



(11) **122022 B1**

(51) **Int.Cl.**

B01J 23/88 (2006.01);
B01J 27/057 (2006.01);
B01J 27/192 (2006.01);
C07C 253/26 (2006.01);
C07C 255/08 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2004 00319**

(22) Data de depozit: **25.09.2002**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.11.2008** BOPi nr. **11/2008**

(30) Prioritate:

11.10.2001 JP 2001-314054

(41) Data publicării cererii:

29.10.2004 BOPi nr. **10/2004**

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **JP 02/09832 25.09.2002**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 03/033139 24.04.2003**

(73) Titular:

• **DIA-NITRIX CO., LTD.**, 12-5, KYOBASHI
1-CHOME, CHUO-KU, TOKYO, JP

(72) Inventatori:

• **MIYAKI KENICHI**, C/O DIA-NITRIX CO.,
LTD, RESEARCH LABORATORY, 10-1,
DAIKOKU-CHO, TSURUMI-KU,
YOKOHAMA-SHI, KANAGAWA-KEN, JP;

• **YANAGITA MOTOO**, C/O DIA-NITRIX CO.,
LTD, RESEARCH LABORATORY, 10-1,
DAIKOKU-CHO, TSURUMI-KU,
YOKOHAMA-SHI, KANAGAWA-KEN, JP;
• **MORI KUNIO**, C/O MITSUBISHI RAYON
CO, LTD, CHEMICALS DEVELOPMENT
LABORATORIES, 10-1, DAIKOKU-CHO,
TSURUMI-KU, YOKOHAMA-SHI,
KANAGAWA-KEN, JP

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI, NR. 35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

WO 0128984

(54) **PROCEDEU PENTRU PREPARAREA UNUI CATALIZATOR DE AMOXIDARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru amonoxidarea unui compus organic, cuprinzând moliibden (componentul (1)), bismut (componentul (2)), cel puțin un element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru (componentul (3)) și cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim (componentul (4)), caracterizat prin aceea că acest procedeu constă în prepararea unei prime soluții care conține cel puțin o parte din materiile

de bază ale componentelor (1), (2) și (3) și nu conține materiile de bază ale componentului (4), urmată de prepararea unei a doua soluții, prin adăugarea cel puțin a materiilor de bază ale componentului (4) la prima soluție și tratamentul termic de încălzire a celei de-a doua soluții la o temperatură cuprinsă într-un interval de la 50 la 120°C, timp de 10...6000 min.

Revendicări: 6

Examinator: ing. BERDE SOFIA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 122022 B1

RO 122022 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru
amoxidarea unui compus organic.

3 Până în prezent, numeroși catalizatori au fost descriși drept catalizatori utilizați pentru
amoxidarea compușilor organici.

5 De exemplu, drept catalizatori pentru sinteza acrilonitrilului prin amoxidarea pro-
pilenei, cererea japoneză de brevet, a doua ediție, nr. **Sho 38-17967**, descrie un catalizator
7 de oxid care conține molibden, bismut și fier, în timp ce cererea japoneză de brevet, a doua
ediție, nr. **Sho 38-19111**, descrie un catalizator de oxizi care conține fier și antimoniu.

9 Acești catalizatori au fost continuu și intensiv îmbunătățiți și, drept component
principal, au fost propuși diferiți catalizatori care conțin pământuri rare.

11 De exemplu, cererea japoneză de brevet, prima ediție nr. **Sho 51-40391**, cererea
japoneză de brevet, prima ediție nr. **Sho 59-204163**, cererea japoneză de brevet, prima
13 ediție nr. **Hei 7-47272**, cererea japoneză de brevet, prima ediție nr. **Hei 7-51570**, cererea ja-
poneză de brevet, prima ediție nr. **Hei 11-169715**, cererea japoneză de brevet, prima ediție
15 nr. 2000-5603 și cererea japoneză de brevet, prima ediție nr. **2001-114740** descriu
catalizatori care conțin molibden, bismut, fier și pământuri rare precum lantanul, ceriul,
17 praseodimul și neodimul.

19 Metodele pentru prepararea acestor catalizatori au fost studiate, astfel încât să îmbu-
nătățească continuu randamentul produsului final.

21 De exemplu, cererea japoneză de brevet, prima ediție nr. **Hei 6-9530**, descrie o me-
todă de încălzire a unei suspensii, care conține molibden, bismut, nichel și cobalt, la 90°C,
23 timp de 3 h, brevetul japonez nr. **2520282** descrie o metodă de ajustare a pH-ului unei
suspensii, care conține componente catalitice, la 5 sau mai puțin, iar brevetul japonez
nr. **2640356**, descrie o metodă de ajustare a pH-ului unei suspensii care conține molibden
25 și fier, la 5 sau mai puțin, și tratamentul termic al suspensiei la o temperatură într-un interval
de la 50 la 120°C.

27 Conform acestor metode, pentru prepararea unui catalizator se exercită un oarecare
efect în ceea ce privește o îmbunătățire a randamentului produsului țintă și în menținerea re-
29 zultatelor reacției un timp îndelungat; totuși, efectul nu este satisfăcător din punct de vedere
industrial. De aceea s-a dorit cu tărie să se dezvolte un catalizator care să atingă un ran-
31 dament ridicat în produsul țintă și care să poată menține randamentul ridicat un timp în-
delungat.

33 Prezenta invenție a fost realizată pentru a rezolva problemele descrise mai sus, iar
un obiectiv al prezentei invenții este asigurarea unui procedeu pentru prepararea unui
35 catalizator care să fie util pentru sinteza nitrililor prin amoxidarea compușilor organici, în
special pentru sinteza acrilonitrilului prin amoxidarea propilenei.

37 Inventatorii prezenți au efectuat intens cercetări pentru rezolvarea problemelor
descrise mai sus și au descoperit că, atunci când materiile de bază respective sunt
39 amestecate într-o ordine specifică în prepararea unui catalizator complex, bazat pe oxizi,
utilizat pentru amoxidarea compușilor organici, randamentul produsului final poate fi menținut
41 la un nivel ridicat un timp îndelungat. În felul acesta, prezenta invenție a fost încheiată.

43 Procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru amoxidarea unui compus
organic, cuprinzând molibden (componentul (1)), bismut (componentul (2)), cel puțin un
45 element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru
(componentul (3)) și cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu,
praseodim și neodim (componentul (4)), conform prezentei invenții, constă în:

RO 122022 B1

a) o primă etapă de preparare a unei prime soluții care conține cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (1), cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (2) și cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (3) și nu conține materiile de bază ale componentului (4), și

b) o a doua etapă de preparare a unei a doua soluții, prin adăugarea cel puțin a materiilor de bază ale componentului (4) la prima soluție.

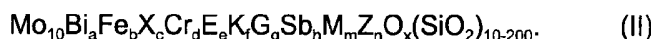
Procedeul pentru prepararea unui catalizator pentru amoxidarea unui compus organic, conform invenției, cuprinde în plus o etapă de tratament termic de încălzire a celei de-a doua soluții, la o temperatură cuprinsă într-un interval de la 50 la 120°C, timp de 10...600 min. Etapa de tratament termic este efectuată după ajustarea pH-ului celei de-a doua soluții într-un interval de la 1 la 6.

Prin procedeul conform invenției rezultă un catalizator care are următoarea formulă (I):



în care Mo, Bi, Fe, Cr, K, Sb și Si reprezintă fiecare molibdenul, bismutul, fierul, cromul, potasiul, antimoniu și siliciul, X reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru; E reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim; G reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din calciu, stronțiu, bariu, cadmiu, titaniu, zirconiu, vanadiu, niobiu, tantal, tungsten, germaniu, staniu, ytriu, samariu, aluminiu, galiu și plumb; M reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din ruteniu, rodiu, paladiu, reniu, osmiu, iridiu, platină, argint, bor, fosfor și telur; Z reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din litiu, sodiu, rubidiu și cesiu; O reprezintă oxigenul; literele a, b, c, d, e, f, g, h, m, n, x și y reprezintă fiecare un raport atomic; când Mo = 10, a = 0,1 până la 2,5; b = 0,1 până la 10; c = 2 până la 12; d = 0,1 până la 2,5; e = 0,1 până la 2,5; f = 0,01 până la 2; g = 0 până la 5; h = 0 până la 20; m = 0 până la 3 și n = 0 până la 1; x reprezintă numărul de atomi de oxigen într-un oxid metalic produs prin legătura componentelor respectivi, de mai sus; iar y = 0 până la 200.

În cazul în care catalizatorul de amoxidare este un catalizator pentru reacție în pat fluidizat, compoziția acestuia este reprezentată prin următoarea formulă (II):



Compusul organic este de preferință propilena.

Prezenta invenție va fi descrisă în continuare, mai detaliat.

Catalizatorul de amoxidare preparat prin metoda prezentei invenții este un catalizator complex, pe bază de oxizi, care conține molibden (componentul (1)), bismut (componentul (2)), cel puțin un element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru (componentul (3)) și cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim (componentul (4)), și este de preferință utilizat pentru amoxidarea compușilor organici precum olefinele, alcoolii, eterii, compușii aromatici și compușii aromatici, heterociclici. Catalizatorul de amoxidare preparat prin metoda prezentei invenții poate conține alte elemente decât componentii de la (1) la (4).

Exemplele specifice ale compușilor organici includ propilena, izobutena, metanolul, etanolul, butanolul terțiar, metil-butil-eterul terțiar, toluenul, xilenul, picolina și chinaldina. Catalizatorul de amoxidare obținut prin metoda prezentei invenții este în special corespunzător

RO 122022 B1

1 pentru utilizarea în cazul sintetizării acrilonitrilului prin amoxidarea propilenei, permite pre-
3 pararea acrilonitrilului cu un randament ridicat și poate menține randamentul ridicat un timp
îndelungat.

În cadrul procedeului pentru prepararea unui catalizator de amoxidare conform
5 invenției, în primul rând este efectuată o primă etapă de preparare a unei prime soluții, care
conține cel puțin o parte din materiile de bază ale molibdenului
7 (componentul (1)), cel puțin o parte din materiile ale bismutului (componentul (2)) și cel puțin
o parte din materiile de bază având în componență cel puțin un element selectat din grupul
9 constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru (componentul (3)) și care nu
conține materii de bază având în componență cel puțin un element selectat din grupul
11 constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim (componentul (4)).

Materiile de bază ale componentului (1) nu sunt limitate în mod concret și, de
13 exemplu, pot fi utilizați oxizi de molibden precum trioxidul de molibden; acizi molibdenici
precum acidul molibdic, paramolibdatul de amoniu și metamolibdatul de amoniu; săruri de
15 amoniu ale acestor acizi molibdici; acizi heteropolici conținând molibden, precum acidul
molibdic fosforos și acidul silico-molibdic; și săruri ale acestor acizi heteropolici.

17 Aceste materii de bază ale componentului (1) pot fi utilizate sub forma unui solid sau
pot fi utilizate după dizolvarea sau după ce au fost dispersate într-un solvent precum apa.

19 Materiile de bază ale componentului (2) nu sunt limitate în mod concret atâta timp cât
ele sunt bismutul metalic sau compușii acestuia și, de exemplu, pot fi utilizate săruri de
21 bismut, precum nitratul de bismut, carbonatul de bismut, sulfatul de bismut și acetatul de
bismut; și trioxidul de bismut.

23 Aceste materii de bază ale componentului (2) pot fi utilizate sub forma unui solid sau
a unei soluții în care solidul este mai întâi dizolvat în apă sau într-o soluție apoasă de acid
25 azotic sau într-o suspensie a unui compus al bismutului, care conține un solid depus din
soluție.

27 Drept component (3), ceea ce înseamnă, de exemplu, materiile de bază ale cel puțin
unui element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și
29 cupru, pot fi utilizați oxizi ai acestora; nitrați, carbonați, săruri organice acide și hidroxizi, care
pot fi convertite în oxizi prin calcinare, și amestecuri ale acestora.

31 În prima etapă de preparare a soluției, cel puțin o parte din materiile de bază ale
componentului (1) la (3) poate fi adăugată fără a se adăuga materiile de bază ale
33 componentului (4) și nu este necesar să se amestece cantitatea totală a componentelor (1)
la (3). În acest caz, materiile de bază ale componentelor (1) la (3) pot fi adăugate
35 corespunzător în oricare stadiu care urmează după prima etapă de preparare a soluției.

În prima etapă de preparare a soluției este preparată o primă soluție, prin utilizarea
37 unui solvent precum apa. Drept solvent pot fi utilizate, opțional, în afară de apă, soluții acide
precum soluția apoasă de acid azotic și soluții de alcalii, precum apa amoniacală. Acești
39 solvenți pot fi utilizați după încălzire.

Atâta timp cât este preparată o primă soluție, care nu conține materiile de bază ale
41 componentului (4) și conține cel puțin o parte din materiile de bază ale componentelor (1) la
(3), metoda de amestecare a componentelor (1) la (3) și ordinea de amestecare a acestora
43 nu sunt limitate în mod concret.

De exemplu, o primă soluție poate fi preparată prin dizolvarea sau dispersia materiilor
45 de bază respective ale componentelor (1), (2) și (3) într-un solvent precum apa și
amestecarea respectivelor soluții sau suspensii, sau o primă soluție poate fi preparată prin
47 adăugarea unui solvent la amestecurile respectivelor materii de bază ale componentelor (1),
(2) și (3) sub forma unui solid.

RO 122022 B1

Atunci când catalizatorul de amoxidare, preparat în cele de față, conține alte ele-	1
mente decât componentii (1) ... (4) (menționate drept componentul (5) în cele ce urmează),	3
toate sau o parte din materiile de bază pot fi amestecate în etapa de preparare a primei	
soluției.	
Drept materii de bază ale componentului (5), de exemplu, pot fi utilizați oxizi ai	5
acestui; nitrați, carbonați, săruri organice acide și hidroxizi care pot fi converțiți în oxizi prin	
calcinare; și amestecuri ale acestora.	7
Prima soluție poate fi sub forma unei soluții în care componentii respectivi sunt dizol-	
vați sau o suspensie în care cel puțin o parte din componentii respectivi nu este dizolvată.	9
Apoi urmează o a doua etapă de preparare a soluției, cu prepararea unei a doua	
soluții prin adăugarea a cel puțin unui component (4), adică materia de bază a unuia sau mai	11
multor elemente selectate din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim la	
prima soluție obținută în prima etapă de preparare a primei soluții.	13
În cea de a doua etapă de preparare a soluției, atâta timp cât cel puțin materia de	
bază a componentului (4) este adăugată la prima soluție, materiile de bază ale compo-	15
nentului (5) pot fi opțional adăugate sau poate fi adăugat restul materiilor de bază ale	
componentilor (1) la (3). Atunci când este adăugat componentul (4), materia solidă de bază	17
a acestuia poate fi adăugată la prima soluție, sau poate fi adăugată la prima soluție după	
dizolvarea sau dispersia anterioară într-un solvent.	19
Forma celei de-a doua soluții diferă în funcție de compoziția catalizatorului final de	
amoxidare și de felul compusului utilizat ca materie de bază, iar cea de-a doua soluție poate	21
fi sub forma unei soluții în care componentii respectivi sunt dizolvați, sau a unei suspensii în	
care cel puțin o parte din componentii respectivi nu este dizolvată.	23
Așa cum s-a descris mai sus, prin efectuarea celei de-a doua etape de preparare a	
soluției cu adăugarea cel puțin a materiilor de bază ale componentului (4) după prima etapă	25
de preparare a soluției, poate fi preparat un catalizator de amoxidare capabil să mențină un	
randament ridicat al produsului final, un timp îndelungat.	27
Motivul pentru care este exercitat un asemenea efect nu este încă clar, dar se crede	
că este după cum urmează: formarea unei structuri a catalizatorului sau a unei structuri a	29
precursorului catalizatorului, corespunzătoare pentru amoxidare este provocată prin	
prepararea unei prime soluții, care conține cel puțin o parte din materiile de bază ale com-	31
ponentului (1), cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (2) și cel puțin o	
parte din materiile de bază ale componentului (3) și nu conține materiile de bază ale com-	33
ponentului (4) și adăugarea, fie și într-o cantitate minimă, a materiilor de bază ale com-	
ponentului (4).	35
Apoi, pH-ul celei de a doua soluții obținută astfel, este opțional ajustat în intervalul	
de la 1 la 6.	37
În cele de față, pH-ul celei de a doua soluții poate să nu se găsească în intervalul de	
la 1 la 6. Totuși, atunci când pH-ul se află într-un interval de la 1 la 6, etapa de tratament	39
termic descrisă în cele ce urmează poate fi efectuată într-un mod eficace, iar catalizatorul	
de amoxidare obținut în final permite prepararea produsului final cu un randament ridicat.	41
Când pH-ul este mai mic decât 1 sau mai mare decât 6, randamentul scade câteodată.	
Limita inferioară a pH-ului celei de a doua soluții este de preferință 1,5, iar limita	43
superioară este de preferință 5,5. pH-ul poate fi mărit prin adăugarea unei soluții apoase de	
alcalii, cum ar fi soluția apoasă de amoniac, iar pH-ul poate fi micșorat prin adăugarea unei	45
soluții acide, apoase, cum ar fi o soluție apoasă de acid azotic.	
Așa cum s-a descris în brevetul japonez nr. 2747920 , agenții de chelatare precum	47
acidul etilendiamintetraacetic, acidul lactic, acidul citric, acidul tartaric și acidul gluconic pot	
fi adăugați la prima sau la a doua soluție, pentru a se suprima astfel gelatinizarea celei de	49

RO 122022 B1

a doua soluții. Adăugarea acestor agenți de chelatare este eficace atunci când gelatinizarea este probabil să se producă din cauza pH-ului ridicat. Chiar și atunci când pH-ul este ajustat la o valoare comparativ mică, care fluctuează de la 1 la 3, adăugarea unei cantități mici de agent de chelatare exercită uneori efectul de îmbunătățire a randamentului și activității produsului final.

Apoi este efectuată, de preferință, o etapă de tratament termic de încălzire a celei de-a doua soluții al cărei pH este ajustat opțional. Prin efectuarea etapei de tratament termic, structura catalizatorului sau structura precursorului catalizatorului devine mult mai stabilă și astfel poate fi preparat un catalizator de amoxidare de înaltă performanță, cu o bună reproductibilitate într-un mod stabil.

Etapă de tratament termic poate fi efectuată sub presiune sau la presiune atmosferică. Temperatura tratamentului nu este limitată în mod concret și este, de preferință, de 50°C sau mai mare și, mai preferabil, de 80°C sau mai mare. Atunci când temperatura tratamentului este mai mică de 50°C, uneori efectul etapei de tratament termic nu este exercitat. Limita superioară a temperaturii tratamentului nu este limitată în mod concret și este de obicei de 120°C sau mai mică atunci când tratamentul termic este efectuat sub presiune atmosferică. Întrucât durata tratamentului exercită un efect insuficient atunci când durata tratamentului este prea scurtă, aceasta este, de preferință, de 10 min sau mai mult și mai de preferat de 30 min sau mai mult. Limita superioară a duratei tratamentului nu este limitată în mod concret și este de obicei mai mică de 10 h, deoarece același efect este în întregime exercitat chiar atunci când tratamentul este efectuat un timp îndelungat, mai mare decât este cerut.

După ce a fost efectuată etapa de tratament termic, pot fi adăugate materiile de bază ale componentului (5) sau poate fi adăugat restul de materii de bază ale componentelor (1) la (3) care nu au fost adăugate în etapele anterioare.

Un catalizator de amoxidare poate fi obținut prin uscarea și calcinarea celei de-a doua soluții.

Metoda de uscare nu este limitată în mod concret și se poate folosi o metodă cunoscută. Atunci când catalizatorul este utilizat în cazul preparării acrilonitrilului prin amoxidarea propilenei, este preferabil să se prepare particule de catalizator în general sferice, care pot fi utilizate într-un pat fluidizat, prin uscarea catalizatorului folosindu-se o metodă de uscare cu pulverizare.

În metoda de uscare cu pulverizare, pot fi utilizate aparate obișnuite de uscare cu pulverizare, cum ar fi aparatele de uscare cu pulverizare tip cu disc rotativ și aparatele de uscare cu pulverizare tip cu duze. Condițiile de uscare cu pulverizare sunt, de preferință, stabilite astfel încât catalizatorii rezultați au o dimensiune a particulei în intervalul descris în cele ce urmează și pot fi utilizați într-un pat fluidizat atâta timp cât catalizatorul de amoxidare obținut în final poate fi utilizat într-un reactor cu pat fluidizat.

Apoi particulele obținute prin uscare sunt calcinate. Metoda de calcinare include, de preferință, un proces de calcinare la temperatură joasă, cu calcinare la o temperatură într-un interval de la 200 la 500°C, timp de 0,1 la 20 h și următorul proces de calcinare la temperatură ridicată, cu calcinare la o temperatură într-un interval de la 500 la 700°C, timp de 0,1 la 20 h. Atunci când calcinarea este efectuată în două etape, respectiv calcinare la temperatură joasă și calcinare la temperatură ridicată, performanțele catalizatorului de amoxidare rezultat sunt uneori îmbunătățite. Cât timp calcinarea este efectuată în două intervale de temperatură, adică un interval de temperatură joasă și un interval de temperatură ridicată, calcinarea poate fi efectuată de multiple ori la temperaturi diferite, în intervalele respective de temperatură.

RO 122022 B1

Calcinarea la temperatură joasă și calcinarea la temperatură ridicată sunt, de preferință, efectuate într-o atmosferă cu gaz care conține oxigen și pot fi efectuate într-o atmosferă cu aer sau mixtă, cu oxigen, azot, gaz cu dioxid de carbon și abur.

În calcinare pot fi utilizați un cuptor de calcinare tip cutie, un cuptor de calcinare cu tunel, un cuptor de calcinare rotativ și un cuptor de calcinare cu pat fluidizat. Atunci când catalizatorul de amoxidare este utilizat într-un pat fluidizat, în calcinarea finală va fi utilizat, de preferință, un cuptor de calcinare cu pat fluidizat.

Dimensiunea particulei de catalizator astfel preparată este, de preferință, stabilită într-un interval de la 5 la 200 μm . Limita inferioară a dimensiunii particulelor este mai preferabilă de 10 μm , iar limita superioară este mai preferabilă de 150 μm . Catalizatorul având o dimensiune a particulei în intervalul de mai sus este corespunzător pentru utilizarea într-un reactor cu pat fluidizat din cauza fluidității sale excelente.

Dimensiunea particulei este controlată prin reglarea condițiilor de uscare descrise mai sus. Așa cum s-a obișnuit în cele de față, dimensiunea particulei nu se referă la o dimensiune medie a particulei din toate particulele, ci doar la o dimensiune a particulei din fiecare particulă.

Catalizatorul de amoxidare preparat prin metoda descrisă mai sus nu este limitat concret atâta timp cât acesta este un catalizator complex, bazat pe oxizi, cuprinzând molibden (componentul (1)), bismut (componentul (2)), cel puțin un element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru (componentul (3)) și cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim (componentul (4)) și este de preferat, în special, un catalizator cu o compoziție reprezentată prin următoarea formulă (I):



în care Mo, Bi, Fe, Cr, K, Sb și Si reprezintă fiecare molibdenul, bismutul, fierul, cromul, potasiul, antimoniu și siliciu;

X reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru, iar nichelul și/sau cobaltul sunt de preferință conținuți drept X;

E reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim, iar lantanul și/sau ceriul sunt, de preferință, conținuți drept E;

G reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din calciu, stronțiu, bariu, cadmiu, titaniu, zirconiu, vanadiu, niobiu, tantal, tungsten, germaniu, staniu, ytriu, samariu, aluminiu, galiu și plumb;

M reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din ruteniu, rodiiu, paladiu, reniu, osmiu, iridiu, platină, argint, bor, fosfor și telur;

Z reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din litiu, sodiu, rubidiu și cesiu, iar O reprezintă oxigenul;

Literele a, b, c, d, e, f, g, h, m, n, x și y reprezintă fiecare un raport atomic. Când Mo = 10, limita inferioară a lui a este de preferință 0,1, mai preferabil 0,2, iar limita superioară este de preferință 2,5, mai preferabil 2.

Limita inferioară a lui b este de preferință 0,1, mai preferabil 0,3, iar limita superioară este de preferință 10, mai preferabil 8.

Limita inferioară a lui c este de preferință 2, mai preferabil 3, iar limita superioară este de preferință 12, mai preferabil 10.

Limita inferioară a lui d este de preferință 0,1, mai preferabil 0,2, iar limita superioară este de preferință 2,5, mai preferabil 2.

RO 122022 B1

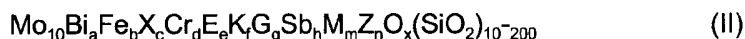
1 Limita inferioară a lui e este de preferință 0,1, mai preferabil 0,2, iar limita superioară
este de preferință 2,5, mai preferabil 2.

3 Limita inferioară a lui f este de preferință 0,01, mai preferabil 0,05, iar limita su-
perioară este de preferință 2, mai preferabil 1,5.

5 x reprezintă numărul de atomi de oxigen într-un oxid metalic produs prin legătura
componenților respectivi, de mai sus și este o valoare numerică care este decisă în mod
7 natural.

9 Limita inferioară a lui g este 0 iar limita superioară este de preferință 5, limita
inferioară a lui h este 0, iar limita superioară este de preferință 20, limita inferioară a lui m
este 0, iar limita superioară este de preferință 3, limita inferioară a lui n este 0, iar limita su-
11 perioară este de preferință 1. Limita inferioară a lui y este 0, iar limita superioară este de
preferință 200. Când catalizatorul este utilizat drept un catalizator pentru reacția în pat
13 fluidizat, y se află de preferință în intervalul de la 10 la 200, iar mai preferabil de la 20 la 150,
deoarece este posibil să se aplaneze îmbunătățirea puterii catalizatorului și îmbunătățirea
15 în randament a produsului final.

17 Când catalizatorul este utilizat drept catalizator pentru reacția în pat fluidizat, com-
poziția preferabilă a componentului catalizatorului este reprezentată prin următoarea
19 formulă (II):



21 Prin prepararea unui catalizator de amoxidare care are o compoziție reprezentată de
formula (I) sau (II), prin metoda descrisă mai sus, este posibil să se obțină un catalizator cu
23 performanțe ridicate, care atinge un randament ridicat în produsul final și care poate menține
randamentul ridicat un timp îndelungat și care este de asemenea adecvat pentru sinteza
25 acrilonitrilului din propilenă.

27 Când catalizatorul de amoxidare preparat în cele de față conține fier și antimoniu,
atunci și antimoniatul de fier poate fi utilizat drept materie de bază. Când antimoniul și fierul
sunt conținute în catalizator sub forma antimoniatului de fier, performanța catalizatorului
29 poate fi îmbunătățită continuu.

31 Antimoniatul de fier este, un compus reprezentat prin formula chimică FeSbO_4 ,
descrișă în cererea japoneză de brevet, prima ediție nr. **Hei 4-118051** și în cererea japoneză
de brevet, prima ediție nr. **Hei 10-231125** și poate fi identificat prin difracție cu raze X. Au fost
33 propușe numeroase metode pentru prepararea antimoniatului de fier. De exemplu, metoda
poate fi selectată corect din metodele descrise în cererea japoneză de brevet, prima ediție
35 nr. **Hei 4-118051** și în cererea japoneză de brevet, prima ediție nr. **Hei 10-231125**. Anti-
moniatul de fier poate conține o cantitate mică de alte elemente decât antimoniul și fierul.

37 Antimoniatul de fier este, de preferință, adăugat la catalizatorul de amoxidare după
prepararea antimoniatului de fier, prin metoda expusă în publicațiile descrise mai sus.
39 Antimoniatul de fier poate fi adăugat în oricare etapă a procesului pentru prepararea cata-
lizatorului.

41 Catalizatorul de amoxidare rezultat poate fi utilizat ca atare sau poate fi utilizat după
întărirea pe un portant.

43 Când catalizatorul de amoxidare este utilizat pentru prepararea acrilonitrilului datorită
amoxidării propilenei, acesta este, de preferință, utilizat ca un catalizator în pat fluidizat,
45 folosindu-se dioxidul de siliciu drept portant. Când dioxidul de siliciu este utilizat drept
portant, soluția de dioxid de siliciu și dioxidul de siliciu evaporat, sunt utilizate drept materii
47 de bază ale dioxidului de siliciu. Dintre acești portanți este de preferință utilizată soluția de
dioxid de siliciu din cauza proprietăților excelente de manipulare.

RO 122022 B1

Dioxidul de siliciu utilizat drept portant este de preferință utilizat într-un coeficient al elementului Si în formulele (I) și (II), adică 200 sau mai puțin, atunci când $Mo = 10$.	1
În cazul amoxidării diverșilor compuși organici, catalizatorul de amoxidare preparat prin metoda prezentei invenții este utilizat prin umplerea într-un reactor cu pat fix sau într-un reactor cu pat fluidizat.	3
În cazul în care reacția este efectuată într-o fază de vapori, condițiile de reacție preferabile sunt după cum urmează: un gaz de alimentare are compoziția materiei de bază compus organic/amoniac/aer = 1/0,1 la 3/8 la 12 (raport molar), temperatura de reacție este într-un interval de la 370 la 500°C, iar presiunea de reacție este într-un interval de la presiunea atmosferică la 500 kPa. Durata aparentă de contact se află într-un interval de la 0,1 la 20 s. Aerul este utilizat singur ca o sursă de oxigen și poate fi diluat cu vapori de apă, azot, gaz de dioxid de carbon, hidrocarburi saturate sau altele asemănătoare. Alternativ, concentrația oxigenului poate fi mărită prin adăugare de oxigen.	5
Procedeul de preparare a unui astfel de catalizator de amoxidare este un procedeu pentru prepararea unui catalizator de amoxidare care cuprinde molibden (componentul (1)), bismut (componentul (2)), cel puțin un element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru (componentul (3)) și cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim (componentul (4)), care este utilizat pentru amoxidarea unui compus organic, procedeul menționat cuprinzând: o primă etapă de preparare a unei prime soluții, care conține cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (1), cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (2) și cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (3) și nu conține materiile de bază ale componentului (4) și o a doua etapă de preparare a unei a doua soluții, prin adăugarea cel puțin a materiilor de bază ale componentului (4) la prima soluție.	7
De aceea este posibilă prepararea unui catalizator de înaltă performanță care atinge un randament ridicat în produsul final și care poate menține randamentul ridicat un timp îndelungat.	9
Prin efectuarea etapei de tratament termic, de încălzire a unei a doua soluții la o temperatură într-un interval de la 50 la 120°C, timp de 10 sau mai multe minute, structura catalizatorului sau structura precursorului catalizatorului devine mult mai stabilă și astfel, poate fi preparat un catalizator de amoxidare de înaltă performanță, cu o bună reproductibilitate într-un mod stabil.	11
Mai mult, prin ajustarea pH-ului celei de-a doua soluții într-un interval de la 1 la 6 înaintea etapei de tratament termic, randamentul produsului final este îmbunătățit când se folosește catalizatorul de amoxidare obținut în final.	13
Catalizatorul de amoxidare preparat printr-o asemenea metodă are, de preferință, o compoziție reprezentată prin formulele de mai sus (I) sau (II).	15
Catalizatorul de amoxidare obținut printr-o asemenea metodă este corespunzător pentru sinteza acrilonitrilului din propilenă.	17
Exemple	19
Prezenta invenție va fi descrisă în detaliu cu ajutorul exemplelor și a exemplelor comparative. Prezenta invenție nu este limitată la scopul exemplelor.	21
Folosindu-se catalizatorul de amoxidare preparat în următoarele exemple și exemple comparative, acrilonitrilul a fost sintetizat acrilonitrilul prin amoxidarea propilenei. Apoi, activitatea fiecărui catalizator a fost evaluată prin determinarea randamentului acrilonitrilului. Randamentul acrilonitrilului a fost măsurat după 50 h, 500 h și 1000 h care au trecut de la începutul reacției.	23

RO 122022 B1

Condițiile de reacție sunt după cum urmează.

Un catalizator a fost introdus într-un reactor cu pat fluidizat având o zonă de fluidizare a catalizatorului cu un diametru interior de 25 mm și o înălțime de 400 mm și un gaz combinat având o compoziție din propilenă/amoniac/aer/vapori de apă = 1/1,2/9,5/0,5 (raport molar), drept gaz reactant, a fost introdus în acesta la o viteză lineară a materiei de bază gazoase de 4,5 cm/s. Presiunea de reacție a fost reglată la 200 kPa.

Durata de contact și randamentul acrilonitrilului prezentate în tabelul 1 sunt definite prin ecuațiile care urmează.

Durata de contact (sec) = volumul catalizatorului în termenii densității aparente în bloc (ml)/debitul gazului de alimentare (ml/sec).

Debitul gazului de alimentare este o valoare calculată în termenii condițiilor de reacție (temperatură, presiune).

Randamentul acrilonitrilului (%) = (numărul de moli de acrilonitril produs / numărul de moli de propilenă alimentată) x 100.

Exemplul 1. Un catalizator de amoxidare cu o compoziție reprezentată prin următoarea formulă:

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,6}\text{Fe}_{1,3}\text{Ni}_{5,5}\text{Co}_{0,5}\text{Cr}_{0,7}\text{Ce}_{0,5}\text{K}_{0,2}\text{P}_{0,2}\text{O}_x(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat în modul care urmează.

Un raport atomic x al oxigenului este o valoare care este hotărâtă în mod natural de valențele celorlalte elemente. În cele ce urmează descrierea lui este omisă.

300,7 g de paramolibdat de amoniu au fost dizolvate în 1000 g de apă pură (soluția A).

Separat, 49,6 g de azotat de bismut, 272,4 g de azotat de nichel, 24,8 g de azotat de cobalt, 47,7 g de azotat de crom și 3,4 g de azotat de potasiu au fost dizolvate în 270 g de acid azotic 3,3% (soluția B).

Soluția A a fost amestecată la rândul ei cu 3,9 g de acid fosforic 85% și cu soluția B pentru prepararea unei prime soluții. După aceea, prima soluție a fost amestecată la rândul ei cu o soluție preparată prin dizolvarea a 37,0 g de azotat de ceriu în 100 g de apă pură (soluția C) și cu 2046,5 g de soluție de dioxid de siliciu 20% cu o soluție preparată prin dizolvarea a 89,5 g de azotat feric și a 20 g de acid citric în 270 g de apă pură (soluția D) pentru prepararea unei a doua soluții.

La cea de-a doua soluție rezultată, asemănătoare cu o suspensie, s-a adăugat o soluție apoasă de amoniac 15% pentru a se ajusta astfel pH-ul la 2,0 urmând apoi un tratament termic la 99°C, timp de 1,5 h.

Suspensia rezultată a fost uscată prin pulverizare folosindu-se un uscător cu pulverizare tip disc rotativ în condițiile unei temperaturi de intrare de 330°C și a unei temperaturi de ieșire de 160°C. Particulele uscate, rezultate au fost tratate termic într-o atmosferă cu aer la 250°C, timp de 2 h, apoi la 400°C, timp de 2 h și în final au fost calcinate 3 h într-un cuptor de calcinare cu pat fluidizat la 650°C.

Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.

Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.

Exemplul 2. În același mod ca în exemplul 1, un catalizator cu o compoziție reprezentată prin formula:

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_{1,5}\text{Ni}_{4,0}\text{Co}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Cr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,3}\text{K}_{0,15}\text{V}_{0,05}(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat cu excepțiile care urmează.

RO 122022 B1

Acidul fosforic 85% nu a fost utilizat, azotatul de magneziu ca materie de bază cu magneziu a fost amestecat cu soluția B, azotatul de lantan ca materie de bază cu lantan a fost amestecat cu soluția C, iar metavanadatul de amoniu ca materie de bază cu vanadiu a fost amestecat cu soluția A.	1
pH-ul a fost ajustat la 2,2 și temperatura finală de calcinare a fost reglată la 640°C.	5
Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.	
Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de-a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.	7
Exemplul 3. În același mod ca în exemplul 1, un catalizator cu o compoziție reprezentată prin formula:	11
$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,8}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{3,0}\text{Mg}_{2,0}\text{Zn}_{0,5}\text{Cr}_{0,8}\text{Ce}_{0,3}\text{Pr}_{0,1}\text{K}_{0,25}\text{W}_{0,1}(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat cu excepțiile care urmează.	13
Azotatul de cobalt și acidul fosforic 85% nu au fost utilizați, azotatul de magneziu ca materie de bază cu magneziu și azotatul de zinc ca materie de bază cu zinc au fost amestecați cu soluția B, azotatul de praseodim ca materie de bază cu praseodim a fost amestecat cu soluția C, iar paratungstatul de amoniu ca materie de bază cu tungsten a fost amestecat cu soluția A.	15
Temperatura finală de calcinare a fost reglată la 640°C. Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.	17
Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.	19
Exemplul 4. În același mod ca în exemplul 1, un catalizator cu o compoziție reprezentată prin formula:	21
$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Co}_{4,0}\text{Cr}_{1,0}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,2}\text{K}_{0,1}\text{Rb}_{0,1}(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat, cu excepțiile care urmează.	23
Acidul fosforic 85% nu a fost utilizat, azotatul de lantan ca materie de bază cu lantan a fost amestecat cu soluția C, iar azotatul de rubidiu ca materie de bază cu rubidiu a fost amestecat cu soluția B.	25
pH-ul a fost ajustat la 1,8 și temperatura finală de calcinare a fost reglată la 630°C.	27
Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.	29
Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.	31
Exemplul 5. În același mod ca în exemplul 1, un catalizator cu o compoziție reprezentată prin formula:	33
$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,3}\text{Fe}_{1,0}\text{Ni}_{3,0}\text{Co}_{3,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Cr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{K}_{0,15}\text{Sm}_{0,1}\text{Te}_{0,2}\text{Cs}_{0,1}(\text{SiO}_2)_{40}$, a fost preparat cu excepțiile care urmează.	35
Acidul fosforic 85% nu a fost utilizat, azotatul de magneziu ca materie de bază cu magneziu, azotatul de samariu ca materie de bază cu samariu și azotatul de cesiu ca materie de bază cu cesiu au fost amestecați cu soluția B, azotatul de lantan ca materie de bază cu lantan a fost adăugat la soluția C, iar acidul teluric, ca materie de bază cu telur, a fost amestecat cu soluția A.	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 122022 B1

Temperatura finală de calcinare a fost reglată la 640°C.

Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.

Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.

Exemplul 6. În același mod ca în exemplul 1, un catalizator cu o compoziție reprezentată prin formula:

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{1,1}\text{Ni}_{6,0}\text{Cr}_{0,06}\text{Ce}_{0,5}\text{K}_{0,2}\text{P}_{0,2}(\text{SiO}_2)_{60}$ a fost preparat cu excepția care urmează. Azotatul de cobalt nu a fost utilizat.

Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.

Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.

Exemplul 7. În același mod ca în exemplul 1, un catalizator cu o compoziție reprezentată prin formula:

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,6}\text{Fe}_{1,1}\text{Ni}_{5,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ce}_{0,4}\text{K}_{0,2}(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat cu excepțiile care urmează.

Acidul fosforic 85% nu a fost utilizat, iar azotatul de mangan ca materie de bază conținând mangan, a fost amestecat cu soluția B.

pH-ul a fost ajustat la 1,8 și temperatura finală de calcinare a fost reglată la 630°C.

Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.

Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.

Exemplul 8. Un catalizator de amoxidare cu o compoziție reprezentată prin următoarea formulă:

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{4,3}\text{Ni}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Nd}_{0,2}\text{K}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{Sb}_{3,5}\text{P}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Rb}_{0,1}(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat în modul care urmează.

În 1000 g de apă pură au fost dizolvate 257,5 g de paramolibdat de amoniu (soluția A).

Separat, 28,3 g de azotat de bismut, 233,2 g de azotat de nichel, 20,9 g de azotat de mangan, 7,1 g de azotat de cupru, 35,0 g de azotat de crom, 1,5 g de azotat de potasiu, 3,9 g de oxiazotat de zirconiu și 2,2 g de azotat de rubidiu au fost dizolvate în 270 g de acid azotic 3,3% (soluția B).

Soluția A a fost amestecată la rândul ei cu 3,4 g de acid fosforic 85%, 1,8 g de acid boric și soluție B pentru prepararea unei prime soluții. După aceea, prima soluție a fost amestecată la rândul ei cu o soluție preparată prin dizolvarea a 25,3 g de azotat de ceriu și 12,8 g de azotat de neodim în 100 g de apă pură (soluția C) și cu 1752,2 g de soluție de dioxid de siliciu 20% și o soluție preparată prin dizolvarea a 64,8 g de azotat feric și 20 g de acid citric în 270 g de apă pură (soluția D) pentru prepararea unei a doua soluții.

La cea de-a doua soluție rezultată, asemănătoare cu o suspensie, s-a adăugat o soluție apoasă de amoniac 15% pentru a se ajusta astfel pH-ul la 2,0 urmând apoi un tratament termic la 99°C, timp de 1,5 h.

Suspensia rezultată a fost uscată prin pulverizare, folosindu-se un aparat uscător cu pulverizare tip disc rotativ, în condițiile unei temperaturi de intrare de 330°C și a unei temperaturi de ieșire de 160°C. Particulele uscate, rezultate au fost tratate termic într-o

RO 122022 B1

atmosfera cu aer la 250°C, timp de 2 h, apoi la 400°C, timp de 2 h și în final au fost calcinate 3 h într-un cuptor de calcinare cu pat fluidizat la 650°C .	1
Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.	3
Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.	5
Suspensia de antimoniatul de fier utilizată în cele de față a fost preparată în modul care urmează.	7
1815 g de acid azotic (65% greutate) a fost amestecate cu 1006 g de apă pură, iar 218,0 g dintr-un pulbere electrolitică de fier au fost adăugate încet la soluție. După ce pulberea de fier s-a dizolvat complet, soluția a fost amestecată cu 625,7 g dintr-o pulbere de trioxid de amoniu și s-a adăugat, sub formă de picături, apă amoniacală 15% în timpul agitării pentru a se ajusta astfel pH-ul la 1,8. Suspensia rezultată a fost încălzită 3 h la 98°C pe parcursul agitării. Suspensia a fost uscată prin pulverizare folosindu-se un uscător în condițiile unei temperaturi de intrare de 330°C și ale unei temperaturi de ieșire de 160°C, și a fost calcinată într-o atmosferă cu aer la 250°C, timp de 2 h, apoi la 400°C, timp de 2 h. Mai mult, particulele uscate au fost calcinate într-un curent de gaz de azot la 850°C, timp de 3 h. După calcinare, produsul a fost măcinat și apoi amestecat cu apă pură pentru a se obține o suspensie de antimoniat de fier 40%.	9
În următoarele exemple, a fost utilizată suspensia de antimoniat de fier, astfel preparată.	11
Exemplul 9. Un catalizator cu o compoziție reprezentată prin următoarea formulă: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{1,3}\text{Ni}_{4,0}\text{Co}_{2,0}\text{Cr}_{0,8}\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,1}\text{K}_{0,2}(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat în modul care urmează.	13
În 1000 g de apă pură au fost dizolvate 301,5 g de paramolibdat de amoniu (soluția A).	15
Separat, 41,4 g de azotat de bismut, 198,7 g de azotat de nichel, 99,4 g de azotat de cobalt, 54,7 g de azotat de crom și 3,5 g de azotat de potasiu au fost dizolvate în 270 g de acid azotic 3,3% (soluția B).	17
Soluția A a fost amestecată cu soluția B pentru prepararea unei prime soluții. După aceea, prima soluție a fost amestecată cu o soluție preparată prin dizolvarea a 37,1 g de azotat de ceriu și 7,4 g de azotat de lantan în 100 g de apă pură (soluția C) și 2052,2 g de soluție de dioxid de siliciu 20% pentru prepararea unei a doua soluții.	19
La cea de a doua soluție rezultată, asemănătoare cu o suspensie, s-a adăugat o soluție apoasă de amoniac 15% pentru a se ajusta astfel pH-ul la 5,0 urmând apoi un tratament termic la 99°C, timp de 1,5 h. Separat a fost preparată o soluție prin dizolvarea a 89,7 g de azotat feric și a 20 g de acid citric în 270 g de apă pură (soluția D) și apoi a fost amestecată cu cea de-a doua soluție, asemănătoare cu o suspensie, după expunerea la un tratament de încălzire.	21
Suspensia rezultată a fost uscată prin pulverizare folosindu-se un uscător cu pulverizare tip disc rotativ în condițiile unei temperaturi de intrare de 330°C și a unei temperaturi de ieșire de 160°C. Particulele uscate, rezultate au fost tratate termic într-o atmosferă cu aer la 250°C, timp de 2 h, apoi la 400°C, timp de 2 h și în final au fost calcinate 3 h într-un cuptor de calcinare cu pat fluidizat la 650°C .	23
Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.	25
Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de-a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.	27

Exemplul 10. În același mod ca în exemplul 9, un catalizator cu o compoziție reprezentată prin formula:

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,6}\text{Fe}_{1,3}\text{Ni}_{2,0}\text{Co}_{3,5}\text{Cr}_{0,7}\text{Ce}_{0,6}\text{K}_{0,25}\text{P}_{0,2}(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat cu excepția care urmează.

Azotatul de lantan nu a fost utilizat, iar acidul fosforic 85%, ca materie de bază cu fosfor, a fost amestecat cu soluția A înaintea amestecării cu soluția B. pH-ul a fost ajustat la 4,5 iar temperatura finală de calcinare a fost reglată la 630°C.

Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.

Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.

Exemplul 11. Un catalizator cu o compoziție reprezentată prin următoarea formulă:

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{4,9}\text{Ni}_{3,0}\text{Co}_{2,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Cr}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{Sb}_{4,2}\text{P}_{0,3}(\text{SiO}_2)_{40}$ a fost preparat în modul care urmează.

În 1000 g de apă pură au fost dizolvate 253,5 g de paramolibdat de amoniu (soluția A).

Separat, 34,9 g de azotat de bismut, 125,3 g de azotat de nichel, 83,6 g de azotat de cobalt, 36,8 g de azotat de magneziu, 34,5 g de azotat de crom și 3,5 g de azotat de potasiu au fost dizolvate în 270 g de acid azotic 3,3% (soluția B).

Soluția A a fost amestecată la rândul ei cu 5,0 g de acid fosforic 85% și cu soluția B pentru prepararea unei prime soluții. După aceea, prima soluție a fost amestecată la rândul ei cu o soluție preparată prin dizolvarea a 24,9 g de azotat de ceriu și a 6,2 g de azotat de lantan în 100 g de apă pură (soluția C) și 1725,3 g dintr-o soluție de dioxid de siliciu 20% pentru prepararea unei a doua soluții. La cea de-a doua soluție, asemănătoare cu o suspensie, a fost adăugată o soluție apoasă de amoniac 15% pentru a se ajusta astfel pH-ul la 5,2 urmând apoi un tratament de încălzire la 99°C, timp de 1,5 h. Separat a fost preparată o soluție prin dizolvarea a 63,8 g de azotat feric și a 20 g de acid citric în 270 g de apă pură (soluția D) și apoi a fost amestecată cu cea de-a doua soluție, asemănătoare cu o suspensie, după expunerea la un tratament de încălzire.

Mai mult, soluția a fost amestecată cu 340,7 g dintr-o suspensie de antimoniat de fier 40% preparată în același mod ca în exemplul 7.

Suspensia rezultată a fost uscată prin pulverizare, folosindu-se un uscător cu pulverizare tip disc rotativ în condițiile unei temperaturi de intrare de 330°C și a unei temperaturi de ieșire de 160°C. Particulele uscate, rezultate au fost tratate termic într-o atmosferă cu aer la 250°C, timp de 2 h, apoi la 400°C, timp de 2 h și, în final, au fost calcinate 3 h într-un cuptor de calcinare cu pat fluidizat la 650°C.

Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.

Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului, sunt prezentate în tabelul 2.

Exemplul comparativ 1. Un catalizator cu aceeași compoziție ca în exemplul 1 a fost preparat în același mod ca în exemplul 1, cu excepția care urmează. Azotatul de ceriu a fost amestecat cu soluția B.

Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.

Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului, sunt prezentate în tabelul 2.

RO 122022 B1

Exemplul comparativ 2. Un catalizator cu aceeași compoziție ca în exemplul 3, a fost preparat în același mod ca în exemplul 3, cu excepția care urmează. Azotatul de ceriu și azotatul de praseodim au fost amestecați cu soluția B.	1
Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.	3
Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.	5
	7
Exemplul comparativ 3. Un catalizator cu aceeași compoziție ca în exemplul 4 a fost preparat în același mod ca în exemplul 4, cu excepția care urmează. Azotatul de ceriu și azotatul de lantan au fost amestecați cu soluția B.	9
Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.	11
Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului, sunt prezentate în tabelul 2.	13
	15
Exemplul comparativ 4. Un catalizator cu aceeași compoziție ca în exemplul 9 a fost preparat în același mod ca în exemplul 9, cu excepția care urmează. Azotatul de ceriu și azotatul de lantan au fost amestecați cu soluția B.	17
Compoziția catalizatorului este prezentată în tabelul 1.	19
Soluția conținând materiile de bază ale componentului (4) (element reprezentat de E în formulele (I) și (II)), pH-ul celei de a doua soluții, condițiile etapei de tratament termic, condițiile calcinării finale, condițiile de reacție și randamentul acrilonitrilului sunt prezentate în tabelul 2.	21
	23
Folosindu-se catalizatorii de amoxidare obținuți în exemplele și exemplele comparative de mai sus, reacția de amoxidare a propilenei a fost efectuată conform condițiilor de amoxidare de mai sus, iar catalizatorii au fost evaluați. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.	25
	27

RO 122022 B1

Tabelul 1

Compoziția catalizatorului (raport atomic)															
	Mo	Bi	Fe	X			Cr	E		K	G	Sb	M	Z	SiO ₂
				Ni	Co				Ce				P		
Exemple 1	10	0,6	1,3	5,5	0,5		0,7	0,5		0,2			0,2		40
2	10	1,0	1,5	Ni 4,0	Co 1,0	Mg 1,0	0,4	Ce 0,4	La 0,3	0,15	V 0,05				40
3	10	0,8	0,9	Ni 3,0	Mg 2,0	Zn 0,5	0,8	Ce 0,3	Pr 0,1	0,25	W 0,1				50
4	10	0,5	1,0	Ni 2,0	Co 4,0		1,0	Ce 0,4	La 0,2	0,1				Rb 0,1	40
5	10	0,3	1,0	Ni 3,0	Co 3,0	Mg 1,0	0,5	Ce 0,4	La 0,4	0,15	Sm 0,1		Te 0,2	Cs 0,1	40
6	10	0,5	1,1	Ni 6,0			0,6	Ce 0,5		0,2			P 0,2		60
7	10	0,6	1,1	Ni 5,5	Co 0,5	Mn 0,2	0,8	Ce 0,4		0,2					40
8	10	0,4	4,3	Ni 5,5	Mn 0,5	Cu 0,2	0,6	Ce 0,4	Nd 0,2	0,1	Zr 0,1	3,5	P 0,2	B 0,2	40
9	10	0,5	1,3	Ni 4,0	Co 2,0		0,8	Ce 0,5	La 0,1	0,2					40

RO 122022 B1

1

Tabelul 1(continuare)

Compoziția catalizatorului (raport atomic)															
	Mo	Bi	Fe	X			Cr	E		K	G	Sb	M	Z	SiO ₂
10	10	0,6	1,3	Ni 2,0	Co 3,5		0,7	Ce 0,6		0,25			P 0,2		40
11	10	0,5	4,9	Ni 3,0	Co 2,0	Mg 1,0	0,6	Ce 0,4	La 0,1	0,2		4,2	P 0,3		40
Exemple comparative 1	10	0,6	1,3	Ni 5,5	Co 0,5		0,7	Ce 0,5		0,2			P 0,2		40
2	10	0,8	0,9	Ni 3,0	Mg 2,0	Zn 0,5	0,8	Ce 0,3	Pr 0,1	0,25	W 0,1				50
3	10	0,5	1,0	Ni 2,0	Co 4,0		1,0	Ce 0,4	La 0,2	0,1				Rb 0,1	40
4	10	0,5	1,3	Ni 4,0	Co 2,0		0,8	Ce 0,5	La 0,1	0,2					40

11

13

15

17

RO 122022 B1

Tabelul 2

	Metoda de amestecare component E	pH	Tratament termic		Condiții de calcinare		Condiții de reacție		Randamentul acrilonitrilului		
			Tempe- ratura [C]	Durata [h]	Tempe- ratura [C]	Durata [h]	Tempe- ratura [C]	Durata de contact [sec]	După 50 h	După 500 h	După 1000 h
Exemple 1	Soluția C	2,0	99	1,5	650	3	440	3,0	82,9	82,5	81,7
2	Soluția C	2,2	99	1,5	640	3	440	2,7	82,3	82,0	81,2
3	Soluția C	2,0	99	1,5	640	3	440	3,2	83,1	82,4	81,2
4	Soluția C	1,8	99	1,5	630	3	440	3,0	82,5	81,9	81,2
5	Soluția C	2,0	99	1,5	640	3	440	3,0	82,6	81,8	81,1
6	Soluția C	2,0	99	1,5	650	3	440	2,8	83,0	82,4	81,6
7	Soluția C	2,2	99	1,5	640	3	440	2,6	82,7	82,1	81,0
8	Soluția C	2,0	99	1,5	650	3	440	3,2	82,1	81,5	80,9
9	Soluția C	5,0	99	1,5	660	3	440	3,0	82,8	82,3	81
10	Soluția C	4,5	99	1,5	630	3	440	2,7	82,4	81,7	80,9
11	Soluția C	5,2	99	1,5	650	3	440	3,2	82,5	81,9	81,1

RO 122022 B1

Tabelul 2 (continuare)

	Metoda de amestecare component E	pH	Tratament termic		Condiții de calcinare		Condiții de reacție		Randamentul acrilonitrilului			
			Tempe- ratura [C]	Durata [h]	Tempe- ratura [C]	Durata [h]	Tempe- ratura [C]	Durata de contact [sec]	După 50 h	După 500 h	După 1000 h	
Exemple comparative 1	Soluția B	2,0	99	1,5	650	3	440	3,0	83,0	81,9	80,8	1
2	Soluția B	2,0	99	1,5	640	3	440	3,2	82,9	81,5	80,3	11
3	Soluția B	2,0	99	1,5	630	3	440	3,0	82,3	80,8	79,7	7
4	Soluția B	5,0	99	1,5	660	3	440	3,0	82,6	81,3	80,1	13

După cum este vizibil din tabelul 2, atunci când se folosesc catalizatori obținuți prin metoda exemplilor, nu numai acrilonitrilul a fost preparat cu un randament ridicat după ce au trecut 50 de h de la începutul reacției, dar și randamentul a fost menținut după ce au trecut 1000 de h de la începutul reacției. Catalizatorii obținuți în exemplele comparative au prezentat o scădere drastică în timp a randamentului acrilonitrilului.

Așa cum s-a descris mai sus, conform metodei prezentei invenții pentru prepararea unui catalizator de amoxidare a fost posibilă prepararea unui catalizator de înaltă performanță care realizează un randament ridicat al produsului final și poate menține randamentul ridicat un timp îndelungat.

Catalizatorul de amoxidare obținut prin metoda prezentei invenții este în special corespunzător pentru sinteza acrilonitrilului din propilenă.

Revendicări

1. Procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru amoxidarea unui compus organic, cuprinzând molibden (componentul (1)), bismut (componentul (2)), cel puțin un element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru (componentul (3)) și cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim (componentul (4)), **caracterizat prin aceea că**, constă în:

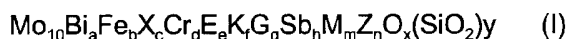
a) o primă etapă de preparare a unei prime soluții care conține cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (1), cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (2) și cel puțin o parte din materiile de bază ale componentului (3) și nu conține materiile de bază ale componentului (4), și

b) o a doua etapă de preparare a unei a doua soluții, prin adăugarea cel puțin a materiilor de bază ale componentului (4) la prima soluție.

2. Procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru amoxidarea unui compus organic conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde în plus o etapă de tratament termic de încălzire a celei de a doua soluții la o temperatură cuprinsă într-un interval de la 50 la 120°C, timp de 10 ...600 min.

3. Procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru amoxidarea unui compus organic conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** etapa de tratament termic este efectuată după ajustarea pH-ului celei de a doua soluții într-un interval de la 1 la 6.

4. Procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru amoxidarea unui compus organic, conform oricăreia din revendicările de la 1 la 3, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul de amoxidare are o compoziție reprezentată prin următoarea formulă (I):



în care Mo, Bi, Fe, Cr, K, Sb și Si reprezintă fiecare molibdenul, bismutul, fierul, cromul, potasiul, antimoniul și siliciul, X reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din nichel, cobalt, zinc, magneziu, mangan și cupru; E reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din lantan, ceriu, praseodim și neodim; G reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din calciu, stronțiu, bariu, cadmiu, titaniu, zirconiu, vanadiu, niobiu, tantal, tungsten, germaniu, staniu, ytriu, samariu, aluminiu, galiu și plumb; M reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din ruteniu, rodiiu, paladiu, reniu, osmiu, iridiu, platină, argint, bor, fosfor și telur; Z reprezintă cel puțin un element selectat din grupul constând din litiu, sodiu, rubidiu și cesiu; O reprezintă oxigenul; literele a, b, c, d, e, f, g, h, m, n, x și y reprezintă fiecare un raport atomic; când Mo = 10, a = 0,1

RO 122022 B1

până la 2,5; b = 0,1 până la 10; c = 2 până la 12; d = 0,1 până la 2,5; e = 0,1 până la 2,5; f = 0,01 până la 2; g = 0 până la 5; h = 0 până la 20; m = 0 până la 3 și n = 0 până la 1; x reprezintă numărul de atomi de oxigen într-un oxid metalic produs prin legătura componentelor respectivi, de mai sus; iar y = 0 până la 200. 1
3

5. Procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru amoxidarea unui compus organic, conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul de amoxidare este un catalizator pentru reacție în pat fluidizat, iar compoziția acestuia este reprezentată prin următoarea formulă (II): 5
7



6. Procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru amoxidarea unui compus organic, conform oricăreia din revendicările de la 1 la 5, **caracterizat prin aceea că**, compusul organic este propilena. 9
11
13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci