



331468

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Foro  
Bonaparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NITRI  
LCS AROMATICOS"

= = = = =

Inventores: Giorgio Caporali, Natale Ferlazzo,  
Nicola Giordano, Franco Faletti

Prioridad: Solicitud de patente italiana nº  
9261 Verbale de 22 Septiembre 1965.



31468

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nitrilos y más particularmente concierne a un procedimiento mejorado para la preparación de nitrilos aromáticos por medio de catalizadores que contienen un heteropoliconpuesto. - - - - -

10. En la literatura técnica anterior han sido ya descritos otros procedimientos para obtener nitrilos aromáticos por reacción de hidrocarburos aromáticos alquilsubstituidos en fase de vapor con aire y amoníaco en presencia de catalizadores adecuados. - - - - -

15. Muchos de los procedimientos conocidos no dan resultados plenamente satisfactorios. Entre las dificultades inherentes a los procedimientos conocidos pueden citarse: selectividad relativamente baja, rendimientos bajos del nitrilo que se desea, que es obtenido actualmente junto con grandes cantidades de óxido de carbono, y formación de productos secundarios y otros productos causados por la destrucción del anillo aromático. - - -

20. Otro inconveniente de los procedimientos conocidos radica en las bajas proporciones de conversión obtenidas con los mismos como consecuencia de la reducida eficacia del catalizador usado. Todavía otros inconvenientes de los procedimientos conocidos consisten en la facilidad con que el amoníaco da lugar a reacciones secunda-

25.



rias con el catalizador a la temperatura de reacción, en el tiempo de contacto relativamente prolongado entre los productos reaccionantes y en la vida particularmente corta del catalizador que en consecuencia requiere frecuen-  
 5. tes reactivaciones. - - - - -

En consecuencia, un objeto de esta invención es proveer un procedimiento para la obtención de nitrilos a-  
 romáticos libre de los inconvenientes antes mencionados, por reacción entre un hidrocarburo aromático alquilsus-  
 tituido, oxígeno y amoníaco. - - - - -

10.

Otro objeto de esta invención es el de proveer un procedimiento para la producción de nitrilos aromáti-  
 cos y de los correspondientes catalizadores capaz de dar rendimientos particularmente elevados. - - - - -

15.

Otro objeto de esta invención es proveer un pro-  
 cedimiento que permita obtener elevadas proporciones de conversión, con tiempos de contacto relativamente cortos, sin que, no obstante, quede influida negativamente la se-  
 lectividad de la reacción. - - - - -

20.

Todavía otro objeto de esta invención es el de proveer un procedimiento con el que se obtenga el máximo aprovechamiento del amoníaco aportado, evitando con ello pérdidas de amoníaco debidas a reacciones secundarias. - - -

25.

Un objeto adicional de esta invención es proveer un procedimiento que permita el uso del catalizador duran-  
 te prolongados periodos sin pérdida de su actividad y con-  
 siguiente sin necesidad demasiado frecuente de substi-  
 tuir o reactivar dicho catalizador. - - - - -



El procedimiento según esta invención ofrece considerables ventajas con respecto a los procedimientos conocidos. - - - - -

5. Una ventaja particularmente importante consiste en el alto grado de selectividad que muestran los catalizadores usados en el procedimiento objeto de esta invención. - - - - -

10. La expresión "selectividad" debe entenderse con el significado de que las reacciones secundarias tienen lugar solo en una extensión muy reducida y que, por lo tanto, no se forman más que pequeñas cantidades de productos secundarios y de óxidos de carbono. Debido a la ausencia de reacciones secundarias, que son altamente exotérmicas, el control térmico del procedimiento es relativamente fácil, evitándose con ello las medidas especiales que son necesarias para disipar las grandes cantidades de calor de reacción. - - - - -

15. Puede comprenderse fácilmente que tal ventaja lleva consigo una facilidad de operación particularmente satisfactoria. - - - - -

20. Estos y todavía otros objetos que se harán evidentes a las personas expertas en el ramo con la descripción detallada que sigue, son logradas de acuerdo con esta invención por un procedimiento para la obtención de nitrilos aromáticos que consiste en hacer reaccionar en fase gaseosa un hidrocarburo aromático alquilsustituido con amoníaco y con oxígeno o un gas que lo contenga, en presencia de un sistema catalítico que será descrito exactamente



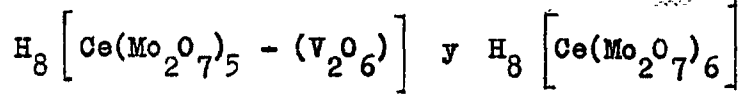
más adelante, a una temperatura comprendida entre 350°C y 600°C y substancialmente a la presión atmosférica, con tiempos de contacto comprendidos entre 0,05 y 20 segundos.

5. Los catalizadores de acuerdo con esta invención pueden ser considerados como derivados de la salificación de un heteropoliácido particular con un elemento elegido dentro del grupo constituido por el telurio y el bismuto.

10. Conforme es sabido los heteropoliácidos son considerados como derivados, por eliminación de moléculas de agua, de dos o más moléculas de dos o más ácidos diferentes (heterodiácidos, heterotriácidos, heterotetraácidos); más concretamente pueden ser considerados como resultantes de la unión de un cierto número de moléculas de anhídridos ácidos, particularmente  $WO_3$ ,  $MoO_3$  y  $V_2O_5$  (usualmente denominados elementos coordinados) con moléculas de un segundo ácido que proporcionará el átomo central (usualmente definido como el elemento coordinador) de dicho complejo poliaiónico. - - - - -

20. Los heteropoliácidos catalíticamente activos según esta invención son los que tienen cerio como elemento coordinador y molibdeno, en combinación con vanadio o solo, como elemento coordinado. - - - - -

25. Los heteropoliácidos de este tipo usualmente son clasificados en la literatura técnica según la relación existente entre el número de átomos del elemento coordinador y el número de átomos del elemento coordinado. A los heteropoliácidos catalíticamente activos según la invención puede atribuírseles las fórmulas siguientes: - - - - -



Estos heteropoliácidos son salificados con uno de los elementos elegidos dentro del grupo constituido por el telurio y el bismuto. - - - - -

5. La salificación es obtenida por la reacción entre un compuesto del elemento salificador y el heteropoliácido o la sal amónica de dicho heteropoliácido. - - -

10. Según la invención, en la salificación del heteropoliácido o de su sal amónica, el compuesto del elemento salificador puede igualmente ser usado en exceso o en defecto con respecto a la cantidad teóricamente necesaria.

15. Ahora se ha encontrado que igualmente los catalizadores preparados con el elemento salificador en exceso o en defecto son efectivos para realizar el procedimiento según esta invención. - - - - -

Los heteropoli-compuestos usados como catalizadores en el procedimiento objeto de esta invención pueden ser obtenidos de la manera que sigue: - - - - -

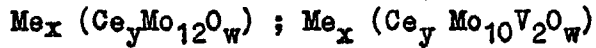
20. En primer lugar el heteropoliácido deseado es preparado según los métodos generales que describe la literatura especializada para su preparación. El heteropoliácido así obtenido se hace reaccionar seguidamente con un compuesto del elemento salificador deseado en un medio líquido de reacción y eventualmente en presencia de una pequeña cantidad de un ácido mineral fuerte. - - - - -

25.

Los compuestos que contienen el elemento salifi-



5. cador son, de acuerdo con la invención, óxidos, hidróxi-  
 dos o sales de ácidos orgánicos o inorgánicos de los e-  
 lementos bismuto y telurio, preferentemente solubles en  
 agua o en ácidos minerales diluídos. Seguidamente el he-  
 teropoliácido y el compuesto del elemento salificador  
 se hacen reaccionar en cantidades estequiométricas a fin  
 de obtener la heteropolisal del elemento deseado. No obs-  
 tante, tanto si se usa el elemento salificador en exce-  
 so como en defecto con respecto a la cantidad de ácido a  
 10. salificar, se obtienen heteropolisales análogas al caso  
 anterior con las fórmulas generales siguientes:



en donde:

15. Me representa un átomo de un elemento elegido  
 dentro del grupo constituido por el telurio y el bismuto;  
x representa un número comprendido entre 1 y 10; y re-  
 presenta un número que varía desde 1 á 8; w representa  
 un número comprendido entre aproximadamente 38 y 82. - -

20. Estos heteropoliscompuestos han demostrado ser  
 eficaces tanto solos como soportados por un portador ade-  
 cuado. Además se ha encontrado que son efectivos tanto  
 si se usan en un lecho flúido, como si se usan en un le-  
 cho fijo. - - - - -

25. El procedimiento y los catalizadores según esta  
 invención pueden ser usados para aquellos hidrocarburos  
 bencénicos y naftalénicos en los que por lo menos un áto-  
 mo de hidrógeno del anillo bencénico o naftalénico está  
 substituído por un radical alquílico, tal como por ejem-



plu un radical metílico, etílico, isopropílico o isobutílico. - - - - -

5. Así, por ejemplo, el benzonitrilo es obtenido partiendo de tolueno, etilbenceno, isopropilbenceno, tertbutilbenceno y los correspondientes metilbenzonitrilos o los correspondientes benzodinitrilos son obtenidos partiendo de los isómeros xilénicos. - - - - -

10. El procedimiento y los catalizadores según esta invención son particularmente eficaces y dan buenos rendimientos usando tolueno para obtener benzonitrilo y usando xilenos para obtener los correspondientes mono y/o dinitrilos. - - - - -

15. El oxígeno necesario para la reacción puede ser aportado ya sea en estado puro ya sea en mezcla con otros gases, tal como por ejemplo en aire. - - - - -

Este último tiene la ventaja de que el nitrógeno que acompaña al oxígeno sirve útilmente como diluyente térmico, habida cuenta del carácter exotérmico de la reacción. - - - - -

20. Gracias a la selectividad excepcionalmente elevada de los catalizadores objeto de esta invención, que reducen las reacciones secundarias altamente exotérmicas, el uso de diluyentes suplementarios en la mezcla gaseosa aportada puede dejarse reducido a valores muy bajos o incluso ser omitido por completo. - - - - -

25. La cantidad de oxígeno con respecto al hidrocarburo aromático usado puede variar dentro de amplios límites.



tes. - - - - -

5. En una forma de realización preferida de la in  
vención la relación, expresada en Nlt de gas (es decir  
medida a 760 mm. Hg. de presión y a 0°C) durante la ali-  
mentación, entre el hidrocarburo aromático y el oxígeno  
está comprendida entre 0,003 y 0,33 y preferentemente en  
tre 0,004 y 0,08. - - - - -

10. También la cantidad de amoniaco a usar en rela-  
ción con el hidrocarburo aromático puede variar dentro de  
amplios límites. - - - - -

Sin embargo, la relación preferida entre Nlt de  
hidrocarburo aromático gaseoso y Nlt de amoniaco está com  
prendida entre 0,01 y 0,5 aproximadamente. - - - - -

15. Ciertas mezclas gaseosas de hidrocarburos aromá-  
ticos, oxígeno y amoniaco, caracterizadas por relaciones  
específicas entre los componentes, pueden comportarse como  
mezclas inflamables; no obstante, el procedimiento objeto  
de esta invención es también eficaz dentro de los límites  
representados por dichas mezclas inflamables. - - - - -

20. La reacción da resultados excelentes tanto si se  
realiza a presión atmosférica como si se realiza a una pre  
sión superior a la atmosférica. - - - - -

La temperatura de reacción está comprendida en-  
tre 350°C y 600°C, y preferentemente entre 400°C y 500°C.

25. El tiempo de contacto entre los productos reac-  
cionantes (expresado como tiempo durante el cual una uni-  
dad de volumen de la mezcla gaseosa aportada, medida a las



condiciones de temperatura y presión existentes en el reactor, entra en contacto con una unidad de volumen aparente del catalizador) puede variar entre límites muy amplios, por ejemplo entre 0,05 y 20 segundos, pero la reacción es ejecutada preferentemente con tiempos de contacto comprendidos entre 1 y 5 segundos, gracias a la elevada actividad del catalizador. - - - - -

5. La reacción para obtener el catalizador puede tener lugar en solventes apropiados. - - - - -

10. El solvente preferido es el agua, pero es también posible usar solventes orgánicos que contengan oxígeno y en particular alcoholes, éteres y ésteres. La reacción es llevada a cabo en presencia de ácidos minerales fuertes y en particular de ácido nítrico. - - - - -

15. De acuerdo con esta invención se ha encontrado ahora que en el procedimiento para la preparación del catalizador es posible substituir el heteropoliácido libre por la correspondiente heteropolisal amónica, la cual puede ser preparada según los procedimientos que da a conocer la literatura técnica. - - - - -

20. El catalizador puede ser usado ya sea sin portador ya sea convenientemente depositado sobre un portador apropiado. - - - - -

25. Con miras a ser usada sin portador, la solución o suspensión que contiene la heteropolisal, tal como es obtenida de la reacción, es evaporada hasta sequedad y dicha heteropolisal es seguidamente activada calentándola a una



12 SEP

temperatura comprendida entre 400°C y 600°C durante un tiempo comprendido entre 5 y 20 horas. La temperatura de activación debe ser preferentemente igual o mayor que la temperatura a la que tiene que operar el catalizador en el procedimiento para obtención de nitrilos. - - - -

5.

Los catalizadores según esta invención son usados preferentemente sobre portadores que contribuyen a aumentar la actividad y la vida del catalizador. - - - -

A tal efecto, pueden ser portadores apropiados el silicio, la alumina, el alundum, las arcillas refractarias, u otros materiales similares, ya sea en forma de polvo de tamaño apropiado, ya sea en forma de tabletas, bolas o gránulos; el catalizador puede depositarse sobre el portador ya sea por impregnación del portador con una solución de la substancia catalítica, y en este caso se ha encontrado conveniente usar una silica gel microesferoidal o un aerogel, o por mezcla de dicha solución de la substancia catalítica con una sal tal como por ejemplo una sal de silicio (por ejemplo la que es conocida bajo el nombre comercial de Ludox) y por subsiguiente secado de los mismos. - - - - -

10.

15.

20.

Los ejemplos que siguen se dan con el fin de ilustrar mejor la idea inventiva de esta invención, pero sin que en manera alguna limiten el alcance de su protección. - - - - -

25.

EJEMPLO N° 1:

Un catalizador basado en la sal de bismuto del ácido cerio-molibdovanádico es preparada del modo que si-



gue: - - - - -

30,4 gr. de paramolibdato amónico se disuelven en 125 cc de H<sub>2</sub>O y la solución se hace pasar por un lecho de resina intercambiadora de iones del tipo de la Amberlite I.R. 120; a la solución así obtenida se añaden 11 gr. de metavanadato sódico y el conjunto se lleva a temperatura de ebullición; luego se añade gota a gota una solución de 9 gr. de nitrato cérico-amónico en 100 cc de agua y el conjunto se filtra después de calentamiento durante una hora en una columna de reflujo con agitación constante. El filtrado es seguidamente concentrado y sometido a extracción ácida con éter etílico. La solución etérea del heteropoliácido así obtenida es diluida con agua y evaporada hasta que empieza a cristalizar. - - - - -

15. A 187,57 gr. del ácido cerio-molibdo-vanádico libre, disueltos en agua, se añaden 129 gr. de nitrato de bismuto disueltos en agua acidulada con ácido nítrico y 26,8 gr. de un aerogel de sílice elegido dentro de los tipos conocidos en el mercado bajo los nombres comerciales Aerosil, Cab-o-Sil y Sant-o-Cel. - - - - -

25. Luego, en un aparato apropiado, se seca la masa obtenida por el método de pulverización, obteniéndose así directamente la sal en un estado finamente subdividido, apropiado para ser usado como catalizador en la técnica de "lecho flúido". - - - - -

El catalizador así obtenido es sometido seguidamente a la expresada activación por calentamiento a una temperatura de 530°C durante un tiempo de unas 12 horas. En un reactor que funcione según la técnica de lecho flúido



do, una mezcla gaseosa compuesta de tolueno, aire y amoníaco en las proporciones volumétricas porcentuales de 8,91%, 82% y 9,09% respectivamente, se hace pasar por el catalizador así activado y dotado de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 150 mallas. - - - - -

5.

Se ha encontrado que el rendimiento de benceno-nitrilo respecto al tolueno de partida asciende a 18,3%.

EJEMPLO N° 2:

En un reactor, funcionando según la técnica de lecho flúido, se usan 25 cc de un catalizador basado en cerio-molibdo-vanadato de bismuto preparado y activado según el ejemplo n° 1 y dotado de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 150 mallas. - - - - -

10.

A una temperatura constante de 490°C y durante un tiempo de contacto de 1 segundo, una mezcla gaseosa compuesta de p-xileno, aire, amoníaco, en los porcentajes volumétricos de 0,76%, 91,64% y 7,6% respectivamente, se hace pasar por el catalizador. El p-xileno aportado es convertido de manera prácticamente completa. - - - - -

15.

Se ha encontrado que el rendimiento de tereftaloilnitrilo respecto al p-xileno aportado asciende a 71,8%.

20.

EJEMPLO N° 3:

En un reactor de 3,6 cm. de diámetro, funcionando según la técnica de lecho flúido, se emplean 60 cc de un catalizador basado en cerio-molibdo-vanadato de bismuto, preparado y activado según se ha descrito en el ejemplo n° 1, y dotado de un tamaño de partículas comprendido entre

25.



80 y 150 mallas. - - - - -

5. Se hace pasar por este catalizador una mezcla gaseosa compuesta de p-xileno, aire y amoníaco en los porcentajes volumétricos de 1,66%, 92,1% y 6,24% respectivamente, a una temperatura constante de 485°C y durante un tiempo de contacto de unos 0,8 segundos. - - - - -

10. Los productos de reacción analizados por el método ponderal y el cromatográfico, están constituidos por tereftaloilnitrilo y toluoilnitrilo, y sus respectivos rendimientos referidos al p-xileno aportado ascienden respectivamente a 44,8% y 29,4%. - - - - -

EJEMPLO Nº 4:

Un catalizador basado en cerio-molibdato de telurio se prepara del modo siguiente: - - - - -

15. A una solución de 300 gr. de molibdato amónico en 1000 cc de H<sub>2</sub>O, llevada a temperatura de ebullición, se añaden 500 cc de una solución al 5% en H<sub>2</sub>O de nitrato de cerio-amonio. - - - - -

20. Se forma rápidamente un precipitado amarillo cristalino, que después de ser separado por filtración se lava primero con solución de nitrato amónico y después repetidamente con alcohol metílico, y finalmente se seca al aire. - - - - -

25. Al producto así obtenido, dispersado en 130 cc de H<sub>2</sub>O y 13 cc de ácido nítrico, se añaden 10,1 gr. de ácido telúrico disueltos en una solución de 91,5 gr. de nitrato de cerio-amonio en 500 cc de agua y 20 cc de ácido



nítrico concentrado y 132 gr. de sílica gel comercial (tal como Aerosil, Cab-o-Sil, Sant-o-Cel). La mezcla resultante es seguidamente evaporada, extruída y luego se cada a 110°C durante unas 4 horas. - - - - -

5. Seguidamente el catalizador es sometido a una activación por calentamiento en un horno de mufla, a una temperatura de 480°C durante unas 8 horas. - - - - -

10. El catalizador así preparado y activado, en un tamaño granulométrico finamente subdividido comprendido entre 100 y 150 mallas, es empleado en un reactor que funciona según la técnica de lecho fluido. - - - - -

15. Una mezcla gaseosa compuesta de p-xileno, aire y amoniaco en los porcentajes volumétricos de 1,60%, 92,2% y 6,19% respectivamente, se hace pasar seguidamente por 60 cc de dicho catalizador durante unas 2 horas, a una temperatura constante de 485°C y con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 segundo. - - - - -

20. El rendimiento de tereftaloilnitrilo, calculado respecto al p-xileno aportado, asciende a 31,1%; junto con el tereftaloilnitrilo se obtiene también para-toluoilnitrilo con un rendimiento de 28,1% respecto al para-xileno de partida. - - - - -

EJEMPLO N° 5:

25. En un reactor, funcionando según la técnica de lecho flúido, se usan 60 cc de un catalizador basado en cerio-molibdato de telurio preparado como en el ejemplo n° 4, dotado de un tamaño granulométrico comprendido entre 80 y 150 mallas. - - - - -



5. Una mezcla de m-xileno, aire y amoniaco, en los porcentajes volumétricos de 1,49%, 89,2% y 9,31%, respectivamente, se hace pasar durante 90 minutos por este catalizador a una temperatura constante de 491°C y con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 segundo. - - - - -

Los productos de reacción, consistentes en isofalcoilnitrilo y metatoluoilnitrilo, presentan unos rendimientos respectivos de 25,6% y 20% respecto al m-xileno aportado. - - - - -

10.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para la obtención de nitrilos aromáticos, partiendo de hidrocarburos aromáticos alquil-substituidos por reacción en fase gaseosa con amoniaco y oxígeno, o mezclas gaseosas conteniendo oxígeno, tales como aire, caracterizado porque la mezcla de gases de reacción se hace pasar por un sistema catalítico que comprende por lo menos un heteropoliconpuesto obtenido por la reacción de por lo menos un elemento salificador elegido dentro del grupo constituido por el telurio y el bismuto con por lo menos un heteropoliácido o con su sal amónica, teniendo cerio como elemento coordinador y molibdeno y vanadio como elementos coordinados en la relación de 10/2, o solamente molibdeno, a una temperatura comprendida en-

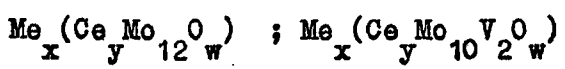
20.

25.



tre 350°C y 600°C y con un tiempo de contacto comprendido entre 0,05 y 20 segundos. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho sistema catalítico tiene las siguientes fórmulas generales: - - - - -



en donde:

- 10. Me es un átomo de un elemento elegido dentro del grupo constituido por el telurio y el bismuto; - - -
- x es un número comprendido entre 1 y 10; - -
- y es un número comprendido entre 1 y 8; - -
- w es un número comprendido entre aproximadamente 38 y 82. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como hidrocarburo aromático se utiliza tolueno. - - - - -

4.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como hidrocarburo aromático se usa p-xileno. - - - - -

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como hidrocarburo aromático se usa m-xileno. - - - - -

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como hidrocarburo aromático de partida se usa una mezcla de xilenos. - - - - -

7.- Procedimiento según las reivindicaciones pre



cedentes, caracterizado porque el tiempo de contacto entre la mezcla gaseosa que contiene los productos reaccionantes y el sistema catalítico está comprendida entre 1 y 5 segundos. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla gaseosa que contiene los productos reaccionantes se hace pasar por el sistema catalítico a una temperatura comprendida entre 400°C y 500°C. - - - - -

10. 9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NITRILOS AROMATICOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras. - - - - -

BARCELONA, 12 SET. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

por Poder  
Firmado: F. Cortijo