

316568

17 A



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 710-Spain.

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la producción de nitrilos aromáticos con catalizadores de vanadio y antimonio.

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en: 2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento nuevo y perfeccionado para la producción de nitrilos aromáticos a partir de compuestos aromáticos de alquilo y alqueno y, más en particular, a un catalizador para dichos procedimientos. En forma más específica, el presente invento enseña el

5.



uso de un catalizador que contiene vanadio y antimonio.

Desde el año 1.950 se conoce la forma de convertir hidrocarburos alquil y alquenilaromáticos en los correspondientes nitrilos aromáticos por la reacción simultánea con amoníaco y oxígeno. La reacción se desarrolla

5.

generalmente en fase de vapor en presencia de un catalizador. Un ejemplo de ésta amoxidación es la conversión de paraxileno en tereftalonitrilo. Este procedimiento, a pesar de ser ventajoso en contraposición al curso de dos etapas, v.g., la oxidación del hidrocarburo alquil y alqueni-

10.

aromáticos al ácido, seguido por amidación y deshidratación de la amida, dá por resultado selectivo en nitrilo solamente un 70 % aproximadamente.

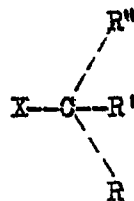
15.

De acuerdo con el invento presente, se ha descubierto que el empleo de un co-catalizador compuesto de vanadio y antimonio dá un resultado selectivo próximo al 80 %. Este gran aumento en selectividad es sorprendente en particular especialmente cuando se compara con los resultados obtenidos mediante el uso de un catalizador de metal simple ó cualquier otra combinación de metales.

20.

Los compuestos aromáticos apropiados para la conversión en nitrilos mediante el procedimiento de éste invento se pueden representar por la fórmula:

25.



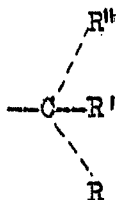
en donde R representa --H ó un radical alquil ó alquenil; R' y R'' representa --H, --OH ó ==O ó un radical alquil ó alquenil y X representa el radical fenil insustituído ó el radical fenil sustituído en cualquiera de las 2ª a 6ª pg

30.

316568



siciones por --F, --Cl, --Br, ó el radical.



5.

ó representa el radical fenil condensado con no más de un anillo de benceno.

10. Cuando en la fórmula anterior R, R' y R'' representan hidrógeno ó un radical alquil ó alquenil y X representa el radical fenil insustituído ó dicho radical condensado con no más de un anillo de benceno, los compuestos aromáticos son hidrocarburos de alquil benceno substituido ó de alquenil substituido y naftaleno. Los alcoholes, aldehídos ó cetonas que son los productos de oxidación intermedios de dichos hidrocarburos, contienen el oxígeno enlazado directamente a los átomos de carbono acíclico pero ningún átomo de carbono acíclico enlazado directamente al oxígeno por más de dos de sus valencias.
- 15.

20. Para ilustrar los compuestos de nitrilo formados, se dá como referencia a la table siguiente:

T A B L A 1

	<u>Aromatico Alquil ó Alquenil.</u>	<u>Nitrilo</u>
	1. Tolueno	Benzonitrilo
	2. Paraxileno	p-tolunitrilo y tereltalonitrilo
25.	3. Metaxileno	m-tolunitrilo e isoftalonitrilo
	4. Orttoxileno	o-tolunitrilo, ftalonitrilo y ftalimida
	5. Mesitileno	trinitrilo de ácido trimésitólico
	6. Etilbenceno	benzonitrilo
30.	7. p-Cumeno	p-tolunitrilo, p-isopropil benzonitrilo y tereftalonitrilo



T A B L A 1 (Continuación)

- | | | |
|----|---------------------|------------------------------------|
| 8. | Clorotolueno | Clorobenzonitrilo |
| 9. | Alfametil naftaleno | Alfaciano naftaleno y ftalonitrilo |

5. Los tipos de compuestos que se pueden emplear para formar el catalizador acabado son los siguientes:

Haluros de antimonio como el tricloruro de antimonio y el tribromuro de antimonio y los óxidos de antimonio como el trióxido de antimonio y el pentóxido de antimonio, para suministrar el componente de antimonio. Los compuestos de antimonio se pueden disolver con agua y concentrarse con ácido clorhídrico.

10. El catalizador de vanadio se puede introducir en forma conveniente al igual que el pentóxido de vanadio y el metavanadato de amonio. Los compuestos de vanadio se reducen al estado de V^{+4} en agua ó ácido clorhídrico concentrado con ácido oxálico ó dióxido de azufre para obtener una solución homogénea.

15. De preferencia, el soporte del catalizador es alumina con un área de superficie de aproximadamente $0,5 \text{ m}^2/\text{gm}$. Se pueden emplear otros soportes como el carburo de silicona, piedra pomez y zircona.

20. El componente antimonio del catalizador, expresado en términos de trióxido de antimonio, se halla presente en un 0,5 a un 20 % en peso y preferiblemente en un 4 a un 10 % en peso. El compuesto de vanadio, expresado en términos de pentóxido de vanadio, se halla presente en un 0,1 a un 20 % en peso y preferiblemente en un 0,5 a un 3 % en peso.

25. La solución de los metales se mezcla y pone en contacto con el soporte. Posteriormente se secan, de pre

30.

316568

17 AGO 1950



ferencia en un evaporador rotatorio y, finalmente, se calinan a una temperatura de 300 a 550°C.

- Al realizar la reacción, se entremezcla el precursor de nitrilo con un gas que contenga oxígeno y con amoníaco ó una substancia que desprenda amoníaco. Generalmente el gas con contenido de oxígeno que se emplea es más comunmente el aire, pero, naturalmente, se puede emplear oxígeno puro. Como regla general, es deseable que la carga contenga de un 8 a un 20 % de oxígeno.
- 5.
10. El nivel de amoníaco en la carga puede variar ampliamente entre el 2 y el 20 %, preferiblemente entre el 4 y el 8 %. En general se emplea amoníaco; no obstante, se pueden substituir compuestos que produzcan amoníaco en las condiciones en que se desarrolla la reacción, v.g., carbonato de amonio.
- 15.
- La cantidad de hidrocarburos alquil ó alquénil aromáticos puede variar dentro de unos límites muy amplios, dependiendo del compuesto particular empleado. En general, está presente menos del 10 % de compuestos aromáticos; preferiblemente del 0,5 al 5 %.
- 20.
- Es preferible también realizar la reacción en presencia de vapor. Son ventajosas las cantidades del 60 %, pero, de preferencia, se emplean cantidades dentro de los límites del 5 al 25 % del gas de alimentación ó carga. El vapor modera la reacción disminuyendo, por consiguiente, la producción de CO y CO₂. Las condiciones en que se desarrolla la reacción dependen también de los compuestos de nitrilo formados. Se debe considerar el número de nitrilos introducidos y la volatilidad de los compuestos alquilos ó alquénilos de la carga. Las temperaturas empleadas quedan compren
- 25.
- 30.



316568

didas en forma liberal entre 200 y 800°C, siendo preferibles las comprendidas entre 325 a 500°C. En el caso de la elaboración de tereftalonitrilo, las temperaturas preferibles son las comprendidas entre 425 a 600°C.

5. A pesar de que se pueden emplear de manera satisfactoria las condiciones de presión atmosférica, son apropiadas las presiones de hasta 100 atmósferas. Son satisfactorias las velocidades de espacio de 500 a 4000/hora, preferiblemente de 1000 a 2500/hora.

10. Para ilustrar mejor los principios del presente invento se dan los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

El catalizador del presente invento se prepara añadiendo 20,8 gramos de pentóxido de vanadio a 100 cc. de ácido clorhídrico concentrado. Se burbujea dióxido de azufre a través de la solución hasta que se torne de un azul claro y homogéneo. Se prepara una segunda solución disolviendo 202 gramos de tricloruro de antimonio en 400 cc. de ácido clorhídrico concentrado. Se mezclan las dos soluciones y se añaden a 1440 gramos de alumina tabular Alcoa T-71 de 8 mm a 8 mallas y se seca en un evaporador rotatorio. Se calcina el catalizador calentándose a 425°C en un horno. Esta temperatura se mantiene durante 2 horas. El catalizador acabado contiene 1,3 % en peso de pentóxido de vanadio y 8,1 % en peso de trióxido de antimonio en alumina. El catalizador calcinado se carga en un tubo de acero al carbono encamisado (25,4 m/m de diámetro exterior x 3,04 metros) para formar un lecho de 2 metros 895 milímetros. Se pasa una mezcla gaseosa que contiene el 1 % de paraxileno 10 % de vapor, 6 % de amoníaco y el 83 % de aire, todos los

316568



porcentajes en volúmen, a través del tubo de acero al carbono sobre el catalizador a una velocidad de espacio de 1500/hora. El tubo se calienta a 387°C pasando sal fundida en el encamisado en contra corriente con la alimentación ó carga.

5.

Se obtiene una producción del 82,5 moles % de tereftalonitrilo con una conversión esencialmente completa.

EJEMPLO 2

Se realizan operaciones adicionales empleando catalizadores diferentes para demostrar los resultados sobre salientes que se obtienen empleando el catalizador de éste invento. En la tabla siguiente se dan el porcentaje de componentes del catalizador, temperaturas de la sal empleadas y la producción de tereftalonitrilo:

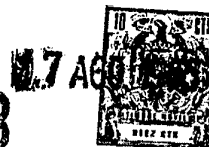
	V_3O_5	Sb_2O_3	SnO_2	CrO_3	Temperatura de la sal °C	%mol de TPN
15.						
1.	4,8	--	--	--	432	56,4
2.	1,3	--	8,6	--	400	71,4
3.	4,4	--	--	9,6	399	48,9
4.	--	8,1	--	11	400	0

20. En la operación ó ensayo N° 2 se añade el estaño en el catalizador como cloruro estanco disuelto en agua. En el ensayo N° 3 se añade el cromo como trióxido de cromo disuelto en agua.

25. La tabla anterior muestra claramente que el catalizador de vanadio-antimonio descrito en el Ejemplo 1 es marcadamente superior a los demás catalizadores. El catalizador mejor después de éste, el de vanadio-estaño, tiene una selectividad de 10 puntos menos que la que se obtiene empleando el catalizador del invento presente. Sorprendentemente,

30. el catalizador de antimonio es completamente ineficaz en sí

316568



mismo aún cuando se combine con el vanadio, pero a pesar de que sea un catalizador deficiente en sí mismo, se obtienen unas producciones sobresalientes. Este resultado es particularmente sorprendente e inesperado.

5. EJEMPLO 3

Se repitió el ensayo N^o 1 a excepción de que se empleó metaxileno como carga. Se obtuvo una producción del 65 % de isoftalonitrilo.

N O T A

10.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se ha-

15.

ce constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 17 de agosto de 1964, Ser No. 390.206, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido in-

20.

vento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para la producción de nitrilos aromáticos con catalizadores de vanadio y antimonio"; caracterizándose por lo siguiente:

25.

1.- Procedimiento para la producción de nitrilos aromáticos con catalizadores de vanadio y antimonio, caracterizándose porque se someten a amoxidación compuestos alquil y alquenil aromáticos, realizando la reacción en presencia de un co-catalizador que contiene vanadio y antimonio en el soporte.

30.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1

17 AGO.

316568



en el que la carga de compuesto aromática es xileno.

- 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el xileno es paraxileno.
- 4.- Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el xileno es metaxileno.
- 5. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el soporte es alumina.
- 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo la citada amoxidación a una temperatura entre 425 y 600°C y a una presión entre 1 y 100 atmósferas.
- 10. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende vanadio y antimonio en un soporte.
- 15. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 7 en el que dicho soporte es alumina que tiene un área de superficie de menos de 1 m²/gm.
- 9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque ^{en} el catalizador están presentes del 0,5 al 20 % en peso de antimonio, expresado en trióxido de antimonio, y del 0,1 al 20 % en peso de vanadio, expresado en pentóxido de vanadio.
- 20. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se prepara disolviendo un compuesto de vanadio y antimonio para formar una solución, poniendo a continuación en contacto dicha solución con un soporte de catalizador; secando finalmente dicha solución para formar el catalizador soportado.
- 25. 11.- Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que el compuesto de antimonio se elige de un grupo
- 30.



17 AGO 1965

316568

consistente en haluros de antimonio y óxidos de antimonio, y el compuesto de vanadio se elige de un grupo consistente en pentóxido de vanadio y de metavanadato de amonio.

5. 12.- "Procedimiento para la producción de nitrilos aromáticos con catalizadores de vanadio y antimonio"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 AGO. 1965

FALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO