



PATENTE DE INVENCIÓN

402791

Int. Cl.²: B01J

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE
OXIDACION"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 23548 A/71,
depositada en Italia en
23 de Abril de 1971.

402791

20 APR 1972



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de catalizadores de oxidación y, más particularmente, para la preparación de catalizadores basados en compuestos oxigenados de antimonio y de un
5 segundo metal.

Se conocen ya catalizadores de oxidación basados en compuestos oxigenados de antimonio y de un segundo metal seleccionado generalmente de entre hierro, uranio, estaño, cerio, manganeso y torio, y que contienen eventualmente
10 agentes modificadores.

Estos catalizadores suelen emplearse en reacciones catalíticas de oxidación, por ejemplo en la oxidación de hidrocarburos, en la deshidrogenación oxidativa de olefinas para formar compuestos dienos, aldehidos y ácidos, y en la
15 conversión de alfa-olefinas, que contengan de 3 a 6 átomos de carbono, en los correspondientes nitrilos insaturados en presencia de amoníaco y de un gas que contenga oxígeno.

Se ha descubierto ahora que las propiedades catalíticas de estos catalizadores pueden mejorarse mediante la adi-
20 ción de un compuesto volátil durante la preparación de los mismos, de acuerdo con el procedimiento según la presente invención.

Particularmente, para el empleo en los procesos de lecho fijo, dicho compuesto volátil se añade al polvo
25 obtenido, durante las operaciones convencionales para la obtención de tales catalizadores, después de la fase de secado y antes del moldeo de dicho polvo en las formas habituales de empleo de estos catalizadores, es decir por

402791

20



ejemplo antes de la extrusión o del prensado en tabletas.

La adición del compuesto arriba mencionado altera la porosidad total del catalizador y el espectro de distribución de los poros; además da lugar a distintas
5 dimensiones de cristalitas durante las fases de activación de la masa catalítica.

Las mejoras de las propiedades del catalizador pueden atribuirse a la alteración de estas características arriba mencionadas.

10 Para la realización del procedimiento según la invención pueden emplearse ventajosamente todos aquellos compuestos que sean volátiles a temperaturas inferiores a la temperatura de activación del catalizador y que, por consiguiente, no reaccionen con el catalizador ni modifiquen
15 la composición química de éste.

Pueden emplearse por ejemplo ventajosamente el carbonato o el bicarbonato amónico, la urea, la hexametilentetramina, el ácido oxálico, etc.

Los catalizadores basados en oxicompuestos de antimónio
20 pueden prepararse según los métodos convencionales, debiéndose efectuar la adición del compuesto volátil a la masa catalítica secada y antes del moldeo y de la activación de la misma.

Para la preparación de los catalizadores pueden
25 emplearse generalmente, como materias primas, los componentes en su estado elemental o bien los derivados de los mismos, siendo éstos sometidos a tratamientos químicos y térmicos apropiados para la obtención de composiciones

402791



catalíticas que contengan los diferentes componentes en las relaciones atómicas y en el estado de combinación química más adecuados.

Los derivados más comúnmente empleados son los óxidos, 5 los hidróxidos y las sales de ácidos minerales u orgánicos.

Los métodos de preparación corrientemente empleados comprenden operaciones bien conocidas para las personas entendidas en la materia, tales como la impregnación, la coprecipitación, el secado, la atomización y la calcina- 10 ción.

Generalmente, las proporciones entre los componentes básicos de los catalizadores no son críticas. Las relaciones atómicas entre el antimonio y el segundo metal que constituye al catalizador pueden variar entre 90 a 1 y 15 1 a 90, y preferentemente entre 10 a 1 y 1 a 10.

Una cantidad determinada del compuesto volátil, seleccionado de entre los compuestos arriba mencionados, se añade a la masa en polvo obtenida mediante algunos de los tratamientos arriba citados, concretamente después de 20 la fase de calentamiento. Esta fase de calentamiento se lleva a cabo entre 180 y 300°C, a fin de evaporar y extraer eventuales productos residuales, tales como por ejemplo el agua.

El compuesto volátil debe añadirse en una tal cantidad 25 que el catalizador no sufra pérdida alguna de resistencia mecánica en su forma final de utilización.

La cantidad del compuesto volátil añadido suele variar generalmente entre un 2 % y un 50 % en peso con respecto

402791

20



al peso del catalizador, y preferentemente entre el 10 %
y el 30 %.

La masa catalítica, finamente dispersa, y el compuesto
volátil se mezclan íntimamente entre sí para la obten-
5 ción de una mezcla de composición homogénea.

Las siguientes fases de la preparación del cataliza-
dor no son críticas y son bien conocidas por las personas
entendidas en la materia.

La masa obtenida se mezcla con lubricantes apropiados,
10 tales como estearina, polvo de grafito, silicato de magnesio,
etc., y después se moldea por prensado en tabletas, por
extrusión o por granulación a las formas y tamaños corrien-
tes de los catalizadores empleados en los procesos de
lecho fijo. Después, el catalizador se calienta lentamente
15 hasta la completa eliminación del compuesto añadido y del
lubricante.

A continuación se eleva rápidamente la temperatura
hasta el valor previsto para conseguir la activación defi-
nitiva del catalizador.

20 Según la técnica conocida se puede preparar un cata-
lizador con una actividad catalítica más elevada mediante
la adición de ciertos promotores. La cantidad de estos
promotores no es crítica y puede variar del 0,1 al 10 %
en peso con respecto al peso del catalizador. Esta activi-
25 dad puede aumentarse aún más operando de acuerdo con el
procedimiento de la presente invención.

Promotores susceptibles de ser empleados ventajosa-
mente son los seleccionados de entre los oxicompuestos

402791

20



de uno de los siguientes elementos: As, Ag, Bi, Co, Mo, Ni, Nb, Pb, Re, Te, Ti, W, Zn, Ce, Fe, Mn, Sn, Th y U. Estos promotores pueden añadirse durante la preparación del catalizador o bien después del moldeo del mismo.

5 El promotor puede añadirse al catalizador en forma de sal, de ácido, o de cualquier compuesto susceptible de descomponerse térmicamente in situ para suministrar el compuesto residual deseado.

Después de una tal impregnación, el catalizador se
10 seca y se calcina a temperaturas próximas a las de activación.

Los catalizadores obtenidos según el procedimiento de la invención son particularmente útiles para la oxidación catalítica de olefinas a productos oxigenados, para
15 la deshidrogenación oxidativa de olefinas a diolefinas, y para las reacciones de amoxidación de olefinas.

Las ventajas de los catalizadores obtenidos según la invención resultarán más evidentes de los siguientes ejemplos no limitativos, destinados a ilustrar la inven-
20 ción.

A continuación, los términos "conversión" y "selectividad" deberán interpretarse según las siguientes definiciones:

$$25 \text{ Conversión} = \frac{\text{Moles de propileno que han reaccionado}}{\text{Moles de propileno alimentadas}} \cdot 100$$

402791

20



$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Moles de acrilonitrilo obtenidas}}{\text{Moles de propileno que han reaccionado}} \cdot 100$$

Ejemplos 1 y 2

5 En un reactor de acero se calentaron 1650 g de nitrato férrico $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$ a 80°C y después se añadieron lentamente, bajo agitación, 1800 g de óxido de antimonio (Sb_2O_3). El calentamiento se prosiguió hasta una temperatura de 250°C para evaporar el agua y descomponer los nitra-
10 tos presentes. Se obtuvo un polvo fino del orden de magnitud de micras.

La masa se mezcló íntimamente con 70 g de ácido esteárico.

Después se prensó una parte de dicha mezcla en forma
15 de pequeños cilindros de 4 mm de diámetro y de 5 mm de longitud.

La parte restante de dicha mezcla se extruyó en forma de pequeños cilindros de 3 mm de diámetro y de 5 mm de longitud. Los catalizadores se introdujeron en una mufla
20 y la temperatura se aumentó regularmente hasta 500°C en 20 horas. Los catalizadores se mantuvieron a esta temperatura durante 2 horas y después a 800°C durante 3 horas.

Los dos catalizadores, activados de la manera arriba descrita, se introdujeron separadamente en reactores tubula-
25 res con un diámetro interior de aproximadamente 25 mm y una longitud de 1 m, sumergidos en un baño calefactor de mercurio.

A una temperatura media del lecho catalítico de 450°C ,

402791

20



con una velocidad espacial del propileno de 30 Ncc/h, y con una relación molar de alimentación de C_3H_6 /aire/ NH_3 / H_2O igual a 1/12/1,2/15, se obtuvo una conversión del propileno del 85 % y una selectividad a acrilonitrilo del 65 %, empleando el catalizador prensado en tabletas, y una conversión del 80 % así como una selectividad del 63 %, empleando el catalizador extruido.

Ejemplos 3 y 4

Se preparó un catalizador según el procedimiento descrito en los ejemplos 1 y 2 y empléandose las mismas cantidades que en éstos, pero la masa se mezcló con 450 g de bicarbonato amónico antes de efectuarse el prensado en tabletas o la extrusión.

Después se prensó en tabletas una parte de la masa y la otra se extruyó.

Estas operaciones, así como la activación, se efectuaron de acuerdo con lo descrito en los ejemplos precedentes.

Con las mismas condiciones experimentales que en los ejemplos 1 y 2 se obtuvieron, para la reacción de amoxidación del propileno, los siguientes resultados:

N	Catalizador	Conversión en % en moles	Selectividad a acrilonitrilo en % en moles
---	-------------	--------------------------	--

3	prensado	85	71
---	----------	----	----

4	extruido	82	70
---	----------	----	----

25 Ejemplo 5

Se preparó un catalizador de acuerdo con lo descrito en los ejemplos 3 y 4, pero el bicarbonato se substituyó por 450 g de urea y el catalizador se prensó en tabletas.

402791 20



Con las mismas condiciones experimentales que en los ejemplos 1 y 2 se obtuvieron los siguientes resultados:

- Conversión de propileno 78 %
- Selectividad a acrilonitrilo 70 %

5

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.

- 10 También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 23548 A/71, depositada en Italia en 23 de Abril de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita
- 15 Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

- 1^a.- Procedimiento para la preparación de catalizadores de oxidación, basados en compuestos oxigenados de antimonio y de un segundo metal seleccionado de entre hierro, uranio,
- 20 estaño, cerio, manganeso y torio, caracterizado porque durante la preparación del catalizador, después de la fase de secado y antes del moldeo de la masa catalítica obtenida en forma finamente dispersa, se añade a esta última un compuesto volátil a temperaturas inferiores a la temperatura
- 25 de activación del catalizador y seleccionado de entre carbonato amónico, bicarbonato amónico, urea, hexametilentetramina y ácido oxálico.

402791

20 48 1972



2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la relación atómica entre el antimonio y el segundo metal varía entre 90/1 y 1/90, y preferentemente entre 10/1 y 1/10, porque dicha fase de secado comprende
5 el calentamiento a temperaturas que varían entre 180 y 300°C, y porque la cantidad de dicho compuesto volátil varía entre un 2 y un 50 % en peso con respecto al peso del catalizador, y preferentemente entre el 10 y el 30 % en peso.

10 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque antes de añadirse dicho compuesto volátil se añade a la masa catalítica finamente dispersa un promotor seleccionado de entre los oxicompuestos de uno de los elementos As, Ag, Bi, Co, Mo, Ni, Nb, Pb, Re, Te,
15 Ti, W, Zn, Ce, Fe, Mn, Th y U en una cantidad que varía entre 0,1 y 10 % en peso con respecto al peso del catalizador, y porque después de añadirse dicho compuesto volátil se mezcla la masa obtenida con compuestos lubricantes tales como estearina, polvo de grafito y silicato de magnesio,
20 se moldea la masa de acuerdo con las formas habituales y se calienta dicha masa hasta la completa eliminación del compuesto volátil y del compuesto lubricante.

4^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto
25 volátil añadido está constituido por bicarbonato amónico.

5^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el compuesto volátil añadido está constituido por urea.

402791



6^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES
DE OXIDACION,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de once hojas mecanografiadas por una
5 sola cara.

BARCELONA, 20 de Abril de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MOBET
P. P. Firmado: W. Stahel Stager