

403882



P.- 51.009

"B. 1548+B. 1568+
B. 1585+B. 1586"

Int. Cl.: C07c

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana

establecida en Foro Bonaparte 31, Milán, Italia

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITRILOS

α - β INSATURADOS"

(Clase Internacional C07c).

403882

15 JUN 1962



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nitrilos insaturados por oxidación catalítica en presencia de amoníaco, en fase vapor, de aldehidos saturados de peso molecular bajo, que contienen de 3 a 8 átomos de carbono.

En general los nitrilos α - β insaturados se obtienen haciendo reaccionar una olefina, amoníaco y oxígeno molecular, en fase gaseosa, a temperatura elevada y en presencia de un catalizador adecuado. Este método se utiliza industrialmente, por ejemplo, para producir acrilonitrilo a partir de propileno, y metaacrilonitrilo a partir de isobuteno, y está descrito extensamente en la bibliografía de patentes existente.

También es bien sabido ya, que es posible obtener nitrilos α - β insaturados a partir de los correspondientes aldehidos insaturados, como se menciona, entre otras, en la Patente Británica Nº 709.337, la Patente Belga Nº 628.287 y la Patente Japonesa 22854/68.

Los nitrilos α - β insaturados pueden obtenerse también por deshidrogenación de los nitrilos saturados correspondientes a temperaturas muy altas, con catalizadores basados en elementos del Grupo I/B o basados en CrO_3 y/o V_2O_5 , o en Mo o W sobre Al_2O_3 , como se describe entre otras, en la Patente de EE.UU. 2.554.484, la Patente Alemana 1.127.890 y la Patente Japonesa 2967/69.

15 JUN. 1972



403882

Otra técnica conocida para producir nitrilos in
saturados es la de oxidar en presencia de amoníaco aldehi
dos saturados, tal por ejemplo, en las Patentes de EE.UU.
Nº 2.452.187 y Nº 2.525.818 y la Patente Alemana 1.100.611.

5 En todos estos procedimientos se obtiene solamen
te una conversión única, es decir, o bien la introducción
del doble enlace en los nitrilos saturados, o la formación
del grupo CN- en reactivos ya insaturados.

10 No obstante, es posible obtener también nitrilos
 α - β insaturados partiendo de aldehidos saturados en
una etapa única, por medio de catálisis heterogénea con un
catalizador capaz de llevar a cabo tanto la deshidrogena-
ción como la introducción del grupo nitrilo en la molécula
del reactivo, justamente como se describe en las patentes
15 de EE.UU. Nos. 2.412.437, 3.365.482, y 3.491.139 en las
que se reivindica el uso de catalizadores basados en sex-
quióxido de cromo o en óxidos de Mo o W sobre alúmina ac-
tivada, o en elementos del Grupo VIII, opcionalmente en pre-
sencia de co-catalizadores basados en metales, óxidos, ni-
20 tratos, haluros, sulfatos o fosfatos de elementos del Gru-
pos VI/B, teniendo en cuenta también la introducción de
un activador que consta de un halógeno, hidruro de halóge-
no e hidrocarburo halogenado.

25 La firma solicitante ha descubierto actualmente
que utilizando los catalizadores que se indican más ade-



403882

lante, según esta invención, es posible oxidar en presencia de amoníaco, aldehidos saturados en forma muy selectiva a nitrilos $\alpha - \beta$ insaturados.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de nitrilos $\alpha - \beta$ insaturados mediante la oxidación con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno, en presencia de amoníaco, de uno o más aldehidos saturados que contienen de 3 a 8 átomos de carbono, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en
10 presencia de un catalizador que consta de una mezcla de óxidos de telurio y de óxidos de uno de los elementos: titanio, cerio, ó molibdeno. Más en general, el catalizador consta de compuestos oxigenados de telurio y de uno de los elementos antes citados.

15 La composición catalítica puede contener también ambos elementos cerio y molibdeno.

Para las composiciones catalíticas que contienen titanio o cerio la proporción atómica $Te/(Ce \text{ ó } Ti)$ está comprendida entre $1/0,1$ y $1/5$, pero preferiblemente entre $1/0,2$ y $1/2$.
20

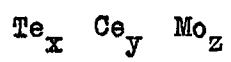
Para las composiciones catalíticas que contienen molibdeno la proporción atómica Te/Mo está comprendida entre $1/25$ y $1/0,5$ pero preferiblemente entre $1:12,5$ y $1:1$.

25 Para las composiciones catalíticas que contie-



403882

nen molibdeno y cerio las proporciones atómicas entre los elementos están definidas por la fórmula empírica general:



en la que x es un número comprendido entre 0,2 y 20

5	y	"	"	"	"	"	0,5	"	20
	z	"	"	"	"	"	1	"	30

La actividad óptima se obtiene con:

	x	comprendido entre		0,5	y	15
	y	"	"	1,1	"	10
10	z	"	"	6,17	"	27,8

Para la preparación del catalizador pueden adoptarse diversos procedimientos conocidos en la técnica anterior, que conducirán a mezclas de óxidos de Te, Ce, Ti, Mo, o más en general, a compuestos de Te, Ce, Ti, Mo y oxígeno que tendrán las proporciones atómicas correspondientes a las deseadas.

Por ejemplo, es posible preparar el catalizador mezclando conjuntamente óxidos de Te, Ce, Ti y Mo: las mezclas así obtenidas se tratan después por calor en un medio oxidante.

También pueden mezclarse conjuntamente en proporciones adecuadas soluciones de compuestos solubles tales como, por ejemplo, ácido telúrico, haluros de titanio, haluros y nitratos de cerio o molibdatos de amonio. Esta mezcla se lleva después a sequedad y se activa a temperatu-

403882

15 JUN 1972



ras elevadas en un medio oxidante.

Para la preparación de los catalizadores sopor-
tados pueden utilizarse soluciones adecuadas de los com-
puestos activos en peróxido de hidrógeno y ácido nítrico.

5 Para los catalizadores que contienen Te y Ti o
Ce, cualquiera que sea su preparación, la temperatura de
activación está comprendida entre 400°C y 700°C, pero pre-
feriblemente entre 450° y 650°C.

10 Para los catalizadores que contienen Te y Mo
(o Te + Mo + Ce), cualquiera que sea su preparación, la
temperatura de activación está comprendida entre 450° y
600°C, preferiblemente unos 500°C.

15 El catalizador puede usarse sin soporte o con
un soporte adecuado tal como sílice, alúmina, sílice-alú-
mina, carborundum, piedra pómez, etc.

20 El procedimiento objeto de esta invención se lle-
va a cabo con una cantidad de aldehído comprendida entre
1% y 33% en volumen con respecto a la mezcla de reacción,
y con una proporción molar de oxígeno/aldehído compendi-
da entre 1:1 y 10:1, con una proporción molar de NH₃/alde-
hído comprendida entre 0,8/1 y 8/1, y a una temperatura
comprendida entre 300° y 600°C, y preferiblemente entre
350° y 500°C.

25 El tiempo de contacto, definido como el cociente
entre el volumen aparente del catalizador y el volumen del

403882



gas alimentado por unidad de tiempo, en las condiciones de reacción, está comprendido entre 0,01 y 20 segundos, preferiblemente entre 0,1 y 5 segundos.

5 El procedimiento, objeto de esta invención, puede utilizar con resultados particularmente convenientes, como aldehidos de partida, aldehido isobutírico, aldehido n-butírico, aldehido propiónico y otros aldehidos similares que tengan hasta 8 átomos de carbono, o sus mezclas obtenidas como subproductos en la industria química y petroquímica, con objeto de obtener respectivamente:
10 metacrilonitrilo, crotonitrilo, acrilonitrilo y todos los otros nitrilos correspondientes.

15 El procedimiento puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor que sea adecuado para efectuar una reacción catalítica heterogénea en fase gaseosa. Para este fin pueden utilizarse tanto reactores de lecho fijo como de lecho fluidizado.

20 La reacción puede llevarse a cabo bien a presión atmosférica o a presión superior a la atmosférica con objeto de favorecer la producción específica de nitrilos.

La cantidad de aldehido de partida está comprendida, preferiblemente, entre 2% y 10% en volumen, con respecto a la mezcla de reacción.

25 El oxígeno necesario para el procedimiento de oxidación en presencia de amoníaco de aldehidos saturados,

403882



según esta invención, puede suministrarse en estado puro del 100%, pero si no hay razones especiales para tal concentración, el aire será el agente preferido.

5 La proporción molar entre el oxígeno y el aldehído está comprendida preferiblemente entre 1,2 : 1 y 4 : 1, mientras que la proporción molar entre el amoníaco y el aldehído está comprendida, preferiblemente, entre 1 : 1 y 6 : 1.

10 La oxidación en presencia de amoníaco se lleva a cabo preferiblemente en presencia también de uno o más diluyentes tales como nitrógeno, vapor de agua, CO₂, etc.

15 Los ejemplos siguientes se dan con objeto de ilustrar con mayor claridad la idea inventiva de esta invención, sin limitar por ello en ningún modo el alcance de la invención propiamente dicha.

20 En los ejemplos dados, los catalizadores han sido ensayados en reactores de lecho fijo y las evaluaciones cuantitativas de los nitrilos que se habían formado, se llevaron a cabo por medio de análisis por cromatografía de gas.

EJEMPLO Nº 1 :

25 En este ensayo y en los siguientes se ha empleado un reactor vertical de acero inoxidable de 10 mm de diámetro interior y de 120 mm de altura, provisto de una sección porosa terminal y una vaina dispuesta en posición

403882



central para los termopares. El calentamiento se consiguió por inmersión en un lecho de arena fluidizada, que a su vez se calentó eléctricamente. La alimentación de aldehído había sido vaporizada en una corriente de nitrógeno, cuyo caudal se reguló mediante un medidor de caudal.

El oxígeno y el amoníaco se introdujeron en el reactor después de dosificar con medidores de caudal, y luego se mezclaron con la corriente de N_2 que transportaba el aldehído en una zona del reactor muy próxima al catalizador.

Los productos de reacción fueron conducidos íntegramente hacia una válvula de muestreo para tomar las muestras, en fase gaseosa, para la cromatografía de gas y desde allí los productos se inyectaron en el cromatógrafo de gas una vez que las condiciones de reacción fueron las deseadas.

El catalizador se preparó disolviendo 22,96 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) y 21,7 g de nitrato de cerio $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O]$ en agua, después de lo cual el volumen de la solución se llevó hasta 84 ml y con ésta se impregnaron luego 76,4 g de sílice microesferoidal comercial, Este material se secó después a $110^\circ C$ durante 12 horas y finalmente se activó en aire a $500^\circ C$. durante 8 horas.

Después de cargar el reactor con 2,5 cc del ca-

403882



5 talizador obtenido como se ha descrito anteriormente y con un tamaño de partícula de 0,105 mm a 0,149 mm, la temperatura se estabilizó en 440°C, manteniendo un tiempo de contacto de 0,7 segundos, mientras las proporciones molares de la alimentación: isobutiraldehido/NH₃/Aire/N₂ fueron 1:4:20:22.

Del análisis de los productos así obtenidos fue posible deducir que el rendimiento en metacrilonitrilo, en tendiendo por rendimiento:

10 la relación $\frac{\text{g de C obtenido como metacrilonitrilo} \times 100}{\text{g de C alimentado como isobutiraldehido}}$,

ascendía a 35,5%.

EJEMPLO N° 2

15 Este ensayo se llevó a cabo siguiendo los mismos procedimientos y utilizando el mismo equipo descrito en el Ejemplo 1. En el reactor se cargaron 2,5 cc de un catalizador con un tamaño de partícula de 0,105 mm a 0,149 mm, obtenido disolviendo 11,5 g de ácido telúrico (H₆TeO₆) y
20 21,7 g de nitrato de cerio [Ce(NO₃)₃·6 H₂O] en agua. El volumen de la solución se llevó después hasta 53 ml y con ella se impregnaron 48,2 de sílice microesferoidal comercial. El material se secó entonces en una estufa a 110°C durante 12 horas y después se activó en aire a 620°C durante 8 horas.
252



403882

5 Una vez había sido cargado el catalizador en el reactor, se estabilizó la temperatura en 440°C, manteniendo el tiempo de contacto en 0,75 segundos y las proporciones molares de alimentación : isobutiraldehído/NH₃/aire/N₂ = 1:4:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos ha sido posible determinar que el rendimiento en metacrilonitrilo era igual a 41,8%.

10 También se averiguó que los productos orgánicos líquidos de la reacción tenían la siguiente distribución en tantos por ciento :

Metacroleína	14,7%
Acrilonitrilo	2,4%
Metacrilonitrilo	76,3%
15 Acetonitrilo	6,6%
Isobutironitrilo, isobutiraldehído y acetona	Pequeñas cantidades.

EJEMPLO Nº 3 :

20 Este ensayo se llevó a cabo según los mismos procedimientos y con el mismo equipo que los descritos en el ejemplo 1.

En el reactor se cargaron 2,5 cc del catalizador descrito en el ejemplo 2, que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm a 0,149 mm.

25 La temperatura del reactor se estabilizó en 460°C,



403882

mientras el tiempo de contacto se mantuvo en 0,75 segundos y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehido/H₂O/NH₃/aire/N₂ eran igual a 1:3:4:20:22.

5 Del análisis de los productos así obtenidos fué posible establecer que la distribución en tantos por ciento de los productos orgánicos líquidos era:

Acetona	0,7%
Metacroleina	24,7%
Acrilonitrilo	2,0%
10 Metacrilonitrilo	62,5%
Acetonitrilo	4,9%
Isobutiraldehido	0,6%
Isobutironitrilo	1,6%

EJEMPLO Nº 4 :

15 El ensayo se llevó a cabo según los procedimientos y con el mismo equipo descrito en el ejemplo 1.

20 En el reactor se cargaron 2,5 cc del catalizador descrito en el ejemplo 2 y, que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm a 0,149 mm. La temperatura se estabilizó en 460°C con un tiempo de contacto de 1,5 segundos y con proporciones de alimentación de isobutiraldehido/H₂O/NH₃/aire N₂ = 1:1:4:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos se descubrió que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 30,8%.



403882

EJEMPLO N° 5 :

Este ensayo se llevó a cabo con la misma técnica y con el mismo equipo que los descritos en el ejemplo 1. En el reactor se cargaron 2,5 cc del catalizador cuyo tamaño de partícula era de 0,105 mm a 0,149 mm, y que se había obtenido disolviendo 34,4 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) y 21,7 g de nitrato de cerio $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ en agua. El volumen se llevó después hasta 103 ml y con esta solución se impregnaron 97,5 g de sílice microesferoidal comercial. El material se secó entonces en una estufa a 110°C durante 12 horas y después se activó en aire durante 8 horas a 620°C.

Después de esto la temperatura del reactor se estabilizó en 400°C y el tiempo de contacto se mantuvo en 1,0 segundos. Las proporciones de alimentación: isobutiral dehidro/ NH_3 /aire/ N_2 = 1:4:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos se determinó que el rendimiento en metacrilonitrilo era de 31,1%

EJEMPLO N° 6 :

El ensayo se llevó a cabo con la misma técnica y con el mismo equipo que el descrito en el ejemplo 1.

El catalizador se preparó vertiendo en una cápsula de porcelana 232 ml de una solución comercial de tricloruro de titanio ($TiCl_3$) al 15% y añadiendo lentamente, con agitación simultánea, 45 ml de HNO_3 al 65% y luego

15 JUN 1972



403882

51,3 g de ácido telúrico (H_6TeO_6).

Después de haber llevado lentamente la mezcla hasta sequedad, el residuo se secó a $150^\circ C$ durante 12 horas y luego se activó en aire a $550^\circ C$ durante 12 horas.

5 La proporción atómica Te/Ti en el catalizador así obtenido es 1/0,9.

Después de cargar en el reactor 2,5 cc del catalizador obtenido como se ha descrito antes, y que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 0,105 mm y 0,149 mm, la temperatura se estabilizó en $440^\circ C$, mientras el tiempo de contacto se mantenía en 1 segundo y siendo las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 igual 1:4:12:30. Del análisis de los productos obtenidos fué posible determinar que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 47,2%.

EJEMPLO N° 7 :

Este ensayo se llevó a cabo siguiendo los mismos procedimientos y utilizando el mismo equipo descrito en el Ejemplo 1. En el reactor se cargaron 2,5 cc de un catalizador que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 0,105 mm y 0,149 mm, y obtenido vertiendo en una cápsula de porcelana 135,5 ml de una solución comercial de tricloruro de titanio ($TiCl_3$) al 15%, y añadiendo después lentamente y con agitación 20 ml de HNO_3 al 65%, y añadiendo finalmente 68,5 g de ácido telúrico (H_6TeO_6). Una vez que



403882

la mezcla había sido llevada lentamente hasta sequedad
el residuo se secó a 150°C durante 12 horas y después se
activó a 550°C durante 12 horas más. La proporción atómi-
ca Te/Ti en el catalizador así obtenido es 1/0,5. Después
5 de cargar el catalizador en el reactor se estabilizó la
temperatura en el mismo en 440°C, mientras que se mante-
nía el tiempo de contacto en 1,5 segundos y las propor-
ciones molares de alimentación: isobutiraldehído/NH₃/aire/
N₂ correspondían a 1:4:20:22.

10 Del análisis de los productos obtenidos se dedu-
jo que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a
37,9%.

EJEMPLO N° 8 :

Este ensayo se llevó a cabo según los mismos pro-
15 cedimientos y con el mismo equipo que los descritos en el
ejemplo 1. En el reactor se cargaron 2,5 cc de un catali-
zador que tenía un tamaño de partícula comprendido entre
0,105 mm y 0,149 mm, y obtenido vertiendo en una cápsula
de porcelana 103 ml de una solución comercial de tricloru-
20 ro de titanio (TiCl₃) al 15%, y añadiendo después lenta-
mente con agitación, 20 ml de HNO₃ al 65% y luego 68,5 g
de ácido telúrico (H₆TeO₆). Después de haber llevado lenta-
mente la muestra hasta sequedad, el residuo se secó a 150°C
25 te 8 horas. La proporción atómica Te/Ti en el catalizador

403882



así obtenido es 1/0,3. Después de haber cargado el catalizador en el reactor, la temperatura de reacción se estabilizó en 460°C, mientras que se mantenía el tiempo de contacto en 0,75 segundos y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 correspondían a 5 1:2:20:22. Del análisis de los productos obtenidos se dedujo que el rendimiento era igual a 41,6%, en metacrilonitrilo.

EJEMPLO N° 9 :

En el reactor se cargaron 2,5 cc del catalizador del ejemplo 8 y, operando según la misma técnica y con el mismo equipo del ejemplo 1, la temperatura de reacción se estabilizó en 485°C, mientras que se mantenía el tiempo de contacto en 0,75 segundos y las proporciones molares de alimentación de isobutiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 correspondían a 15 a 1:2:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos se dedujo que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 36,5%.

EJEMPLO N° 10 :

Este ensayo se llevó a cabo según el mismo procedimiento y con el mismo equipo descrito en el Ejemplo 1. En el reactor se cargaron 2,5 cc de un catalizador que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 0,105 mm y 0,149 mm, y obtenido oxidando lentamente 232 ml de una solución comercial de tricloruro de titanio (TiCl_3) al 15%, 25 con 45 ml de HNO_3 al 65%, y mezclándolo después con ácido

403882 15 JUN 1972



telúrico (H_6TeO_6). La solución resultante se concentró hasta un volumen de 162 ml y con ella se impregnaron luego 154,5 g de sílice microesferoidal comercial. El sólido así obtenido se secó durante 12 horas a 150°C y después se activó durante 8 horas a 600°C en aire. La proporción atómica Te/Ti en el catalizador es 1/0,9. Después de haber cargado el catalizador en el reactor, la temperatura de reacción se estabilizó en 440°C mientras que se mantenía el tiempo de contacto en 0,75 segundos y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 = 1:2:20:22.

Del análisis de los productos así obtenidos fue posible establecer que la distribución en tantos ciento de los productos orgánicos líquidos era la siguiente:

Metacroleína	31,8%
Acrilonitrilo	2,7%
Acetonitrilo	6,9%
Metacrilonitrilo	58,5%

el isobutiraldehído, la acetona y el isobutironitrilo se encontraban presentes en cantidades pequeñas.

EJEMPLO nº 11 :

El ensayo se llevó a cabo con la misma técnica y con el mismo equipo descrito en el Ejemplo 1.

El catalizador se preparó disolviendo 21,4 g de paramolibdato amónico $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 10 ml de

403882

15 JUN 1972



5 agua y 10 ml de peróxido de hidrógeno al 35%, y añadiendo después a esta solución 6,9 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) y 5 ml de HNO_3 al 65%. El líquido resultante se diluyó con agua hasta un volumen de 55 ml y con la solución así obtenida se impregnaron 68,5 g de alúmina esferoidal comercial.

Este producto se secó después durante 12 horas a $110^\circ C$ y luego se activó en aire durante 8 horas a $500^\circ C$. La proporción atómica Te/Mo en el catalizador así obtenido es $1/4$.

15 Una vez cargados en el reactor 2,5 cc del catalizador obtenido según se ha descrito antes, que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm - 0,149 mm, la temperatura se estabilizó en $420^\circ C$ mientras que se fijó el tiempo de contacto en 0,25 segundos, las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 fueron ajustadas a 1:2:20:22.

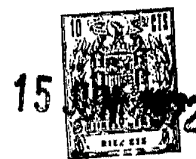
Del análisis de los productos así obtenidos fué posible establecer que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 32,4%.

20 EJEMPLO N° 12 :

El ensayo se llevó a cabo con la misma técnica y con el mismo equipo que los empleados en el Ejemplo 1.

25 En el reactor se cargaron 2,5 cc de un catalizador que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm - 0,149 mm obtenido disolviendo 42,8 g de paramolibdato amónico en

403882



20 ml de agua y 20 ml de peróxido de hidrógeno al 33%, añadiendo a esta solución 9,18 g de ácido telúrico y 10 ml de HNO₃ al 65%.

5 La solución así obtenida se llevó lentamente a sequedad con agitación constante. El residuo se secó después durante 12 horas a 110°C y luego se activó durante 8 horas en aire a 500°C. La proporción atómica Te/Mo en el catalizador así obtenido es 1/6.

10 Después de cargar el catalizador en el reactor, la temperatura en el propio reactor se estabilizó en 500°C, a la vez que se fijó el tiempo de contacto en 0,4 segundos y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/NH₃/aire/N₂ = 1:4:20:22.

15 Del análisis de los productos obtenidos fue posible establecer que el rendimiento en metacrilonitrilo era de 40,8%.

EJEMPLO N° 13 :

20 Este ensayo se llevó a cabo con la misma técnica y con el mismo equipo que los descritos en el ejemplo 1. En el reactor se cargaron 2,5 cc del catalizador que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm- 0,149 mm y que fue obtenido disolviendo 21,4 g de para-molibdato amónico

25 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 10 ml de agua y 10 ml de peróxido de hidrógeno al 35%, y añadiendo luego a esta solución 6,9 g de ácido telúrico (H₆TeO₆) y 5 ml de HNO₃ al 65%. El li-

403882



quido resultante se diluyó después con agua hasta alcanzar el volumen de 75 ml. Con la solución así obtenida se impregnaron 68,5 g de silicio microesferoidal comercial. El producto se secó después durante 12 horas a 110°C y luego se activó durante 8 horas más en aire a 500°C. La proporción atómica Te/Mo en el catalizador es 1/4.

Después de cargar en el reactor 2,5 cc del catalizador obtenido como se ha descrito anteriormente, y que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm - 0,149 mm, se estabilizó la temperatura en el reactor en 460°C, mientras que se mantenía el tiempo de contacto en 0,75 segundos y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/NH₃/aire/N₂ se mantuvieron en 1:4:20:22.

Del análisis de los productos así obtenidos se dedujo que la distribución en tantos por ciento de los productos orgánicos líquidos era:

Acrilonitrilo	2,0%
Metacronitrilo	36,7%
Acetonitrilo	54,6%
Isobutironitrilo	6,6%

El isobutiraldehído, la acetona y la metacroleína se encuentran presentes sólo en pequeñas cantidades.

EJEMPLO N° 14 :

Este ensayo se llevó a cabo con la misma técnica y con el mismo equipo que los descritos en el ejemplo 1.

25.5.72

403882

15 JUN 1964



En el reactor se cargaron 2,5 cc de un catalizador que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm - 0,149 mm, obtenido disolviendo 42,8 g de paramolibdato amónico

5 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ en 20 ml de agua y 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35%, y añadiendo después a esta solución 18,36 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) y 10 ml de HNO_3 al 65%.

La solución así obtenida se llevó después lentamente a sequedad con agitación constante. Después de esto el residuo se secó durante 12 horas a 110°C y luego se activó durante 8 horas en aire a 500°C. La proporción atómica Te/Mo en el catalizador es 1/3.

Una vez que el catalizador fue cargado en el reactor, se estabilizó la temperatura en 480°C, mientras el tiempo de contacto fué ajustado en 1,5 segundos y las proporciones molares de alimentación: isoburiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 se mantuvieron en 1:4:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos fue posible deducir que un rendimiento en metacrilonitrilo de 34,3%.

EJEMPLO Nº 15 :

20 Este ensayo se llevó a cabo según los mismos procedimientos y con el mismo equipo descritos en el ejemplo 1.

En el reactor se cargaron 2,5 cc de un catalizador que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 0,105 mm y 0,149 mm, obtenido disolviendo 42,8 g de paramolibdato amónico $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ en 30 ml de agua y 30 ml



403882

de peróxido de hidrógeno al 35%, y añadiendo después a esta solución 27,52 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) y 10 ml de HNO_3 al 65%. La solución así obtenida se llevó después lentamente hasta sequedad con agitación constante y el residuo se secó durante 12 horas a $100^\circ C$ y después se activó en aire a $500^\circ C$ durante 8 horas. La proporción atómica Te/Mo en el catalizador es 1/2.

Una vez cargado el catalizador en el reactor, se estabilizó la temperatura en $480^\circ C$, mientras que se ajustó el tiempo de contacto en 1,5 segundos y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 se mantuvieron en 1:3:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos fué posible deducir que la distribución en tantos por ciento de los productos orgánicos líquidos era la siguiente:

Acrilonitrilo	1,1%
Metacroleína	10,5%
Metacrilonitrilo	46,0%
Acetonitrilo	24,8%
Isobutironitrilo	17,5 %

EJEMPLO N° 16 :

El ensayo se llevó a cabo con la misma técnica y con el mismo equipo descrito en el ejemplo 1. El catalizador se preparó disolviendo 115,2 g de paramolibdato amónico $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 140 ml de agua a $60^\circ C$ y ver-

15 JUN 1962



403882

tiendo, después con agitación, la solución así obtenida en otra solución que estaba constituida por 118,2 g de nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y 48,96 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) en 200 ml de agua a 60°C.

5 La suspensión así obtenida se acidificó con 43 ml de HNO_3 al 65% y después se llevó lentamente hasta sequedad. El residuo se secó luego durante 12 horas a 150°C y luego se activó en aire durante 8 horas a 500°C. Las proporciones atómicas Te/Ce/Mo en el catalizador así obtenido correspondían a la fórmula empírica $\text{Te}_4\text{Ce}_5\text{Mo}_{12}$.

10 Después haber sido cargado en el reactor 2,5 cc del catalizador, obtenido como se ha descrito antes, y que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm y 0,149 mm, se estabilizó la temperatura en 440°C, mientras que se fijó el tiempo de contacto en 1 segundo y se mantenían las proporciones molares de alimentación de isobutiraldehído/
15 NH_3 /aire/ N_2 iguales a 1:2:20:22.

Del análisis de los productos así obtenidos fue posible deducir que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 38,7%.

20 EJEMPLO 17 :

Se cargaron en el reactor 2,5 cc del catalizador descrito en el ejemplo 16 y, operando con la misma técnica y utilizando el mismo equipo que el descrito en el ejemplo
25 1, se estabilizó la temperatura en 460°C mientras que se

15 JUN 1972



403882

mantenía el tiempo de contacto en 1 segundo y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 en 1:4:20:22.

5 Del análisis de los productos obtenidos se dedujo que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 43,2%.

EJEMPLO N° 18 :

10 Este ensayo se llevó a cabo según los mismos procedimientos y con el mismo equipo que los descritos en el ejemplo 1. El reactor se cargó primeramente con 2,5 cc de un catalizador que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 0,105 mm - 0,149 mm, obtenido disolviendo 115,2 g de paramolibdato amónico $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ en 140 ml de agua a 60°C y vertiendo luego con agitación la solución obtenida de este modo en otra solución constituida por 189 g
15 de nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y 48,96 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) en 250 ml de agua a 60°C.

20 La suspensión así obtenida se acidificó después con 43 ml de HNO_3 al 65% y lentamente se llevó hasta sequedad. El residuo se secó luego durante 12 horas a 150°C y luego se activó en aire durante 8 horas a 530°C. La fórmula empírica del catalizador es $\text{Te}_4\text{Ce}_8\text{Mo}_{12}$.

25 Después de cargar el catalizador en el reactor, la temperatura en el mismo se estabilizó en 450°C, mientras que se ajustó el tiempo de contacto en 1,5 segundos y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído

403882^{15 JUN}



$\text{NH}_3/\text{aire}/\text{N}_2$ correspondían a 1:2:20:22.

Del análisis de los productos así obtenidos se dedujo que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 33,3%.

5 EJEMPLO N° 19:

En este ensayo se cargaron en el reactor 2,5 cc del catalizador del ejemplo 18, operando según los procedimientos y el equipo descritos en el ejemplo 1, la temperatura del reactor se estabilizó en 420°C, mientras que se fijó el tiempo de contacto en 1,5 segundos y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/ $\text{NH}_3/\text{aire}/\text{N}_2$ se ajustaron en 1:3:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos se dedujo que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 37,2%.

15 EJEMPLO N° 20:

Este ensayo se llevó a cabo según la misma técnica y con el mismo equipo que los descritos en el ejemplo 1. Se cargaron en el reactor 2,5 g de un catalizador que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm - 0,149 mm, obtenido disolviendo 115,2 g de paramolibdato amónico $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ en 140 ml de agua a 60°C y vertiendo después, con agitación, la solución así obtenida en otra solución constituida por 23,3 g de nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ y 14,7 g de ácido telurico (H_6TeO_6) en 50 ml de agua a 60°C.



403882

La suspensión así obtenida se acidificó con 43 ml de HNO_3 al 65 % y se llevó después lentamente hasta sequedad. El residuo se secó luego a 150°C durante 12 horas y finalmente se activó durante 8 horas a 480°C en aire. La fórmula empírica del catalizador es $\text{Te}_{12}\text{Ce}_1\text{Mo}_{12}$.

Después de cargar el catalizador en el reactor se estabilizó la temperatura en el mismo en 470°C , mientras que se mantuvo el tiempo de contacto en 0,75 segundos y las proporciones molares: isobutiraldehido/ NH_3 /aire/ N_2 se fijaron en 1:2:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos se dedujo que la distribución en tantos por ciento de los productos orgánicos líquidos era la siguiente:

	Acrilonitrilo	2,6%
15	Metacronitrilo	48,0%
	Acetonitrilo	46,0%
	Isobutironitrilo	3,3%

mientras el isobutiraldehido, la acetona y la metacroleína se encontraban presentes sólo en pequeñas cantidades.

20 EJEMPLO N° 21:

El ensayo se llevó a cabo según la misma técnica y con el mismo equipo que los del ejemplo 1. En el reactor se cargaron 2,5 g de un catalizador que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm - 0,149 mm, y obtenido disolviendo 115,2 g de paramolibdato amónico $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ en 140 ml de agua a 60°C y vertiendo después con agita-

403882^{15 JUN 1975}



ción la solución así obtenida en otra solución constituida por 151,5 g de nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ y 14,7 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) en 200 ml de agua a 60°C. La suspensión se acidificó con 43 ml de HNO_3 al 65% y después se llevó hasta sequedad lentamente. El residuo se secó luego durante 12 horas a 150°C y luego se activó durante 8 horas en aire a 540°C. La fórmula empírica del catalizador era $\text{Te}_{1,2}\text{Ce}_7\text{Mo}_{12}$.

Después de cargar el reactor con el catalizador, se estabilizó la temperatura en el reactor en 480°C, mientras que se mantenía el tiempo de contacto en 1 segundo y las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído / NH_3 /aire/ N_2 se fijaron en 1:4:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos se dedujo que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 27,9%.

EJEMPLO N° 22

El ensayo se llevó a cabo según la misma técnica y con el mismo equipo que los descritos en el ejemplo 1.

En el reactor se cargaron 2,5 cc de un catalizador que tenía un tamaño de partícula de 0,105 mm - 0,149 mm, obtenido disolviendo 115,2 g de paramolibdato amónico

$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ en 42 ml de peróxido de hidrógeno al 35% y en 42 ml de agua, y después enfriando rápidamente a temperatura ambiente la solución resultante (solución 1).

Por separado, se disolvieron 118,2 g de nitrato de cerio

403882

15 JUN 1972



5 $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O]$ y 48,96 g de ácido telúrico (H_6TeO_6) en 150 ml de agua y 43 ml de ácido nítrico al 65% (solución 2). En este punto se mezclaron la solución 1 y la solución 2 y la mezcla se diluyó con agua hasta alcanzar un volumen total de 580 ml.

10 Con la solución resultante se impregnaron 523 g de sílice microesferoidal comercial, con agitación. El producto se dejó entonces en reposo durante varias horas, después de lo cual se secó durante 12 horas a 110°C, activándose luego en aire a 500°C durante otras 8 horas. La fórmula empírica del catalizador es $Te_4Ce_5Mo_{12}$.

15 Una vez cargado el reactor con el catalizador, la temperatura en éste se estabilizó en 440°C, mientras que se mantuvo el tiempo de contacto en 0,4 segundos y se fijaron las proporciones molares de alimentación: isobutiraldehído/ NH_3 /aire/ N_2 en 1:2:20:22.

Del análisis de los productos obtenidos fue posible deducir que el rendimiento en metacrilonitrilo ascendía a 36,9%.

20 EJEMPLO N° 23 :

En este ensayo se cargaron en el reactor 2,5 cc del catalizador del ejemplo 22 y, operando según la misma técnica y con el mismo equipo que los descritos en el ejemplo 1, se estabilizó la temperatura en el reactor en 460°C, con un tiempo de contacto fijado en 0,25 segundos y con pro-

403882

15 JUN 1972



porciones molares de alimentación: isobutiraldehído
/NH₃/aire/N₂ fijados en 1:4:20:22.

Del análisis de los productos así obtenidos
fué posible deducir que el contenido en metacrilonitrilo
ascendía a 44,0%.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Italia, el 16 de Junio de 1971 n^o 25902 A/71, 21 de
Julio de 1971 n^o 7518 A/71, 15 de Septiembre de 1971 n^o
28657 A/71 y n^o 28658 A/71, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España por VEINTE años, son los si-
guientes:

1.- Procedimiento para la preparación de nitrilos
 α - β insaturados por medio de la reacción en fase gaseo-
sa de aldehídos saturados que contienen de 3 a 8 átomos
de carbono, con oxígeno molecular y amoníaco, caracteri-
zado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de

25.5.72



15 JUN 1972
U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. 20540

403882

5 un catalizador que contiene telurio, titanio o cerio y oxígeno en una proporción atómica $Te/(Ti \text{ ó } Ce)$ comprendida entre 10 y 0,2, a una temperatura comprendida entre 300° y 600°C, con una proporción molar de alimentación de oxígeno/aldehído comprendida entre 1 y 10 y una proporción molar de NH_3 /aldehído comprendida entre 0,8 y 8.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene telurio, molibdeno y oxígeno en una proporción atómica comprendida entre 0,04 y 2.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene telurio, cerio, molibdeno y oxígeno, en el que las proporciones atómicas entre los elementos Te , Ce y Mo corresponden a la fórmula empírica $Te_xCe_yMo_z$, en la que x está comprendida entre 0,2 y 20, y está comprendida entre 0,5 y 20, y z está comprendida entre 1 y 30.

20 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, anteriores caracterizado porque el catalizador se utiliza sobre un soporte adecuado tal como sílice, alúmina, sílice-alúmina, carborundum ó piedra pómez.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aldehído utilizado es

25.5.72

- 30 -



15 JUN 1972

403882

isobutiraldehido y el nitrilo insaturado es el metacriloni-
trilo.

5 : 5 5.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla
gaseosa de reactivos se diluye con nitrógeno, vapor de agua
y CO₂.

10 7.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, caracterizado porque el aldehido
está contenido en la mezcla de reacción gaseosa en canti-
dades comprendidas entre 2% y 10% en volumen.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura
de reacción está comprendida entre 350° y 500°C.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, caracterizado porque la propor-
ción molar NH₃/aldehido en la mezcla de reacción está com-
prendida entre 1 y 6 y la relación molar O₂/aldehido está
comprendida entre 1,2 y 4.

20 10.- Procedimiento para la preparación de nitrilo-
los α - β insaturados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, y con los fines que se han especificado.

25

25.5.72

- 31 -





15 JUN 1972

403882

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder *[Handwritten Signature]*

25.5.72 LJM.

- 32 -

