

335409



335409

335409

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 PRODUCCION DE NI-
TRILOS NO SATURADOS"

=====

Inventores: Nicola Giordano, Enrico Cavaterra
y Vittorio Fattore.

Prioridades: Solicitudes de patente en Ita-
lia nos. Verb. 12.726 y 19.958
de fechas 24 diciembre 1965 y
7 julio 1966, respectivamente.



335409

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento catalítico para la preparación de nitrilos no saturados en una fase gaseosa partiendo de olefinas, amoníaco y oxígeno y de los catalizadores correspondientes: - -

10. Se conocen ya varios procedimientos por medio de los cuales se producen nitrilos no saturados en fase gaseosa; por ejemplo para la producción de acrilonitrilo o metacrilonitrilo utilizando respectivamente propileno e isobuteno, amoníaco, aire u oxígeno y ocasionalmente vapor.-

La reacción se realiza en una fase gaseosa, a una temperatura del intervalo de 350 a 550°C a presión atmosférica o superior. - - - - -

15. Generalmente, estos procedimientos se realizan por medio de catalizadores que contienen uno o más de los elementos siguientes: bismuto, estaño, antimonio, molibdeno, fósforo, tungsteno, cobalto, telurio, cromo, arsénico, vanadio, manganeso, cobre, hierro, cerio, etc. - - - - -

20. Estos elementos, bajo la forma de óxidos, sales o compuestos que tengan una formación diferente, están soportados en general sobre materiales apropiados tales como por ejemplo varias calidades de dióxido de silicio, alumina, arcilla refractaria, etc. - - - - -



335409

Entre los distintos elementos que afectan el rendimiento y la selectividad de la reacción debe atribuirse una notable importancia al tipo del catalizador y a su soporte. - - - - -

- 5. Por lo que se refiere al soporte, el método de preparación y las características del mismo afectan notablemente la actividad del catalizador y su vida: la elección apropiada de estas características permite realizar la reacción bajo las condiciones operativas más favorables. - - - - -
- 10.

De la literatura técnica se deduce que los soportes más utilizados son los obtenidos a partir de sol de sílice y de aerogel de sílice. - - - - -

- 15. Estos soportes implican métodos de preparación de los catalizadores que son generalmente complicados. -

- 20. Por ejemplo en el caso del sol de sílice un secado normal de la mezcla con la parte activa conduce a una masa que debe tratarse adicionalmente de un modo oneroso (trituration, molido, prensado en tabletas, extrusión) para obtener el catalizador en una forma que pueda utilizarse para lecho fijo; en el caso de la utilización del catalizador en lecho fluido la mezcla se somete generalmente a "secado por pulverización" para obtener partículas microesferoidales. - - - - -

- 25. Cuando se utiliza aerogel se requiere una preparación de la mezcla con la parte activa del catalizador

335409



seguida por operaciones de extrusión, prensado en tabletas, granulación, etc. - - - - -

5. En cada caso se obtienen catalizadores que no siempre tienen las características de resistencia mecánica particularmente necesarias para la utilización en lecho flúido. - - - - -

10. Es un propósito de la presente invención el proveer un catalizador por medio de impregnación directa del soporte con una o más soluciones de los componentes activos simplificando notablemente el proceso de preparación.-

Otro propósito de la presente invención es el de preparar un catalizador microesferoidal, que tenga una gran dureza y que sea particularmente apropiado para reacciones en lecho flúido. - - - - -

15. Aún otro propósito de la presente invención es el de preparar un catalizador particularmente apropiado para la reacción entre olefinas, amoníaco y oxígeno para la síntesis de nitrilos no saturados que permita obtener altas conversiones o selectividad. - - - - -

20. Según la presente invención se ha hallado sorprendentemente que se obtienen excelentes catalizadores para la síntesis de nitrilos no saturados cuando se utilizan como soportes sílices preconfigurados caracterizados por un diámetro medio de los poros del orden de 40Å a 200Å . - - -

25. Resulta ser particularmente apropiado el uso de sílice con un diámetro medio de los poros del intervalo de



335409

50Å a 150Å. - - - - -

5. Como es conocido por los entendidos en la materia el diámetro medio de los poros en Å se define por medio de la relación de $\bar{A} = \frac{4 V_g}{S_g} \times 10^8$ en donde V_g es el volumen total de los poros en cm^3/g y S_g es el área superficial en cm^2/g . - - - - -

10. Los valores del diámetro medio de los poros que quedan en el intervalo anteriormente mencionado pueden resultar de amplias combinaciones de los valores del volumen de poros y del área superficial. - - - - -

15. Son soportes particularmente apropiados según la presente invención los compuestos por sílice que tenga un diámetro medio de los poros que quede en el intervalo desde 50 a 150 Å y que tenga un área superficial que quede en el intervalo de desde 250 a 700 m^2/g . - - - - -

Los soportes de sílice que tienen las características anteriormente mencionadas y una forma microesferoidal resultan ser particularmente apropiados para la preparación de catalizadores a utilizar en lechos fluidos.-

20. Los catalizadores con diferentes elementos activos, preparados utilizando un sílice de soporte que tenga características de diámetro medio de los poros que quedan en el intervalo anteriormente mencionado, utilizados en la síntesis de nitrilos no saturados partiendo de olefinas, amoníaco y oxígeno, presentan excelentes selectividades en el nitrilo no saturado deseado. - - - - -

25.



335409²⁰ DI

Además, los mismos soportes, caracterizados por áreas superficiales que quedan en el intervalo anteriormente mencionado, dan lugar a catalizadores provistos también de una elevada actividad específica (en términos de conversión de la olefina). - - - - -

5.

Por el contrario, los catalizadores preparados partiendo de soportes caracterizados por un diámetro medio de los poros menor que el valor mínimo indicado, presentan valores bajos de selectividad en el nitrilo no saturado por obtener, por el contrario, cantidades muy altas de productos de oxidación total. - - - - -

10.

EJEMPLO 1

Se prepararon catalizadores (que tenían la composición química: Bi_2O_3 18%, CeO_2 1,45%, MoO_3 14,8% y SiO_2 65,8%) del modo siguiente: - - - - -

15.

Se disolvieron 18 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 8,5 cc de H_2O y 8,5 cc de H_2O_2 al 35% (120 vol.). Se preparó una solución independiente disolviendo 37,3 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 3,7 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 8,5 cc de HNO_3 al 65% y 15,0 cc de H_2O . La solución molibídica se vertió lentamente en la solución que contenía cerio y bismuto. -

20.

La solución resultante se disolvió con HNO_3 hasta tener un volumen igual al volumen total de los poros del soporte. Se impregnaron con esta solución 65,8 g del soporte elegido. - - - - -

25.



335409

El producto obtenido se secó durante 12 horas a 110°C y luego se activó durante 8 horas a 550°C al aire. - - - - -

5. Se prepararon 5 catalizadores (denominados A, B, C, D y E) utilizando cada vez soportes con características diferentes como se indica en la tabla I. Con cada uno de estos catalizadores se realizó la síntesis de acrilonitrilo según el proceso siguiente: - - - - -

10. Se colocaron 4,5 cc del catalizador en un reactor de acero inoxidable termorregulado a 430°C. - - - - -

15. Se hizo pasar una mezcla de propileno, amoníaco y aire sobre el catalizador a una presión atmosférica en las relaciones molares 1:1:10 en una cantidad tal que se realizara un tiempo de contacto de 2,5 segundos calculado a las condiciones de reacción de temperatura y presión. - - - - -

Los productos de reacción se analizaron por medio del sistema cromatográfico de gases. - - - - -

20. Los datos de conversión de polipropileno y de selectividad en acrilonitrilo y en óxidos de carbono se indican en la tabla I. - - - - -



T A 335409

Catalizador	Soporte		Conversión propileno	Selectividad	
	Sg m ² /g	d Å		Acrilonitrilo	CO+CO ₂
A	150	230	37.4	61.7	24.4
B	412	114	95.6	85.6	10.7
C	600	66	79.1	78.3	10.5
D	926	32	91.8	66.7	24.8
E	600-800	20	23.9	60.8	31.0

EJEMPLO 2

Se prepararon catalizadores (que tenían la composición química: TeO₂ 1,4%, CeO₂ 7,8%, MoO₃ 15,9%, SiO₂ 75,6%) del modo siguiente: - - - - -

5. Se disolvieron 19,2 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en 6,5 cc de agua y 6,5 cc de H₂O₂ al 35% (120 vol.). Se preparó otra solución independiente disolviendo 2,1 g de H₂TeO₄·2H₂O y 19,7 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O en 25 cc de agua y 9,6 g de HNO₃ al 65%. - - - - -

10. La solución molibídica se vertió lentamente en la solución que contenía telurio y cerio. - - - - -

15. La solución resultante se disolvió con agua hasta tener un volumen igual al volumen total de los poros del soporte y se impregnaron con ella 75,6 g del soporte elegido. - - - - -

Se prepararon 7 catalizadores (denominados F, G, H, I, L, M y N) que diferían entre sí por las caracte-

335409



rísticas del soporte que estaba constituido cada vez por sílice caracterizado por diferentes valores del diámetro medio de los poros, como se indica en la tabla II. - - -

5. Se realizó una síntesis de acrilonitrilo con cada uno de los catalizadores siguiendo el proceso descrito en el ejemplo 1. - - - - -

Los datos se indican en la tabla II. - - - - -

T A B L A II

Catalizador	Soporte		Conversión propileno	Selectividad	
	Sg m ² /g	d Å		Acrilonitrilo	CO-CO ₂
F	350	206	94.8	75.0	17.6
G	322	114	98.9	81.3	12.5
H	411	114	97.8	80.7	11.7
I	350	82	97.5	81.0	13.5
L	600	66	91.3	70.0	17.0
M	677	62	98.0	78.0	14.8
N	926	32	57.0	20.2	52.4

10. A fin de ilustrar la invención, se prepararon catalizadores conocidos por la literatura técnica sobre soportes de sílice que tenían características diferentes. -

En la presente memoria las expresiones indicadas posteriormente tienen los siguientes significados: - - - -

$$\begin{matrix} \% \text{ de conversión} \\ \text{de la olefina} \end{matrix} \left(\frac{\text{mols de olefina reaccionada}}{\text{mols de olefina alimentada}} \times 100 \right)$$

335409



Rendimiento neto (% de rendimiento del producto X con respecto
o selectividad (a la olefina convertida =

$$\left(\frac{\text{peso de carbono en el producto X}}{\text{peso de carbono en la olefina convertida}} \right) \times 100$$

- 5. Tiempo de contacto (el tiempo durante el cual una unidad de volumen de la mezcla gaseosa alimentada, medida bajo las condiciones medias de temperatura y presión existentes en el reactor, entra en contacto con la unidad del volumen a parente del catalizador.
- 10.

EJEMPLO 3

Preparación de los catalizadores 1 - 15

Algunos catalizadores (de 1 a 3) compuestos por fosfomolibdato de bismuto soportado sobre sílice microesferoidal que tenía un área superficial de 398 m²/g un volumen total de los poros de 1,18 cm³/g, un diámetro medio de los poros de 119 Å, se prepararon según el método siguiente (véase la tabla A) a g de peramolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y b g de fosfato monoamónico NH₄H₂PO₄

20. se disolvieron en c cc de agua y c cc de dióxido de hidrógeno a 120 volúmenes. La solución obtenida se vertió lentamente y bajo agitación en una solución de d g de nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃·5H₂O en e cc de agua y f g de HNO₃ al 65% en peso. La mezcla resultante se disolvió con ácido nítrico a 1:5 hasta un volumen total de g cc; se impregnaron h g de sílice microesferoidal con la solución resultante. La masa resultante se secó a 110°C durante 10-12 horas y se activó por calentamiento a 540°C durante 8 horas en presencia de aire. - - - - -

25.



335409

T A B L A A

Referencias	Cat. 1	Cat. 2	Cat. 3
a	27.-	27.-	36.-
b	1.45	1.45	1.94
c	13.5	13.5	18.-
d	55.5	55.5	74.-
e	30.-	30.-	40.-
f	12.7	12.7	17.-
g	228.-	170.-	216.-
h	206.-	154.1	196.2
% de parte activa en el catalizador	20	25	35

A fin de realizar una comparación se prepararon los catalizadores de 4 a 6, consistentes en fosfomolibdato de bismuto, partiendo de un sol de sílice comercial. -

Se utilizó el método de preparación siguiente

5. (véase la Tabla B): se disolvieron a g de paramolibdato amónico $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ y b g de fosfato monoamónico $NH_4H_2PO_4$ en c cc de agua y c cc de dióxido de hidrógeno a 120 vol; d g de sol de sílice al 30% (Iudox HS) se acidularon rápidamente con e g de HNO_3 al 65% en peso y en esta solución se disolvieron f g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. - - - - -
- 10.

La primera solución se añadió lentamente y bajo agitación a la segunda solución y la mezcla se llevó hasta la sequedad, se secó a 110°C durante 10-12 horas y la masa

335409



obtenida se activó a 540°C durante 8 horas, en presencia de aire. -----

T A B L A B

Referencias	Cat. 4	Cat. 5	Cat. 6
a	27.-	27.-	36.-
b	1.45	1.45	1.94
c	13.50	13.50	18.-
d	660.-	494.-	408.-
e	70.-	60.-	50.-
f	55.50	55.50	74.-
% de parte activa en el catalizador	20.-	25.-	35.-

5. Los catalizadores de 7 a 9, que contenían cerio y antimonio, se prepararon utilizando el método siguiente de preparación (véase la Tabla C): se disolvieron a g de sal de antimonio y b g de cloruro de cerio ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) en c cc de ácido clorhídrico concentrado al 35% y ocasionalmente la solución se disolvió con ácido clorhídrico al 10% hasta un volumen total de d cc. -----

10. Con la solución así obtenida se impregnaron e g de sílice microesferoidal comercial que tenía las características indicadas en la descripción del catalizador 1 y la masa impregnada se secó. El producto obtenido se trató con agua y amoníaco hasta una reacción alcalina, se lavó

15. cuidadosamente y se secó de nuevo a 110°C y se activó por



335409

medio de calcinación al aire a $f^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas y a 760°C durante 12 horas. - - - - -

T A B L A C

Referencias	Cat. 7	Cat. 8	Cat. 9
a { SbCl_3	22.8	-	-
{ SbCl_5	-	29.9	34.2
b	10.8	10.8	5.58
c	5.-	10.-	10.-
d	30.-	43.-	31.-
e	25.4	31.2	24.7
f	650.-	650.-	425.-
% de parte activa en el catalizador	44.4	44.4	50.-

- Los catalizadores 10 y 11 que contenían antimonio y hierro, se prepararon según el método siguiente (véase la tabla D): se impregnaron a g de sílice microesferoidal que tenía las características anteriormente citadas con una solución obtenida disolviendo b g de SbCl_3 y c g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en d cc de HCl concentrado al 35% y e cc de agua. El producto obtenido se suspendió bajo agitación en una solución obtenida añadiendo f cc de agua a g cc de amoníaco concentrado. - - - - -
- 5.
- 10.

La mezcla se filtró y se secó a 100°C durante 24 horas y luego se activó por medio de calentamiento subsiguiente a 650°C durante 16 horas, a 750°C durante 16 ho-



ras y a 850°C durante 24 horas. -----

T A B L A D

Referencias	Cat. 10	Cat. 11
a	27.-	54.-
b	34.2	34.2
c	13.5	13.5
d	10.-	10.-
e	--	45.-
f	310.-	310.-
g	50.-	50.-
% de parte activa en el catalizador	50.-	25.-

5. El catalizador 12 que contenía antimonio y uranio se preparó según el método siguiente: se disolvieron 50 g de $SbCl_5$ y 10,2 g de acetato de uranilo ($UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) en 10 cc de ácido clorhídrico concentrado al 35% y 10 cc de agua. -----

Se impregnaron 35,5 g de sílice microesferoidal, del tipo anteriormente mencionado, con esta solución y la masa así obtenida se secó a una temperatura moderada.-----

10. El producto obtenido se trató con una solución diluida de amoníaco hasta obtener una solución alcalina, se filtró y se lavó cuidadosamente con agua, se secó a 110°C y se activó por medio de calentamiento a 425°C durante 12



335409

horas y a 760°C durante 12 horas. - - - - -

Los catalizadores 13, 14, 15, que contenían antimonio, uranio, cerio y molibdeno se obtuvieron según el método siguiente (véase Tabla E): se añadieron, a a g de SbCl₅, en el orden indicado, b cc de ácido clorhídrico concentrado al 35%, c cc de agua, d g de UO₂(NO₃)₂·6H₂O y e g de CeCl₃·7H₂O. - - - - -

5.

Se vertió en la solución anteriormente descrita una solución de f g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en g cc de agua y g cc de dióxido de hidrógeno a 120 volúmenes. - - - - -

10.

Se impregnaron h g de sílice microesferoidal, del tipo citado anteriormente, con la solución resultante. - - -

La masa obtenida se secó a temperatura moderada y subsiguientemente se trató con solución diluida de amoníaco hasta pH 8, se filtró y se lavó cuidadosamente con agua, se secó a 110°C y se activó por medio de calentamiento a 425°C durante 12 horas y a 600°C durante 12 horas. - -

15.

3¹⁶35409
T A B I A E



Referencias	Cat. 13	Cat. 14	Cat. 15
a	210.-	210.-	210.-
b	50.-	50.-	50.-
c	30.-	30.-	30.-
d	58.8	58.8	58.8
e	13.5	24.-	24.-
f	9.7	4.58	2.29
g	10.-	10.-	10.-
h	161.-	162.-	160.-
% de parte ac tiva en el ca talizador	50.-	50.-	50.-

Examen de los catalizadores 1-15

Los catalizadores 1-15 se utilizaron para la preparación de acrilonitrilo. Las condiciones bajo las cuales se realizó el ensayo eran las siguientes: se colocaron

- 5. 4,5 cc de catalizador en 1 microrreactor que operaba en lecho fijo constituido esencialmente por un tubo de acero inoxidable provisto de un tubo de entrada de las sustancias de reacción y de un tubo de salida para la mezcla gaseosa de reacción, provisto de un termopar para controlar la temperatura del lecho catalítico y de un sistema termorregulador de calentamiento. A la presión atmosférica, se alimentó una mezcla gaseosa de propileno, amoníaco y aire al reactor en la relación molar indicada en la tabla siguiente y con un tiempo de contacto (medido bajo las condiciones de presión y temperatura existentes en el lecho catalítico) de 2,5 segundos. - - - - -

Los productos de reacción se analizaron directamente por medio de cromatografía de gases. La tabla III siguiente indica las condiciones de reacción y los resultados obtenidos. - - - - -

Cat. No	Condiciones ensayo		t/seg	T °C	% conversión propileno	Rendimiento neto		CO + CO ₂	Rendimiento bruto acrilonitrilo
	Aire C ₃	NH ₃ C ₃				Acetof-nitrilo	Acroleina		
1	10	1	2.5	400	70.6	62.3	24.9	12.7	44
1	10	1	2.5	440	91.1	67.8	15.9	14.7	61.7
1	10	1	2.5	470	95.2	65.7	0.9	18.6	62.5
2	10	1	2.5	400	76.8	65.2	22.8	12.0	50.0
2	10	1	2.5	440	96.1	66.4	14.1	18.4	63.8
2	10	1	2.5	470	96.8	70.3	11.7	16.4	68.1
3	10	1	2.5	400	86.2	63.5	20.4	16.2	54.7
3	10	1	2.5	440	97.5	68.2	16.0	15.8	65.8
3	10	1	2.5	470	97.5	68.9	13.1	17.1	66.9
4	10	1	2.5	400	28.5	62.3	15.6	20.1	17.7
4	10	1	2.5	440	49.1	62.6	13.4	24.4	30.7
4	10	1	2.5	470	63.0	58.1	9.8	27.6	36.6
5	10	1	2.5	400	46.9	53.7	16.1	30.2	25.2
5	10	1	2.5	440	60.3	58.2	13.5	26.6	35.1
5	10	1	2.5	470	72.0	55.2	11.9	25.9	39.8
6	10	1	2.5	400	44.0	63.0	20.5	15.5	27.7
6	10	1	2.5	440	75.4	59.2	11.4	14.4	44.6
6	10	1.3	2.5	470	91.9	62.9	7.9	13.2	57.8
7	10	1	2.5	440	54.0	63.1	6.6	30.2	34.1
7	10	1	2.5	480	71.8	57.8	8.9	34.5	41.5
8	10	1	2.5	470	60.2	69.8	4.9	25.3	42.0
8	10	1	2.5	490	68.5	69.5	4.3	26.2	47.6
8	10	1	2.5	510	63.5	60.2	4.4	33.5	38.2
9	10	1	2.5	470	44.4	70.3	2.0	25.2	31.6
9	10	1	2.5	480	44.1	70.1	1.8	25.9	31.0
10	10	1	2.5	440	52.6	74.7	7.9	17.4	39.5
10	10	1	2.5	480	74.7	65.5	7.0	27.5	48.9
11	10	1	2.5	440	43.5	76.3	9.8	13.9	33.2
11	10	1	2.5	480	62.8	69.4	6.7	23.8	43.6
12	10	1	2.5	460	49.1	76.8	6.3	14.4	37.8
12	10	1	2.5	470	56.4	71.7	5.4	20.5	36.8
13	10	1	2.5	490	63.7	71.7	6.1	21.1	45.7
14	10	1	2.5	480	60.0	75.3	2.4	22.3	45.1
15	10	1	2.5	480	55.0	77.0	1.5	21.0	40.5

F A R I A III

335409



335409



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

5. 1.- Procedimiento para la producción de nitrilos no saturados, por reacción en una fase gaseosa de olefinas con oxígeno y amoníaco a una temperatura del intervalo entre 350 y 550°C en presencia de los catalizadores usuales de amoxidación, caracterizado porque los elementos activos del catalizador están soportados sobre un soporte compuesto por sílice preconfigurado que tiene un diámetro medio de los poros del intervalo de 40 a 200 Å.-

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte está constituido por sílice preconfigurado que tiene un diámetro medio de los poros del intervalo de 50 a 150 Å. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte está constituido por sílice preconfigurado que tiene un área superficial del intervalo de 250 a 700 m²/g. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte está constituido por sílice microesférico preconfigurado apropiado particularmente para la utilización en lecho fluido. - - - -

25. 5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NITRILOS NO SATURADOS". - - - - -



335409 20 DIC. 1966

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

BARCELONA, 20 DIC. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonell

Por Poder
Firmado: J. Carbonell