

406363



PATENTE DE INVENCION

406363

Int. Cl.: C 0 7 C

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

sobre:

"PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCION CATALITICA DE
NITRILOS INSATURADOS"

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

Prioridad: Solicitud de Patente N° 28154 A/71,
depositada en Italia en
2 de Septiembre de 1971.

406363

22 1972



La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción catalítica de nitrilos insaturados partiendo de olefinas, amoníaco y oxígeno.

Más particularmente se refiere la presente invención a perfeccionamientos en los procedimientos para la síntesis de nitrilos insaturados partiendo de olefinas, amoníaco y oxígeno en presencia de catalizadores que contengan antimonio.

En las Patentes japonesa Nº 420.264, belgas Nos. 592.434 y 622.025, y norteamericanas Nos. 3.198.750, 3.200.081, 3.200.084 y 3.264.225 se describen ya procedimientos para la síntesis de nitrilos insaturados partiendo de olefinas, amoníaco y oxígeno, en los que se utilizan catalizadores de base de antimonio tales como los pares antimonio-estaño, antimonio-uranio, antimonio-cerio, antimonio-manganeso, antimonio-torio y similares, conteniendo eventualmente también otros elementos como promotores seleccionados de uno o varios de los siguientes metales: tungsteno, vanadio, telurio, cerio, arsénico, cobre, plata, bismuto, manganeso, molibdeno, etc., tal como se describe en la Patente norteamericana Nº 3.338.952 y en la Patente belga Nº 730.696.

Estos catalizadores pueden ser utilizados como tales o bien sobre soportes apropiados tales como sílice, celite, carborundo, dióxido de titanio y similares.

Es también sabido que estos catalizadores pueden utilizarse tanto en lecho fijo como en lecho fluido. El uso de los catalizadores en lecho fijo presenta con respecto al lecho fluido las ventajas de que no se producen pérdidas

406363



de catalizador por fricción y de que no son necesarios dispositivos especiales para la recuperación y el reciclado del catalizador.

Por otra parte, el uso de lecho fijo requiere que la temperatura de la reacción sea controlada para evitar sobrecalentamientos.

Particularmente para esta finalidad se suele añadir vapor a la alimentación.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que cuando se utiliza como componente de la alimentación un gas seleccionado de entre los hidrocarburos saturados que tengan de 1 a 5 átomos de carbono o gases que contengan dichos hidrocarburos, se produce un aumento considerable de la selectividad respecto al nitrilo insaturado trabajando con los catalizadores de base de antimonio arriba mencionados.

Se supone que los hidrocarburos saturados utilizados en la alimentación, además de tener un efecto beneficioso respecto al control de la temperatura de la reacción, tienen también un efecto favorable de naturaleza química sobre el propio catalizador.

La cantidad de hidrocarburos saturados alimentados puede ser del orden de 1 a 50 moles de hidrocarburo por mol de olefina introducida, preferiblemente de 3 a 30.

La temperatura de la reacción se mantiene ventajosamente entre los límites corrientes para la reacción de amoxidación, preferiblemente entre 400 y 500°C.

La cantidad de oxígeno alimentada, generalmente en forma

406363



de aire, es de 1-5 moles por mol de olefina.

El amoníaco se alimenta en una cantidad de 0,8-1,5 moles por mol de olefina.

Se ha podido comprobar que el metano resulta particular-
5 mente ventajoso en las reacciones de síntesis de acrilonitrilo
partiendo de propileno, amoníaco y oxígeno o gases que lo
contengan, utilizándose catalizadores de base de antimonio
y hierro y catalizadores de base de antimonio y estaño, con-
teniendo eventualmente promotores seleccionados de uno o
10 varios de los siguientes metales: Cu, Ag, Te, Bi, Nb, Ce,
Mn, W, Mo, Co, Ni, Zn, Cd, U, Th y otros metales conocidos.

Aunque el procedimiento según la presente invención se
ilustrará a continuación con referencia al uso de un catali-
zador de lecho fijo, se puede también utilizar fácilmente en
15 el caso de un catalizador de lecho fluido.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la inven-
ción sin limitar la misma en modo alguno.

Los ejemplos 1 a 5 ilustran la preparación de varios
tipos de catalizadores que contengan antimonio.

20 En las tablas 1 a 5 se indican los resultados de los
experimentos de síntesis de acrilonitrilo efectuados con los
diferentes catalizadores de los ejemplos y con una alimenta-
ción que contenga metano.

Los experimentos de síntesis de acrilonitrilo se han
25 efectuado tanto en un microrreactor constituido por un tubo
cilíndrico de acero inoxidable de 150 mm de longitud, con un
diámetro de 10 mm, y calentado por un horno eléctrico, como

406363



también en un reactor de 1 m de longitud, de unos 25 mm de diámetro, y calentado por un baño de sales fundidas.

Bajo el término velocidad espacial, en las tablas, debe entenderse el número de centímetros cúbicos normales de propileno alimentado por centímetro cúbico de lecho de catalizador y por hora; bajo el término selectividad debe entenderse la proporción (expresada en porcentaje) entre los moles de ACN producido y el número de moles de etileno reaccionado (ACN = acrilonitrilo); bajo el término conversión debe entenderse la proporción (expresada en porcentaje) entre los moles de propileno reaccionado y los moles de propileno alimentado.

El examen de los resultados de las tablas 1 a 5 demuestra que en todos los casos ilustrados se produce un efecto beneficioso en la selectividad respecto al acrilonitrilo debido a la utilización del procedimiento de la presente invención.

El ejemplo 6 y la tabla 6 indican, a título comparativo, los resultados completamente negativos obtenidos trabajando de acuerdo con la presente invención en presencia de un catalizador del tipo de molibdatos o fosfomolibdatos o heteropolisales de molibdeno, bien conocidos como catalizadores de amonoxidación.

Ejemplo 1

1250 gramos de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) se fundieron a la temperatura de 70°C .

Bajo agitación se fueron añadiendo en pequeñas cantidades 455 gramos de Sb_2O_3 .

Toda la mezcla se secó y se calcinó hasta la tempera-

406363



tura de 250°C.

El polvo se mezcló con un 20 % en peso de bicarbonato amónico y un 5 % en peso de estearina; la masa resultante se humedeció con un 3 % de agua y se transformó por extru-
5 sión en pequeños cilindros de un diámetro de 3 mm y de una longitud comprendida entre 4 y 5 mm.

El catalizador se activó de la siguiente manera: se calentó en una mufla a la temperatura de 100°C durante 4 horas; luego se aumentó la temperatura a 300°C en 12 horas,
10 después a 650°C en 4 horas y finalmente a 800°C en 1 hora, manteniéndose dicho valor de temperatura durante 2 horas.

El catalizador así obtenido se redujo a un tamaño apropiado y se utilizó para la síntesis de acrilonitrilo.

Los resultados de este experimento se indican en la
15 tabla 1, como también las condiciones del experimento.

Ejemplo 2

684 gramos de tricloruro de antimonio se disolvieron en 2000 cc de agua y, separadamente, se disolvieron 540 gramos de cloruro de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 1000 cc de agua.

20 La primera solución se mezcló con la segunda y, bajo agitación en caliente, se neutralizó la solución resultante mediante una solución concentrada al 32 % de NH_4OH , precipitándose así los oxicompuestos de hierro y antimonio.

El precipitado se filtró y se lavó tres veces con agua
25 ligeramente amoniacal.

Separadamente se disolvieron 18,2 gramos de ácido telúrico (H_6TeO_6) en 200 cc de agua.

406363



El precipitado se impregnó con esta solución y toda la mezcla se secó mediante calentamiento.

El polvo se mezcló con un 30 % en peso de bicarbonato y con un 5 % en peso de grafito y se moldeó en forma de tabletas de 6 mm de altura y de un diámetro de 5 mm.

La preparación del catalizador se continuó de la forma descrita en el ejemplo 1.

Las condiciones experimentales de la reacción de amoxidación del propileno, así como los resultados obtenidos, se indican en la tabla 2.

Ejemplo 3

900 gramos de una solución al 45 % en peso de nitrato de hierro se calentaron a 80°C, y a dicha solución se fueron añadiendo en pequeñas cantidades 322 gramos de Sb_2O_3 , manteniéndose la temperatura cerca de 100°C.

Separadamente se disolvieron 4,7 gramos de tungstato de amonio ($5(NH_4)_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 5H_2O$) y 7 gramos de ácido telúrico (H_2TeO_4) en 100 cc de agua y 50 cc de 120 volúmenes de peróxido de hidrógeno.

Esta solución se añadió a la suspensión anteriormente preparada y la mezcla se secó mediante calentamiento hasta 250°C bajo agitación continua.

La mezcla pulverulenta resultante se mezcló con un 10 % en peso de urea, se humedeció y se transformó por extrusión en pequeños cilindros de 5 mm de longitud y con un diámetro de 3 mm.

La preparación del catalizador se continuó de acuerdo

406363



con el ejemplo 1.

Las condiciones experimentales para la reacción de amoxidación de propileno, así como los resultados, se indican en la tabla 3.

5 Ejemplo 4

56 gramos de hierro metálico en polvo se añadieron a una solución de 500 cc de ácido nítrico caliente concentrado al 65 %.

El calentamiento se continuó bajo agitación hasta que
10 los vapores nitrosos terminaron de desprenderse y todo el hierro estaba en solución en forma de nitrato férrico.

Separadamente se atacaron 342 gramos de antimonio metálico en polvo mediante 1000 cc de ácido nítrico concentrado y caliente.

15 Lentamente se fue añadiendo la suspensión de óxidos de antimonio a la solución de nitrato férrico, bajo continua agitación.

Se añadieron luego 670 cc de sol de sílice "Ludox" con un 30 % de SiO_2 y la mezcla total se secó por calenta-
20 miento a 300°C .

7,8 gramos de tungstato de amonio ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y 11,4 gramos de ácido telúrico (H_6TeO_6) se disolvieron en 100 cc de agua y 50 cc de 120 volúmenes de peróxido de hidrógeno.

25 La masa anteriormente secada se impregnó con esta solución y se volvió a secar.

La preparación del catalizador se continuó de acuerdo

406363



con lo descrito en el ejemplo 1.

En la tabla 4 se indican las condiciones de reacción en la amoxidación de propileno y los resultados experimentales.

5 Ejemplo 5

A una solución caliente de 200 gramos de HNO_3 al 65 % en 800 cc de agua se añadieron 47,5 gramos de Sn metálico en polvo fino.

La mezcla se mantuvo caliente bajo agitación hasta que
10 terminó el desprendimiento de vapores nitrosos.

Separadamente se añadieron 200 gramos de Sb metálico en polvo a 1500 gramos de HNO_3 al 65 %; la suspensión se mantuvo bajo agitación hasta la eliminación de los vapores nitrosos.

15 Esta suspensión, todavía caliente, se añadió bajo agitación a la mezcla precedentemente preparada y la totalidad se mantuvo a 80°C durante 1 hora.

El sólido resultante se dejó depositarse, la capa líquida superior se extrajo por decantación y el precipitado se
20 lavó tres veces con H_2O .

El precipitado se filtró, se secó a 200°C durante 2 horas, se mezcló con un 20 % de bicarbonato amónico y con un 4 % de estearina y se moldeó en tabletas.

El catalizador así preparado se activó a 800°C durante
25 4 horas.

Una muestra de catalizador suficiente para obtener 6 cc de polvo de 50-100 mallas ASTM se experimentó en un micro-

406363



reactor para la reacción de amoxidación de propileno; el catalizador restante se experimentó en un reactor de lecho fijo. Las condiciones experimentales y los resultados se indican en la tabla 5.

TABLA 1

Experimentos de síntesis de acrilonitrilo mediante el catalizador del ejemplo 1.

	<u>Microrreactor</u>			<u>Reactor de lecho fijo, 25,4 mm de diámetro</u>	
Velocidad espacial de C_3H_6 (cc/cc de catalizador por hora)	50	50	50	30	30
Alimentación (composición):					
C_3H_6 en moles	1	1	1	1	1
NH_3 en moles	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2
Aire en moles	12,5	12,5	12,5	15	15
H_2O en moles	10	0	0	30	0
CH_4 en moles	0	10	10	0	30
Temperatura de la reacción $^{\circ}C$	470	460	475	465	460
Conversión de C_3H_6 en moles %	79,8	83,1	92,1	60,4	61,2
Selectividad respecto a acrilonitrilo en moles %	70,6	79,5	78,4	69,1	79,8

TABLA 2

406363

22 1972

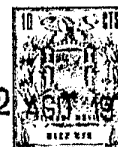


TABLA 2

Experimentos de síntesis de acrilonitrilo mediante el catalizador del ejemplo 2.

	Microrreactor			Reactor de lecho fijo, 25,4 mm de diámetro	
	50	50	25	30	30
Velocidad espacial de C_3H_6 (cc/cc de catalizador por hora)	50	50	25	30	30
Alimentación (composición):					
C_3H_6 en moles	1	1	1	1	1
NH_3 en moles	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2
Aire en moles	12,5	12,5	12,5	15	15
H_2O en moles	10	0	0	30	0
CH_4 en moles	0	10	10	0	30
Temperatura de la reacción $^{\circ}C$	475	470	475	470	470
Conversión de C_3H_6 en moles %	82,7	81,8	90,6	63,2	64,9
Selectividad respecto a acrilonitrilo en moles %	73,1	83,3	80,7	73,0	79,8

TABLA 3

406363



TABLA 3

Experimentos de síntesis de acrilonitrilo mediante el catalizador del ejemplo 3.

	Microrreactor				Reactor de lecho fijo, 25,4 mm de diámetro		
Velocidad espacial de C_3H_6 (cc/cc de catalizador por hora)	50	50	50	50	30	30	20
Alimentación (composición):							
C_3H_6 en moles	1	1	1	1	1	1	1
NH_3 en moles	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2
Aire en moles	13,5	13	13,5	13,5	15	15	15
H_2O en moles	15	10	0	0	30	0	0
CH_4 en moles	0	0	10	10	0	30	30
Temperatura de la reacción °C	475	475	475	485	475	477	480
Conversión de C_3H_6 en moles %	70,6	78,4	86,8	93,2	56,2	60,3	72,8
Selectividad respecto a acrilonitrilo en moles %	70,2	74,0	88,0	87,5	67,4	86,5	88,1

TABLA 4

406363



TABLA 4

Experimentos de síntesis de acrilonitrilo mediante el catalizador del ejemplo 4.

	Microrreactor			Reactor de lecho fijo, 25,4 mm de diámetro	
	50	50	25	30	30
Velocidad espacial de C_3H_6 (cc/cc de catalizador por hora)	50	50	25	30	30
Alimentación (composición):					
C_3H_6 en moles	1	1	1	1	1
NH_3 en moles	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2
Aire en moles	13	13	12,5	15	15
H_2O en moles	10	0	0	30	0
CH_4 en moles	0	10	10	0	30
Temperatura de la reacción $^{\circ}C$	470	470	465	475	475
Conversión de C_3H_6 en moles %	77,2	81,0	88,5	62,2	61,4
Selectividad respecto a acrilonitrilo en moles %	71,9	85,4	86,2	70,8	86,8

TABLA 5

406363



22 1972

TABLA 5

Experimentos de síntesis de acrilonitrilo mediante el catalizador del ejemplo 5.

	<u>Microrreactor</u>		<u>Reactor de lecho fijo, 25,4 mm de diámetro</u>	
Velocidad espacial de C_3H_6 (cc/cc de catalizador por hora)	25	25	30	30
Alimentación (composición):				
C_3H_6 en moles	1	1	1	1
NH_3 en moles	1,3	1,3	1,2	1,2
Aire en moles	12	12	15	15
H_2O en moles	10	0	30	0
CH_4 en moles	0	10	0	30
Temperatura de la reacción $^{\circ}C$	480	475		
Conversión de C_3H_6 en moles %	71,9	70,4	62,4	60,2
Selectividad respecto a acrilonitrilo en moles %	72,6	79,8	71,5	81,3

Ejemplo 6

23,4 gramos de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ se disolvieron en 50 cc de agua y 5 cc de ácido nítrico concentrado al 65 %.

Separadamente se disolvieron 11,4 gramos de paramolibdato 5 amónico en 100 cc de agua y 75 cc de amoníaco al 28 %.

La solución de nitrato de bismuto se introdujo en la solución de paramolibdato amónico, y se sometió a agitación



406363

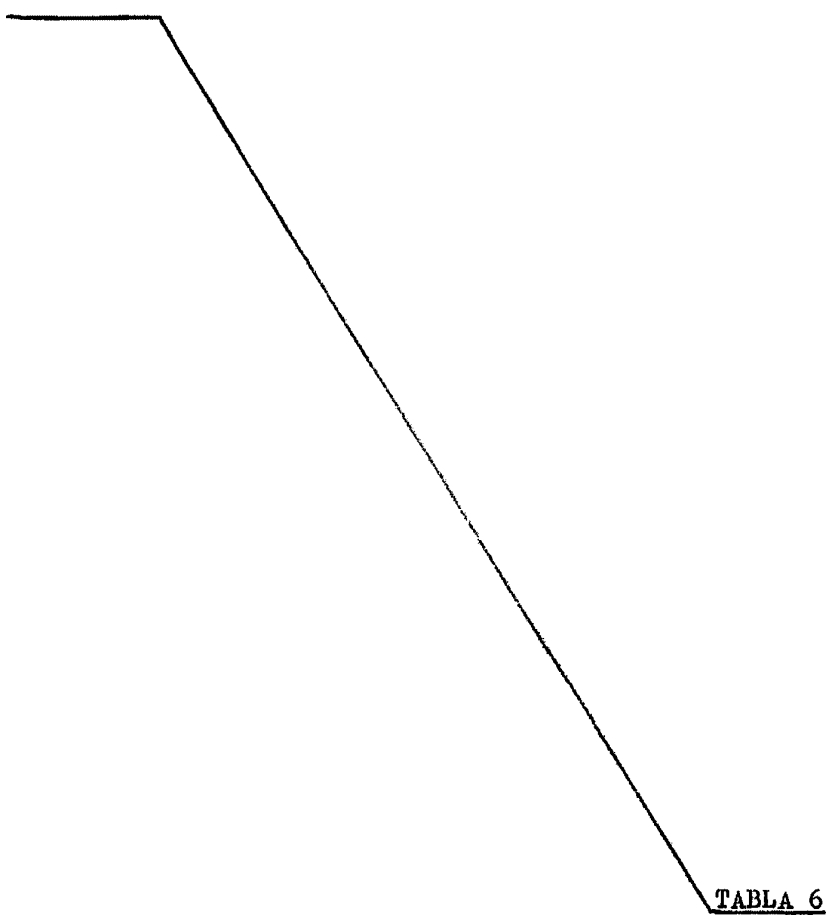
durante 1 hora.

El precipitado se filtró y se lavó dos veces con agua amoniacal al 2 %. El precipitado se dispersó en 200 cc de agua, previa adición de 102 gramos de sol de sílice "Ludox" al 30 %.

La mezcla se secó bajo agitación. Luego se calcinó en una mufla a 500°C durante 4 horas en una corriente de aire.

El catalizador así obtenido se utilizó para la síntesis de acrilonitrilo.

Los resultados se indican en la tabla 6 conjuntamente con las condiciones experimentales.



406363



22/03/1972

TABLA 6

	<u>Microrreactor</u>	
Velocidad espacial de C_3H_6 (cc/cc de catalizador por hora)	50	50
Alimentación (composición):		
C_3H_6 en moles	1	1
NH_3 en moles	1,3	1,3
Aire en moles	12	12
H_2O en moles	0	10
CH_4 en moles	10	0
Temperatura de la reacción °C	475	475
Conversión de C_3H_6 en moles %	87,8	88,2
Selectividad respecto a acroleína en moles %	23,2	2,7
Selectividad respecto a acrilonitrilo en moles %	42,5	65

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. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la solicitud de Patente Nº 28154 A/71, depositada

Rz

406363

22 de Mayo 1972



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
5 las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento mejorado para la producción catalítica de nitrilos insaturados, partiendo de olefinas, amoníaco y oxígeno o gases que contengan oxígeno, y utilizando catalizadores de base de antimonio, caracterizado porque a la
10 zona de reacción se alimenta, conjuntamente con las sustancias reaccionantes, un gas seleccionado de entre los hidrocarburos saturados que tengan de 1 a 5 átomos de carbono.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de hidrocarburos saturados ali-
15 mentados es del orden de 1 a 50 moles de hidrocarburos por mol de olefina, y preferiblemente de 3 a 30.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidrocarburo saturado es metano.

20 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador que contiene antimonio se constituye por oxicompuestos de hierro y antimonio.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el catalizador contiene como promotores uno
25 o varios de los siguientes metales: cobre, plata, telurio, bismuto, niobio, cerio, manganeso, tungsteno, molibdeno y vanadio.

leg

406363

22 1972



6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el catalizador se constituye por oxicompuestos de estaño y antimonio.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 400 y 500°C.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de oxígeno alimentado como tal o en forma de aire es de 1 a 5 moles por mol de olefina.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el amoníaco se alimenta en una cantidad que oscila entre 0,8 y 1,5 moles por mol de olefina.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la olefina alimentada es propileno y el producto obtenido es acrilonitrilo.

11ª.- PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCION CATALITICA DE NITRILOS INSATURADOS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de dieciocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 22 de Agosto de 1972

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI
Firmados: W. Stöhl Stöner

129