



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-0775**

(22) Data de depozit: **09.06.92**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.96 BOPI nr. 7/96

(45) Data eliberării și 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 3642930, 3911089

(71) Solicitant: **The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio, US**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Cristos Paparizos, Wilfrid Garside Shaw, US**

Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., București, RO**

(54) **Catalizator pentru amoxidarea olefinelor și procedeu pentru utilizarea acestuia**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un catalizator pentru amoxidarea olefinelor, care este constituit dintr-un amestec complex de oxizi metalici de Mo, Bi, Co, Ni, Cr, P și/sau Sb și unul sau mai multe metale alcaline, în anumite proporții, eventual, depuși pe un material de suport. De asemenea, invenția se referă la un procedeu de utilizare a

catalizatorului la conversia propenei, izobutenei sau amestecurilor acestora, la nitrilii corespunzători în anumite condiții de temperatură.

Revendicări: 3

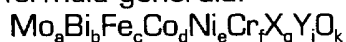
RO 111162 B1



Invenția se referă la un catalizator pentru amoxidarea olefinelor și la un procedeu pentru utilizarea acestuia, în special la amoxidarea propenei și izobutenei la acrilonitril și, respectiv, meta-

crilonitril.
Este cunoscut un catalizator utilizat la producerea acrilonitrilului, pe bază de bismut-molibden-fier în pat fluidizat (**US 3642930**). În brevetul **US 3911089** este descris un procedeu pentru producerea acrilonitrilului, utilizând un catalizator alcătuit din oxizi de molibden și bismut și, la alegere, oxizi de crom, mangan, cobalt, nichel, zinc, cadmiu, staniu, wolfram, plumb sau amestecuri ale acestora și, la alegere, taliiu, un element din grupa I sau a II-a A și în mod facultativ fosfor, arseniu, stibiu sau amestecuri ale acestora.

Catalizatorul, conform invenției, lărgeste gama catalizatorilor de amoxidare cunoscuți, prin aceea că, este constituit dintr-un amestec complex de oxizi metalici de molibden, bismut, fier, cobalt, nichel, crom, fosfor și/sau stibiu și unul sau mai multe metale alcaline având formula generală:



în care $X = \text{P}$ și/sau Sb ,

Y este un metal alcalin sau un amestec de metale alcaline, a, b, c, d, e, f, g, i și k sunt coeficienți numerici și sunt egali cu:

$a=12\ldots 14$; $b=1\ldots 5$; $c=0,5\ldots 5$; d și $e=0,1\ldots 6$; $f=0,1\ldots 4$; $g=0,1\ldots 4$; $i=0,1\ldots 2$;

K are o valoare determinată de valențele celorlalte elemente, complexul de oxizi metalici putând fi eventual depus pe un material de suport.

Procedeul de utilizare a catalizatorului conform invenției constă în reacția unei olefine, de preferință propenă sau izobutenă sau amestecul acestora cu oxigen și amoniac la un raport molar oxigen: olefină de 0,2: (1-3), de preferință 1,5-2,5 la temperatura de 300...600°C, de preferință 400...480°C, timp de 0,1...50 secunde, de preferință 1...15 secunde, în prezența catalizatorului mai sus enunțat.

Invenția prezintă o serie de avantaje și anume:

Catalizatorul folosit în procedeul din această invenție are o înaltă activitate la producerea nitrililor nesaturați, la o temperatură de reacție ușor mai scăzută decât cea folosită normal pentru acest tip de procedeu, și continuă să opereze cu eficiență la temperaturi scăzute și după îmbătrânire. În afară de activitatea înaltă în producerea de nitril, catalizatorul are un număr de alte avantaje importante care contribuie în mare măsură la desfășurarea eficientă și economică a procedurii. Catalizatorul are o excelentă stabilitate redox în condițiile de reacție ale procedurii. Acest lucru permite utilizarea unor raporturi aer-olefină scăzute și viteze spațiale orare mari. Catalizatorul prezintă o utilizare eficientă a amoniacului, reducând astfel mult cantitatea de amoniac nereacționat care apare în efluentul reactorului și micșorând astfel cantitatea de acid sulfuric necesară pentru a neutraliza amoniacul din reziduu. Acest lucru duce la îmbunătățirea (1) a operației din secțiunea de recuperare a procedurii și (2) controlului poluării. Utilizarea unor temperaturi de lucru mai scăzute favorizează viața mai lungă a catalizatorului și minimizează problemele legate de reziduuri, cum ar fi arderea finală. În ciuda temperaturilor de reacție mai scăzute se obțin conversii într-un singur ciclu la nitril de 80% și peste. Un avantaj suplimentar important asociat cu catalizatorul din această invenție este prețul de cost scăzut al componentelor catalitice esențiale și ușurința preparării catalizatorului.

Reactanții folosiți la producerea nitrililor nesaturați din această invenție sunt oxigen, amoniac și o olefină având trei atomi de carbon într-o catenă lineară cum ar fi propena sau izobutena sau amestecuri ale acestora.

Olefinele pot fi în amestec cu hidrocarburi parafinice, ca de exemplu cu etan, propan, butan și pentan. Astfel,

materia primă poate fi constituită dintr-un amestec de propenă - propan. Acest lucru face posibilă utilizarea unor curente obișnuite de la rafinare fără separare specială, dași eficacitatea conversiei

fi diminuată. De aceea, în amestecul de reacție pot fi prezenți diluanți cum ar fi azot și oxizi de carbon, fără efect dăunător.

Într-o formă de realizare preferată, procedeul constă în contactarea unui amestec conținând propenă sau izobutenă, amoniac și oxigen cu catalizator, la o temperatură ridicată și la presiune atmosferică sau apropiată de cea atmosferică, pentru a produce acrilonitril sau metacrilonitril. De preferință, contactarea propenei cu amoniac și oxigen cu catalizatorul se realizează în pat fluidizat la o temperatură ridicată.

Se poate folosi orice sursă de oxigen. Din rațiuni economice, se preferă aerul ca sursă de oxigen. Din punct de vedere pur tehnic, oxigen molecular relativ pur dă rezultate echivalente. Raportul molar al oxigenului față de olefină în vasul de reacție este cuprins între 0,2:1 până la 3,0, de preferință 1,5 la 2,5.

Raportul molar al amoniacului față de olefină în vasul de reacție variază între 0,5:1 până la 5:1, de preferință 0,9:1 până la 1,3:1. Nu există nici o limită superioară reală pentru raportul amoniac - olefină, dar, în general, nu se depășește un raport de 1,3:1. La raporturi amoniac - olefină apreciabil mai scăzute decât raportul stoichiometric de 1:1 se formează diferite cantități de derivați oxigenați ai olefinei. Deasupra limitei superioare a acestui domeniu se produc numai cantități nesemnificative de aldehide și acizi, iar la raporturi amoniac - olefină sub limita inferioară a acestui domeniu se produc doar cantități reduse de nitrili. În interiorul domeniului menționat pentru raportul amoniac - olefină, se obține o maximă utilizare a amoniacului, și acest lucru este dorit în mod deosebit. În general este posibil să se recicleze olefina nereacționată sau amoniacul neconvertit.

În unele cazuri, prezența apei în amestecul alimentat la vasul de reacție îmbunătățește selectivitatea reacției și randamentul în nitril. Totuși, adăugarea de apă la fluxul de alimentare nu este esențial întrucât apa se formează în cursul reacției.

În general, când se adaugă apă raportul molar apă:olefină este de peste circa 0,25:1. În mod particular, sunt preferate raporturi de ordinul a 1:1 până la 4:1, dar se pot folosi și raporturi, mai mari, adică până la circa 10:1.

Reacția este condusă la o temperatură cuprinsă în domeniul de 300°C până la 600°C, în mod special fiind preferat domeniul cuprins între 400 și 480°C.

Reacția poate fi efectuată la orice presiune, dar este preferabil să fie efectuată la o presiune aproape de presiunea atmosferică sau peste presiunea atmosferică (2 la 5 atmosfere).

Timpul de contact aparent nu este critic; se pot folosi timpi de contact în domeniul de 0,1 la aproximativ 50 secunde. Timpul de contact optim variază în funcție de olefina care este introdusă în reacție, dar în general este preferat un timp de contact de 1 la 15 secunde.

În general, la executarea acestui procedeu se poate folosi orice aparat de tipul adecvat efectuării reacțiilor de oxidare/amoxidare în fază de vapori. Procedeul poate fi condus fie continuu, fie intermitent. Patul de catalizator poate fi un pat fixat sau se poate folosi, de preferință, un pat "fluidizat" de catalizator. La punerea în practică a procedurii din invenție se poate utiliza orice reactor convențional de amoxidare fluidă. De exemplu, reactorul descris în brevetul **US 3230246**, citat în cele ce urmează ca referință, este adecvat pentru punerea în practică a prezentei invenții. În plus, se pot utiliza reactoare convenționale cu conductă de transfer.

Reactorul poate fi adus la temperatura de reacție înainte sau după introducerea amestecului de reacție. Totuși, într-o operație la scară largă este de preferat ca procedeul să fie executat în manieră continuă, și într-un astfel de sistem se preconizează recircularea olefinei nereacționate. Se preconizează de asemenea regenerarea sau reactivarea periodică a catalizatorului, și acest lucru poate fi realizat, de exemplu, prin contactarea catalizatorului cu aer la o temperatură ridicată.

Produșii de reacție pot fi recu-

perați prin orice metode cunoscute. O astfel de metodă implică spălarea gazelor reziduale din reactor cu apă rece sau cu un solvent adecvat pentru a îndepărta produșii de reacție. Dacă se dorește, se poate utiliza apă acidulată pentru a absorbi produșii de reacție și a neutraliza amoniacul netransformat.

Recuperarea finală a produșilor poate fi realizată prin mijloace convenționale. Eficiența operației de spălare poate fi îmbunătățită, când se folosește apa ca agent de spălare, prin adăugarea unui agent de umectare adecvat în apă. Atunci când în procedeu se folosește oxigen molecular drept agent oxidant, amestecul de produse rezultate după îndepărtarea nitrililor poate fi tratat pentru a îndepărta bioxidul de carbon. Restul amestecului conținând olefina nereacționată și oxigen este recirculat la reactor. În cazul în care drept agent de oxidare se folosește aer în loc de oxigen molecular, produsul rezidual, după separarea nitrilor și a altor produși carbonilici, poate fi spălat cu un solvent nepolar, de exemplu, cu o fracțiune de hidrocarbură, pentru a recupera olefina nereacționată, și în acest caz gazele reziduale pot fi îndepărtate. Se preconizează de asemenea adăugarea unui inhibitor adecvat pentru a preveni polimerizarea produselor nesaturate în timpul etapei de recuperare.

Amoxidarea este condusă în prezența unui catalizator conținând oxizi de molibden, bismut, fier, cobalt, nichel și crom, și fie fosfor, fie stibiu sau amestecuri ale acestora și un metal alcalin sau un amestec de metale alcaline, și la alegere un element selectat din următoarele grupe - metal alcalino-pământos, lantanidă niobiu, taliu, arseniu, magneziu, zinc, cadmiu, vanadiu, bor, calciu, staniu, germaniu, mangan, wolfram, telur sau amestecuri ale acestora. Catalizatorul, conform invenției, funcționează cu eficacitate pentru oxidarea în pat fluidizat a propenei la acroleină.

Catalizatorul util în procedeul din prezenta invenție este un amestec compus sau complex de oxizi de molibden, bismut, fier, cobalt, nichel, crom, și fie fosfor, fie stibiu sau ames-

tecure ale acestora și un metal alcalin sau un amestec de metale alcaline și la alegere un element selectat dintre un metal alcalino-pământos sau o lantanidă, niobiu, taliu, arseniu, magneziu, zinc, cadmiu, vanadiu, bor, calciu, staniu, germaniu, mangan, wolfram, telur sau amestecuri ale acestora. Compoziția este caracterizată prin următoarea formulă empirică:



în care X este unul sau mai multe elemente selectate din grupa cuprinzând fosfor sau mai multe elemente selectate din grupa cuprinzând fosfor sau stibiu sau un amestec al acestora, și Y este un metal alcalin sau amestec al acestor a, b, c, d, e, f, g, i și k sunt coeficienți numerici și sunt egali cu (a) este un număr de la 10 la 15, (b) este un număr de la 1 la 5, (c) este un număr de la 0,5 la 5, (d) și (e) sunt numere de la 0,1 la 6, (f) este un număr de la 0,1 la 4, (g) este un număr de la 0,1 la 4, (i) este un număr de la 0,1 la 2 și (k) este un număr determinat de valențele celorlalte elemente prezente. De preferință (g) este un număr cuprins între 0,75 la 3. Atunci când Y este un metal alcalin altul decât sodiu, (i) este un număr de la 0,1 la 1,5.

Catalizatorul are o suprafață de până la 100 m²/g, de preferință este aproximativ 20 m²/g la aproximativ 50 m²/g.

Catalizatorul, conform acestei invenții, poate fi preparat prin oricare dintre numeroasele metode cunoscute specialiștilor din domeniu. De exemplu, catalizatorul poate fi preparat prin coprecipitare, poate fi apoi uscat și măcinat până la dimensiunea adecvată. Într-o alternativă, materialul coprecipitat poate fi suspendat și uscat prin pulverizare conform tehnicilor convenționale. Catalizatorul poate fi extrudat sub formă de pelete sau format ca sfere în ulei așa cum se cunoaște în tehnică. Într-o alternativă, componentele catalizatorului pot fi amestecate cu suportul sub formă de suspensie, urmată de uscare, sau pot fi impregnate pe silice sau alte suporturi.

Un catalizator rezistent în mod deosebit la uzură poate fi preparat prin adăugarea materialului suport la cata

lizador în două etape, mai întâi prin prepararea și tratarea la cald a unui amestec de componente active de catalizator și de la 0 la 60% în greutate din totalul de material suport, urmată de adăugarea restului de material suport la forma pulverulentă a catalizatorului tratat termic.

Metalul alcalin poate fi introdus în catalizator sub formă de oxid sau oricare sare care după calcinare se transformă în oxidul respectiv. Sărurile preferate sunt azotații care sunt accesibili gata preparați și ușor solubili.

Bismutul se poate introduce în catalizator sub formă de oxid sau sub forma oricărei sări care după calcinare conduce la obținerea oxidului. Sărurile preferate sunt sărurile solubile în apă care sunt dispersabile în interiorul catalizatorului și care formează oxizi stabili la tratament termic. O sursă pentru introducerea bismutului este azotatul de bismut care se dizolvă într-o soluție diluată de HNO_3 . De asemenea, se preferă în mod special să se dizolve azotatul de bismut într-o topitură de azotat de metal.

Pentru a introduce componenta de fier în catalizator se poate utiliza orice compus de fier care, după calcinare, se transformă în oxizi. Cât despre celelalte elemente, sunt preferate sărurile solubile în apă, pentru ușurința cu care acestea pot fi dispersate uniform în catalizator, cel mai preferat este azotatul feric. Cobaltul și nichelul se pot introduce în mod similar.

Pentru a introduce componenta de molibden se poate utiliza orice oxid de molibden cum ar fi bioxid, trioxid, petoxid sau sescvioxid; mai preferată este o sare de molibden hidrolizabilă sau care se descompune. Materia primă cea mai preferată este heptamolibdatul de amoniu (AHM).

Fosforul se poate introduce ca sare de metal alcalin, de metal alcalino-pământos sau ca sare de amoniu, dar este introdus de preferință sub formă de acid fosforic. Metoda cea mai preferată este utilizarea acidului fosfomolibdenic

prin care se introduce totodată molibden.

Se pot introduce și alte elemente, pornind de la un metal, oxidând metalul cu un agent oxidant cum ar fi acid azotic, și apoi incorporând azotatul în catalizator. În general, azotații sunt ușor accesibili și reprezintă o materie primă foarte convenabilă.

În general, se poate utiliza orice compus conținând componentele catalitice dorite, cu condiția ca să ducă la obținerea de oxizi prin încălzire la o anumită temperatură.

Catalizatorul poate fi folosit fără suport, când manifestă o activitate excelentă. Catalizatorul poate fi combinat cu un suport. De preferință, este combinat cu cel puțin 10% până la aproximativ 90% în greutate din suport, față de întreaga compoziție. Se poate utiliza oricare materiale de suport cunoscute, cum ar fi silice, alumină, oxid de zirconiu, oxid de titan, ALUNDUM, carbură de siliciu, oxid de zirconiu, fosfați anorganici, cum ar fi fosfat de aluminiu, silicați, aluminați, borați, carbonați și materiale cum ar fi piatră ponce, montmorilonit. La materialul suport se poate adăuga de asemenea aerosil. Suportul preferat este silicea, care este adăugată la suspensie în timpul preparării catalizatorului, sub formă de silice coloidală sau silice arsă. Cantitatea de suport este cuprinsă în domeniul de 10 la 70% greutate. De preferință, concentrația suportului este de 40-60% în greutate.

Activitatea catalitică a sistemului este sporită prin încălzire la o temperatură ridicată. În general, amestecul de catalizator este uscat prin pulverizare la o temperatură cuprinsă între 110 și 350°C și apoi este tratat prin încălzire în etape timp de aproximativ una până la douăzeci și patru ore sau mai mult, la o temperatură de 260°C până la 1000°C, preferabil de la 300 - 400°C la 550 - 700°C.

În general, calcinarea catalizatorului este realizată în timp mai scurt la temperaturi mai înalte. Calcinarea suficientă în orice set de condiții date

este constatată printr-un test rapid al unei probe din material, pentru activitatea catalitică. Calcinarea este realizată cel mai bine într-o cameră deschisă, permițând circulația aerului sau oxigenului, astfel încât orice cantitate de oxigen consumată să poată fi înlocuită.

În plus, se utilizează de asemenea pretratatamentul sau activarea catalizatorului, înainte de utilizare, cu un agent reducător, cum ar fi amoniac, în prezența unei cantități limitate de aer la o temperatură cuprinsă în domeniul de 260°C la 540°C.

O metodă preferată de preparare a catalizatorului din această invenție și o descriere mai completă a procedurii din invenție poate fi obținută din exemplele următoare. În plus, în afară de producerea nitrililor nesaturați, catalizatorul din această invenție este util de asemenea pentru conversia olefinelor, ca de exemplu a propenei și izobutenei, la aldehidele și acizii carboxilici nesaturați corespunzători.

Se dau în continuare 8 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un pahar de laborator de 400 ml la ~70°C sunt topiți împreună azotații metalici în următoarea ordine: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (65,08 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (121,89 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65,57 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (65,24 g), KNO_3 (1,63 g), $(\text{NH}_4)_6\text{M}_2\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (148,85 g) (AHM) se dizolvă în 300 ml apă distilată urmată de adăugare de CrO_3 (8,05 g). La această soluție se adaugă topitura de azotați de metale, urmată de 40% (625 g) silice coloidală. Suspensia galbenă rezultată este încălzită prin agitare la ~ 3 ore, apoi suspensia este uscată prin pulverizare. Materialul obținut se denitrifică la 270°C timp de 2 ore și la 425°C timp de 2 ore și apoi se calcinează la 580°C timp de 2 ore în aer.

Exemplul 2. Într-un pahar de laborator de 400 ml la ~70°C se topesc azotații metalelor în următoarea ordine: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (65,10 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (121,93 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65,6 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (65,20 g), KNO_3 (1,63

g). AHM-ul (184,91 g) se dizolvă în 300 ml apă distilată, urmată de adăugare de CrO_3 (6,24 g) și 85% H_3PO_4 (1,86 g). La această soluție se adaugă topitura de azotați de metale, urmată de 40% (625 g) silice coloidală. Suspensia galbenă rezultată este încălzită prin agitare la ~ 90°C timp de ~ 3 ore, apoi suspensia se usucă prin pulverizare. Materialul obținut este denitrificat la 270°C timp de 2 ore și la 425°C timp de 2 ore și apoi se calcinează în aer la 580°C timp de 2 ore.

Exemplul 3. Într-un pahar de laborator de 400 ml la ~70°C sunt topiți împreună azotații metalici în următoarea ordine: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (65,1 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (121,9 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65,6 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (65,3 g), KNO_3 (1,6 g). AHM-ul (184,91 g) se dizolvă în 300 ml apă distilată, urmată de adăugare de CrO_3 (4,0 g) și 85% H_3PO_4 (4,65 g). La această soluție se adaugă topitura de azotați de metale, urmată de 40% (625 g) silice coloidală. Suspensia galbenă rezultată se încălzește prin agitare la ~90°C timp de ~ 3 ore, apoi suspensia este uscată prin pulverizare. Materialul obținut este denitrificat la 270°C timp de 2 ore și la 425°C timp de 2 ore și apoi se calcinează în aer la 580°C timp de 2 ore în aer.

Exemplul 4. Într-un pahar de 400 ml la ~70°C sunt topiți împreună azotații de metale în următoarea ordine: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (65,15 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (122,0 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (63,33 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (65,3 g), KNO_3 (1,8 g), $\text{Cs}(\text{NO}_3)$ (1,26 g). AHM-ul (185,06 g) se dizolvă în 300 ml apă distilată, urmată de adăugare de CrO_3 (4,03 g) și 85% H_3PO_4 (4,65 g). La această soluție se adaugă topitura de azotați de metale, urmată de 40% (625 g) silice coloidală. Suspensia galbenă rezultată se încălzește la ~90°C timp de ~ 3 ore, apoi suspensia se usucă prin pulverizare. Materialul obținut este denitrificat la 270°C, timp de 2 ore și la 425°C timp de 2 ore și apoi se calcinează la 580°C timp de 2 ore în aer.

Exemplul 5. Într-un pahar de

400 ml la $\sim 70^{\circ}\text{C}$ sunt topiți împreună azotații de metale în următoarea ordine: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (62,21 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (116,51 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (62,28 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (62,36 g), KNO_3 (1,56 g). AHM-ul (176,7 g) se dizolvă în 300 ml apă distilată urmată de adăugare de CrO_3 (3,85 g) și 85% H_3PO_4 (4,44 g). La această soluție se adaugă topitura de azotați de metale, urmată de Sb_2O_3 (11,22 g) și de 40% (625 g) silice coloidală. Suspensia galbenă rezultată se încălzește la $\sim 90^{\circ}\text{C}$ timp de ~ 3 ore, apoi suspensia se uscată prin pulverizare. Materialul obținut este denitrificat la 270°C timp de 2 ore și la 425°C timp de 2 ore și apoi se calcinează la 580°C timp de 2 ore în aer.

Exemplul 6. Într-un pahar de 400 ml la $\sim 70^{\circ}\text{C}$ se topesc împreună azotații de metale în următoarea ordine: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (62,22 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (116,54 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60,46 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (62,38 g), KNO_3 (1,78 g) și $\text{Cs}(\text{NO}_3)$ (1,20 g). AHM-ul (176,75 g) se dizolvă în 300 ml apă distilată, urmată de adăugare de CrO_3 (3,85 g) și 85% H_3PO_4 (4,44 g). La această soluție se adaugă topitura de azotați de metale, urmată de Sb_2O_3 (11,22 g) și de 40% (625 g) silice coloidală. Suspensia galbenă rezultată este încălzită la $\sim 90^{\circ}\text{C}$ timp de ~ 3 ore, apoi suspensia se usucă prin pulverizare. Materialul obținut se denitrifică la 270°C timp de 2 ore și la 425°C timp de 2 ore și apoi se calcinează la 580°C timp de 2 ore în aer.

Exemplul 7. Într-un pahar de 400 ml la -70°C se topesc împreună azotați de metale la următoarea ordine: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (62,22 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (116,54 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60,46 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (62,38 g), KNO_3 (1,78 g) și $\text{Cs}(\text{NO}_3)$ (1,20 g). AHM-ul (176,75 g) se dizolvă în 300 ml apă distilată urmată de adăugarea de CrO_3 (3,85 g) și 85% H_3PO_4 (4,44 g). La această soluție se adaugă topitura de azotați de metale, urmată de Sb_2O_3 (11,22 g) și de 40% (625 g) silice coloidală. Suspensia galbenă rezultată este încălzită la -90°C timp de 3 h, apoi

suspensia se usucă prin pulverizare. Materialul obținut se denitrifică la 270°C timp de 2 h și la 425°C timp de 2 h și apoi se calcinează la 580°C timp de 2 h în aer.

Exemplul 8. Într-un pahar de 400 ml la $\sim 70^{\circ}\text{C}$ se topesc împreună azotați de metale în următoarea ordine: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (59,3 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (111,0 g), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (57,6 g), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (59,4 g), KNO_3 (0,7 g), și $\text{Cs}(\text{NO}_3)$ (1,2 g). AHM-ul (168,3 g) se dizolvă în 300 ml apă distilată, urmată de adăugare de Cr_2O_3 (3,7 g) și 85% H_3PO_4 (4,2 g). La această soluție se adaugă topitura de azotați de metale, urmată de Sb_2O_3 (22,4 g) și de 40% (625 g) silice coloidală. Suspensia galbenă rezultată se încălzește la $\sim 90^{\circ}\text{C}$ timp de ~ 3 ore, apoi suspensia se uscată prin pulverizare. Materialul obținut se denitrificat la 270°C timp de 2 ore și la 425°C timp de 2 ore și apoi se calcinează la 480°C timp de 2 ore în aer.

În exemplele date, conversia procentuală la nitril nesaturat este definită după cum urmează:

Reacțiile de amoxidare realizate cu compozițiile de catalizator preparate conform exemplelor 1...8 și folosind propena ca hidrocarbură de alimentare sunt rezumate în tabelul de mai jos. Fiecare reacție are loc într-un reactor cu pat fluidizat de 40 cc. Fiecare catalizator este mai întâi redus cu NH_3/N_2 la 440°C timp de zece minute. După o perioadă de stabilizare de aproximativ 40 ore, s-au colectat probe.

Efluentul reactorului a fost colectat în scrubere cu barbotor conținând o soluție rece de HCl . Cantitatea de gaze reziduale se măsoară cu un policulometru cu săpun, și compoziția gazelor reziduale se determină la sfârșitul experimentului cu ajutorul unui gaz cromatograf Perkin - Elmer 154 echipat cu un analizor de gaz cu coloană de fracționare.

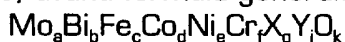
La sfârșitul experimentului de recuperare, întregul lichid din scruber este diluat la aproximativ 200 g cu apă distilată.

$$\text{Conversia} = \frac{\text{Moli de produs nitril obținut}}{\text{Total moli de olefină transformată în toți produșii}} \times 100$$

Exemplul	Compoziție catalitică	Temp (°C)	AN (% ppc)	HCN (% ppc)	CO ₂ (% ppc)	CO (% ppc)	Selectivitate +/- to AN (%)
1	50%Mo _{0,13} Bi _{1,67} Fe _{2,0} Co _{5,2} Ni _{2,8} K ₂ Cr _{1,0x} *50%SiO ₂	435	76,2	6,6	6,7	2,9	78,2
2	50%Mo _{0,13} Bi _{1,67} Fe _{2,0} Co _{5,2} Ni _{2,8} K ₂ Cr _{0,8} P _{0,2x} *50%SiO ₂	435	77,7	6,8	5,6	2,8	78,9
3	50%Mo _{0,13} Bi _{1,67} Fe _{2,0} Co _{5,2} Ni _{2,8} K ₂ Cr _{0,5} P _{0,5x} *50%SiO ₂	435	78,0	6,3	6,3	3,1	80,3
4	50%Mo _{0,13} Bi _{1,67} Fe _{2,0} Co _{5,2} Ni _{2,8} K ₁ Cs _{0,08} Cr _{0,5x} *50%SiO ₂	435	79,1	5,8	5,4	2,6	81,6
5	50%Mo _{0,13} Bi _{1,67} Fe _{2,0} Co _{5,2} Ni _{2,8} K ₂ Cr _{0,5} P _{0,5} Sb _{0,1,0x} *50%SiO ₂	435	78,3	5,4	5,4	2,7	81,2
6	50%Mo _{0,13} Bi _{1,67} Fe _{2,0} Co _{5,2} Ni _{2,8} K ₂ Cr _{0,5} P _{0,5} Sb _{0,2,1x} *50%SiO ₂	430	80,2	5,5	6,0	2,9	81,8
7	50%Mo _{0,13} Bi _{1,67} Fe _{2,0} Co _{5,2} Ni _{2,8} K ₁ Cs _{0,08} Cr _{0,5} P _{0,5} Sb _{0,1,0x} *50%SiO ₂	435	79,4	3,9	5,7	2,7	82,6
8	50%Mo _{0,13} Bi _{1,67} Fe _{2,0} Co _{5,2} Ni _{2,8} K ₁ Cs _{0,08} Cr _{0,5} P _{0,5} Sb _{0,2,1x} *50%SiO ₂	435	80,2	5,0	5,3	2,4	83,2

Revendicări

1. Catalizator pentru amoxidarea olefinelor, în special a propenei și a izobutenei, la nitrili corespunzători, prin reacția de amoxidare în prezență de amoniac, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un amestec complex de oxizi metalici, de molibden, bismut, fier, cobalt, nichel, crom fosfor și/sau stibiu, și unul sau mai multe metale alcaline, având formula generală:



în care X = P și/sau Sb; Y este un metal alcalin sau un amestec de metale alcaline, a, b, c, d, e, f, g, i și k sunt coeficienți numerici și sunt egali cu: "a" este cuprins între 12 și 14; b este cuprins între 1 și 5; c este cuprins între 0,5 și 5; d și e sunt cuprinse între 0,1 și 6; f este cuprins între 0,1 și 4; g este cuprins între 0,1 și 4; i este cuprins între 0,1 și 2; k este un număr a cărui valoare este determinată de valențele celorlalte elemente, complexul de oxizi metalici putând fi eventual depus pe un material de suport.

2. Catalizator, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialul de suport este ales dintre silice, alumină, bioxid de titan, bioxid de zirconiu, alundum, carbură de siliciu, piatră ponce, montmonirolit, ca atare sau în amestec, și reprezintă 10 - 70%, de preferință 40 - 60% din greutatea totală a catalizatorului.

3. Procedeu pentru utilizarea catalizatorului conform revendicării 1, la conversia unei olefine alese dintre propenă, izobutenă sau amestecul acestora, la nitrili corespunzători, prin reacția olefinei cu un amestec gazos de oxigen și amoniac, în fază de vapori, la temperatură ridicată, la presiune atmosferică sau apropiată de cea atmosferică, **caracterizat prin aceea că** raportul molar al oxigenului față de olefină la alimentarea în vasul de reacție este de 0,2:(1-3), de preferință 1,5-2,5, temperatura de reacție este de 300-600°C, de preferință 400-480°C, timpul de contact fiind între 0,1 și 50 secunde, de preferință 1-15 secunde.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Iliescu Octavian**

Examinator: **chim. Ștefan Rodica**

