

406349



PATENTE DE INVENCION

406349

Int. Cl.: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE OLEFINAS"

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

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 28151 A/71,
depositada en Italia en
2 de Septiembre de 1971.



406349

La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación de olefinas.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento en el que se utilizan catalizadores con-
5 teniendo hierro y antimonio en presencia de promotores.

En la técnica se conocen ya catalizadores para la oxidación y amonoxidación de olefinas, constituidos por hierro y antimonio, tal como se describe por ejemplo en la Patente japonesa Nº 420.264 (Nitto) y en la Patente belga Nº 622.025.

10 Es también conocido en la técnica que tales catalizadores pueden activarse mediante adición de promotores. Ello se describe por ejemplo en la Patente italiana Nº 359.097 y en la Patente norteamericana Nº 3.338.952. Particularmente en dicha Patente norteamericana Nº 3.338.952 se indica que
15 como promotores pueden utilizarse prácticamente todos los elementos del sistema periódico. Sin embargo, esta amplia definición de los elementos útiles como promotores está restringida, según la misma patente, a 25 elementos.

Por consiguiente, es de suponer que únicamente estos
20 elementos citados en esta lista restringida son activos como promotores de catalizadores de base de hierro y de antimonio.

Se ha descubierto ahora, sin embargo, que un catalizador que contenga hierro y antimonio, posiblemente en presencia de otros elementos, tiene una mejor actividad catalítica
25 cuando en el mismo se hallan presentes pequeñas cantidades de cobalto.

406349



El procedimiento para la oxidación de olefinas según la presente invención se caracteriza, esencialmente, porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de la fórmula empírica general



en la que

Me es un metal seleccionado entre el telurio y el arsénico

m es del orden de 0,1 a 1

10 n es del orden de 0 a 0,5

p es del orden de 0,005 a 1

q es del orden de 2,2 a 6,5

Este procedimiento puede emplearse ventajosamente para la síntesis de nitrilos insaturados partiendo de olefinas, amoníaco, oxígeno o gases que contengan oxígeno y de aldehidos y dienos insaturados partiendo de olefinas y oxígeno o aire y posiblemente agua. El procedimiento según la presente invención ha demostrado ser particularmente ventajoso para la síntesis de acrilonitrilo partiendo de propileno, amoníaco, 15 oxígeno o aire y operando a temperaturas del orden de 350°C a 500°C.

Para la preparación de dicho catalizador pueden utilizarse óxidos, sales y ácidos de los elementos destinados a formar parte de la composición catalítica, así como también 25 los propios elementos en estado metálico.

El catalizador que se utiliza en el procedimiento según

406349



la presente invención puede prepararse de acuerdo con los métodos utilizados convencionalmente para este tipo de compuestos. Por ejemplo, se puede obtener por co-precipitación partiendo de compuestos solubles de los metales mediante
5 adición de una solución alcalina acuosa. También se puede preparar mediante reacción de una sal soluble, tal como nitrato de hierro, con un óxido de antimonio y sometiendo el producto de la reacción a evaporación hasta que esté seco.

El compuesto de cobalto y los demás promotores eventuales pueden añadirse conjuntamente o separadamente en
10 cualquier fase de la preparación, pero preferiblemente antes de la calcinación del catalizador a elevada temperatura.

Los catalizadores preparados de acuerdo con las diferentes técnicas son siempre secados y al menos calcinados
15 hasta temperaturas del orden de 750°C a 250°C en aire durante un período de tiempo que varía entre 2 y 16 horas.

Estos catalizadores pueden utilizarse en el procedimiento según la presente invención como tales o bien sobre un soporte apropiado, tal como por ejemplo sílice, celite,
20 carborundo, óxido de titanio y similares.

El procedimiento puede realizarse tanto en reactores provistos de un lecho catalítico fijo como también en reactores provistos de un lecho catalítico fluido.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la presente
25 invención sin limitar la misma; los ejemplos 11 y 12 se indican a fines comparativos y no quedan incluidos en el ámbito de la presente invención.

406349



Ejemplo 1

404 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se calentaron a 80°C . Separadamente se disolvieron 5,8 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 cc de agua y se introdujeron en la solución de nitrato de hierro. La solución resultante se mantuvo bajo agitación a 80°C y se le fueron añadiendo en pequeñas cantidades 291,5 gramos de Sb_2O_3 .

Esta solución se secó a una temperatura de hasta 230°C durante 4 horas.

La masa resultante se granuló y calcinó a 800°C durante 2 horas. 6 cc del catalizador así obtenido se introdujeron en un reactor tubular de acero de un diámetro interior de 10 mm, calentado por un horno eléctrico.

La mezcla alimentada al reactor en cantidad de 4,3 l/h tenía la composición siguiente (proporciones molares): propileno/aire/amoniaco = 1/12/1,3.

Los experimentos, efectuados después de una estabilización apropiada a cada temperatura seleccionada y a una presión ligeramente superior a la atmosférica, dieron los resultados siguientes:

T °C	C (%)	S (%)	R (%)
450	76	72,5	55
465	82	72	59
480	87	68	59,2

siendo T la temperatura de reacción

C la conversión molar de propileno expresada en porcentaje

406349



S la selectividad molar a acrilonitrilo con respecto
a los moles de propileno convertido
R el rendimiento molar de acrilonitrilo con respecto
al propileno alimentado.

5 Ejemplo 2

Se preparó una solución de 404 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
en 100 cc de H_2O .

A dicha solución se añadió una solución conteniendo
5,8 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 11,5 gramos de H_6TeO_6 en
10 100 cc de H_2O .

La solución resultante se calentó a 70°C y se le fueron
añadiendo en pequeñas cantidades 291,5 gramos de Sb_2O_3 .

La mezcla final se secó y el polvo volvió a ser secado
en un horno a la temperatura de 200°C durante 8 horas.

15 El producto se granuló y se calcinó después a 800°C
durante 5 horas.

Los experimentos, efectuados después de una estabiliza-
ción conveniente a cada temperatura seleccionada, bajo las
condiciones experimentales mencionadas en el ejemplo 1,
20 dieron los siguientes resultados:

T °C	C (%)	S (%)	R (%)
450	76	72	55
470	89	84	75
475	96	81	78

25 Ejemplo 3

Un catalizador de la misma composición que el del ejem-
plo 2 se preparó de la manera siguiente.

406349



A una solución de 135 gramos de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 250 cc de H_2O se añadió una solución de 228 gramos de SbCl_3 en 400 cc de H_2O y 50 cc de HCl al 36 %.

A la solución resultante se añadió NH_4OH al 28 % hasta
5 la neutralización.

El precipitado se filtró y se lavó dos veces con 100 cc de agua.

Al precipitado se añadió una solución conteniendo 5,7 gramos de H_6TeO_6 y 2,4 gramos de CoCl_2 .

10 Luego se hirvió la mezcla hasta la extracción completa del H_2O .

El producto así obtenido se secó durante 8 horas a 250°C , se granuló y luego se calcinó a 850°C durante 4 horas. El catalizador, sometido a experimentos bajo las mismas con-
15 diciones que en el ejemplo 1, dió los siguientes resultados:

T ($^\circ\text{C}$)	C (%)	S (%)	R (%)
465	88	81	71
475	93	78	73

Ejemplo 4

20 Un catalizador de la misma composición que el descrito en el ejemplo 2, pero soportado sobre SiO_2 (30 % en peso) se preparó de la manera siguiente.

2,9 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 5,7 gramos de H_6TeO_6 se añadieron a una solución que contenía 202 gramos de
25 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 cc de agua. A dicha solución se fueron añadiendo en pequeñas porciones 145 gramos de Sb_2O_3 . A la pasta así obtenida se añadieron 280 gramos de sol SiO_2

406349



(30 % en peso de SiO_2) y esta mezcla se secó bajo agitación continua.

El producto obtenido se secó a 250°C durante 8 horas y se calcinó a 800°C durante 5 horas.

5 El catalizador, que se sometió a los mismos experimentos que en el ejemplo 1, dió los siguientes resultados:

T $^\circ\text{C}$	C (%)	S (%)	R (%)
470	85	82	70
480	93	79	73

10 Ejemplo 5

121,7 gramos de Sb en polvo se fueron añadiendo en pequeñas porciones a una solución constituida por 500 cc de HNO_3 al 65 % y 500 cc de H_2O .

15 La mezcla se mantuvo a 70°C durante 2 horas, después de lo cual se separó por decantación la capa líquida superior.

Al producto sólido se añadió una solución conteniendo 101 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 5,7 gramos de As_2O_5 , 7,2 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 250 cc de agua.

20 Esta mezcla se hirvió hasta que estuvo seca y el polvo obtenido de esta manera se secó a 250°C durante 8 horas.

El producto se granuló y se calcinó a 800°C durante 5 horas.

25 El catalizador, sometido a experimentos bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, dió los siguientes resultados:

406349



T (°C)	C (%)	S (%)	R (%)
450	66	84	55,4
470	77	79	60,8
480	81	77	62,4

5 Ejemplo 6

Un catalizador preparado al igual que en el ejemplo 5, pero calcinado a 920°C durante 5 horas, dió los siguientes resultados, sometido a experimentos bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1:

T (°C)	C (%)	S (%)	R (%)
450	62	76	47
470	71	74	53

10 Ejemplo 7

El catalizador descrito en el ejemplo 2 se utilizó para la reacción de amoxidación de isobuteno a metacrilonitrilo, bajo las siguientes condiciones experimentales: volumen del catalizador: 6 cc; cantidad de alimentación 3 l/h; composición de la mezcla de alimentación (proporción molar): isobuteno/aire/NH₃/H₂O = 1/15/1,3/5; presión de reacción ligeramente superior a la presión atmosférica.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

T (°C)	C (%)	S (%)	R (%)
400	78	76	59
420	95	74	70

25 Ejemplo 8

El catalizador descrito en el ejemplo 2 se utilizó para la reacción de oxidación de propileno a acroleína, bajo las

406349



siguientes condiciones experimentales: volumen del catalizador 6 cc; cantidad de alimentación 3,5 l/h; composición de la mezcla de alimentación (proporción molar): propileno/aire/H₂O = 1/15/5; presión de reacción ligeramente superior a la presión atmosférica.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

T (°C)	C (%)	S (%)	R (%)
450	82	80	66
460	88	77	68

10 Ejemplo 9

El catalizador descrito en el ejemplo 2 se utilizó para la reacción de oxidación de isobuteno a metacroleína, bajo las siguientes condiciones experimentales: volumen del catalizador 6 cc; cantidad de alimentación 5,5 l/h; composición de la mezcla de alimentación (proporción molar): isobuteno/aire/H₂O = 1/20/5; presión de la reacción ligeramente superior a la presión atmosférica.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

T (°C)	C (%)	S (%)	R (%)
400	90	65	58
410	94	62	58

Ejemplo 10

El catalizador descrito en el ejemplo 2 se utilizó para la reacción de deshidrogenación oxidativa de butenos (isómeros puros o mezclas de isómeros) a butadieno, bajo las siguientes condiciones experimentales: volumen del catalizador 6 cc; cantidad de alimentación: 2,5 l/h; composición de la mezcla

406349



de alimentación (proporción molar): olefina/aire/H₂O = 1/8/2;
 presión de la reacción ligeramente superior a la presión
 atmosférica.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

5		T (°C)	C (%)	S (%)	R (%)
	buteno-1	390	94	88	83
	buteno-2	415	75	76	57
	buteno-1 50 %	} 410	83	80	66
	buteno-2 50 %				

10 Ejemplo 11

Un catalizador de una proporción molar entre antimonio
 y hierro igual a 2/1 se preparó de la manera siguiente:

291,5 gramos de Sb₂O₃ se fueron añadiendo en pequeñas
 porciones a una solución de 404 gramos de Fe(NO₃)₃·9H₂O en
 15 100 cc de H₂O, calentada a 80°C bajo agitación.

La mezcla resultante se secó y el polvo se secó adi-
 cionalmente a 250°C durante 8 horas.

Después se granuló el producto y se calcinó a 800°C
 durante 5 horas.

20 El catalizador se utilizó en un microrreactor para la
 amoxidación a acrilonitrilo, bajo las condiciones del ejem-
 plo 1; se obtuvieron los siguientes resultados:

	T (°C)	C (%)	S (%)	R (%)
	440	73	70	51,1
25	455	80	68	54,4
	465	84	65	54,6

406349



Ejemplo 12

Un catalizador de proporción molar entre antimonio, hierro y telurio igual a 2/1/0,05 se preparó de la manera siguiente:

- 5 291,5 gramos de Sb_2O_3 se fueron añadiendo en pequeñas porciones a una solución de 404 gramos de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en 100 cc de H_2O , a la temperatura de $80^\circ C$, bajo agitación.

La mezcla resultante se secó y el polvo se secó adicionalmente a $250^\circ C$ durante 4 horas. Este polvo se impregnó con
 10 una solución acuosa obtenida por disolución de 11,5 gramos de H_6TeO_6 en 50 cc de agua. La mezcla se volvió a secar, se conformó en tabletas y se calcinó a $800^\circ C$ durante 2 horas.

El catalizador se utilizó en un microrreactor para la reacción de amoxidación de propileno a acrilonitrilo, bajo
 15 las condiciones descritas en el ejemplo 1.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

T ($^\circ C$)	C (%)	S (%)	R (%)
460	72	76	54,7
475	81	74	60
20 485	85	71	60,3

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
 25 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N^o 28151 A/71, depositada

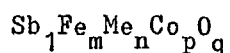
Rej

406349



en Italia en 2 de Septiembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las 5 siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la oxidación de olefinas, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de la fórmula general



10 en la que

Me es un metal tal como telurio y arsénico,

m es del orden de 0,1 a 1

n es del orden de 0 a 0,5

p es del orden de 0,005 a 1

15 q es del orden de 2,2 a 6,5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho catalizador se utiliza sobre un soporte de sílice, celite, carborundo, óxido de titanio.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, 20 caracterizado porque se aplica a la síntesis de nitrilos insaturados partiendo de olefinas, amoníaco y oxígeno o gases que contengan oxígeno y operando a temperaturas del orden de 400 a 500°C.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, 25 caracterizado porque se aplica a la síntesis de diolefinas partiendo de olefinas y oxígeno o gases que contengan oxígeno y operando a temperaturas del orden de 350°C a 500°C.

kg

406349



5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se aplica a la síntesis de aldehidos insaturados partiendo de olefinas y oxígeno o gases que contengan oxígeno y operando a temperaturas del orden de 350°C a 500°C.

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

BARCELONA, 17 de Agosto de 1972.

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
D. D. Firmador. W. Stöbel-Sioner

keg