar "e" reprezintă o cifră corespunzătoare saturării tuturor valențelor elementelor constitutive, cu oxigen.

Revendicări: 1

RO 114084 B1



Invenția se referă la un procedeu de obținere a acizilor nesaturați, în particular, a acidului acrilic sau metacrilic, prin reacția de condensare aldolică, în faza gazoasă a acidului acetic sau propionic cu formaldehidă, în prezența unui catalizator solid adecvat.

Sunt cunoscute procedee de condensare a acizilor alcanici inferiori cu formaldehida și catalizatori pentru astfel de procese. Astfel, conform brevetului **US 4165438**, procesul de obținere a acidului acrilic sau metacrilic are loc în prezența unui catalizator solid, constituit în esență din ortofosfat de vanadiu cu compoziția $P : V = (1,0 \dots 1,5) : 1$, iar în conformitate cu brevetul **JP 64-68335**, în prezența unui catalizator în sistemul ternar $P - V - Ti$.

Procedeele cunoscute și catalizatorii utilizați prezintă următoarele dezavantaje:

- catalizatorii utilizați nu asigură randamente ridicate, ceea ce implică productivități scăzute;

- procedeele de obținere a catalizatorilor utilizați implică multe faze, ceea ce conduce la consumuri energetice ridicate;

- pentru obținerea catalizatorilor, sunt necesare materii prime de puritate avansată;
- durata de exploatare a catalizatorilor este redusă.

Procedeul conform invenției elimină aceste dezavantaje, prin aceea că realizează obținerea acizilor nesaturați, în prezența unui catalizator cu compoziție corespunzătoare formulei empirice.



în care X poate fi cel puțin unul dintre elementele: $Mo, W, Te, Zr, Bi, Mg, Cd, Sr, Ba, Mn, Co, Ni$ și în care coeficientul a poate avea valori cuprinse între 0,5 și 2,0 de preferință între 0,8 și 1,2; b poate avea valori cuprinse între 4,0 și 8,0 de preferință între 5,5 și 6,5; c poate avea valori cuprinse între 0,5 și 3,5 de preferință între 1,5 și 2,5; d poate avea valori cuprinse între 0,01 și 1,00 de preferință între 0,05 și 0,50; iar e reprezintă o cifră corespunzătoare saturării tuturor valențelor elementelor constituente cu oxigen.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- catalizatorul utilizat se obține după un procedeu simplu, într-o singură fază, cu consumuri energetice reduse;

- procedeul de obținere a catalizatorului are o reproductibilitate foarte bună a șarjelor;

- catalizatorul coform procedeului poate fi obținut din materii prime, de calitate tehnică, cu implicații favorabile asupra costului acestuia;

- procedeul de obținere a catalizatorului este nepoluant, neimplicând ape reziduale.

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. 3,90 g V_2O_5 , 6,65 g TiO_2 și 0,45 g MoO_3 se amestecă împreună cu 17,0 ml H_3PO_4 85% până la obținerea unui produs cât mai omogen. Pasta rezultată se usucă în etuvă, la 180 ... 200°C, după care se precalcinează 2 h, la 300°C, într-un cuptor cu mufă. Produsul precalcinit se macină, se amestecă cu 2% grafit și se formează ca tablete având $\phi = h = 3 \dots 5$ mm. Tabletele obținute se supun unui tratament termic, final, într-un cuptor tubular, timp de 3 h, în curent de aer, la temperatura de 400°C.

20 cm³ de catalizatorul astfel obținut se introduc într-un reactor tubular, confecționat din oțel inoxidabil, având diametrul interior de 25 mm, încălzit într-o baie de săruri topite. Reactorul se alimentează la o viteză volumară de 2000 h⁻¹, cu un amestec ce asigură rapoartele molare Acid acetic: formaldehidă : azot = 2 : 1 : 20 și apă (vap): (acid acetic + formaldehidă) = 1,5 : 1, la o temperatură de 350°C

Produșii de reacție se analizează cromatografic. Se obține un randament în acid acrilic de 86,30% cu o selectivitate de 98,45%.

Exemplul 2. 3,90 g V_2O_5 , 5,00 g TiO_2 , 2,85 g $(NH_4)_6W_7O_{24}$, 6 H₂O se amestecă împreună cu 14,20 ml H_3PO_4 85%. În continuare, catalizatorul se prelucrează ca în exemplul 1.

20 m³ de catalizator se introduc în reactorul din exemplul 1. Reactorul se alimentează la o viteză volumară de 2000 h⁻¹ cu un amestec având raportul molar acid acetic: trioxan : azot = 6 : 1 : 60, la o temperatură de 375°C.

Produșii de reacție se analizează cromatografic. Se obține un randament în acid acrilic de 54,60%, cu o selectivitate de 87,78%.

Exemplul 3. 3,90 g V_2O_5 , 6,65 g TiO_2 , 0,27 g MnO_2 se amestecă împreună cu 18,36 ml H_3PO_4 85%, apoi catalizatorul se prelucrează ca în exemplul 1.

20 cm^3 de catalizator se introduc în reactorul descris în exemplul 1. Reactorul se alimentează la o viteză volumară de 2500 h^{-1} , cu un amestec ce respectă rapoartele molare Acid propionic; formaldehidă : azot = 5:1:60 și apă (cap) : (acid propionic + formaldehidă) = 0,75 : 1, conținând oxigen în proporție de 3,0%, la o temperatură de 350°C.

Prođușii de reacție se analizează cormatografic. Se obține un randament în acid metacrilic de 45,50%, cu o selectivitate de 65,8%.

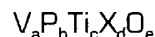
Procedeul conform invenției poate fi realizat pe orice fel de instalație adecvată pentru procesele catalitice de oxidare, ce au loc în fază gazoasă, la presiune atmosferică sau presiuni până la 10 at. Temperatura de reacție este de 260 ... 460°C, de preferință 320 ... 400°C, iar viteza volumară de 500 ... 4500 h^{-1} , de preferință 2000 ... 3000 h^{-1} . Catalizatorul permite să se lucreze la rapoarte molare acid acetic sau propionic/formaldehidă de 1 : 1 ... 15 : 1 de preferință 2 : 1 ... 5 : 1. Procedeul se realizează în prezența unuia sau mai multor diluanți, de preferință azot la rapoarte molare acid acetic sau propionic/azot de 1 : 5 ... 1 : 15 de preferință 1 : 8 ... 1 : 12 și vapori de apă la rapoarte molare apă

(vap)/)(acid acetic sau propionic + formaldehidă) de 0,1 : 1 ... 5 : 1 de preferință 0,2 : 1 ... 2 : 1.

Dacă se lucrează în prezență de oxigen, concentrația acestuia în amestecul de alimentare poate fi cuprins între 0,5 ... 20% vol. De preferință 1 ... 12% vol.

Revendicare

Procedeul de obținere a acizilor nesaturați, prin condensarea aldolică, în fază gazoasă, a acizilor alcanici inferiori cu formaldehida, **caracterizat prin aceea că** se realizează în prezența unui catalizator având o compoziție corespunzătoare formulei:



în care X poate fi cel puțin unul din elementele: Mo, W, Te, Zr, Bi, Mg, Cd, Sr, Ba, Mn, Co, Ni și în care coeficientul *a* poate avea valori cuprinse între 0,5 și 2,0 de preferință între 0,8 și 1,2; *b* poate avea valori cuprinse între 4,0 și 8,0 de preferință între 5,5 și 6,5; *c* poate avea valori cuprinse între 0,5 și 3,5 de preferință între 1,5 și 2,5; *d* poate avea valori cuprinse între 0,01 și 1,00 de preferință între 0,05 și 0,50; iar *e* reprezintă o cifră corespunzătoare saturării tuturor valențelor elementelor constituate cu oxigen.

Președintele comisiei de invenție: **ing. Florea Stela**

Examinator: **chim. Ștefan Rodica**

