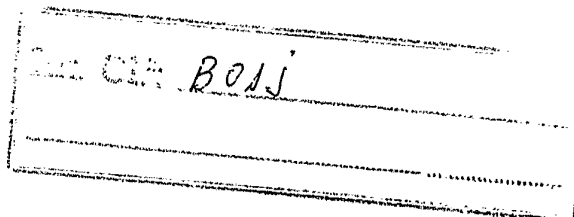


0.10519



PATENTE DE INVENCION

412313



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PERFECCIONAMIENTOS EN CATALIZADORES APTOS PARA LA OXIDACION Y LA AMOXIDACION DE OLEFINAS"

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

Prioridad: Solicitud de Patente N^o 21249 A/72,
depositada en Italia en
1 de Marzo de 1972.

412313



La presente invención se refiere a perfeccionamientos en catalizadores aptos para la oxidación y la amoxidación de olefinas. Estos catalizadores se emplean para la síntesis de nitrilos insaturados, aldehidos insaturados y dienos conjugados, a partir de olefinas.

En la técnica se conocen ya catalizadores para la oxidación y la amoxidación de olefinas; los más importantes de entre ellos son los que comprenden oxicompuestos formados por al menos dos elementos, particularmente Mo-Bi, Sb-U, Sb-Sn, Sb-Fe.

Es también conocido por la Patente norteamericana Nº 3.164.627 que el telurio en forma oxidada ha sido propuesto para la producción de nitrilos insaturados haciendo reaccionar olefinas, oxígeno o un gas que contenga oxígeno y amoníaco.

En la Patente norteamericana 3.164.626 se describe también el empleo de telurio, en mezcla con óxidos de otros elementos, como catalizador para la reacción de amoxidación.

Estos catalizadores que contienen telurio presentan una buena selectividad en la síntesis de acrilonitrilo a partir de propileno, amoníaco y oxígeno; sin embargo, adolecen de múltiples inconvenientes debido a la presencia de reacciones altamente exotérmicas que hacen muy difícil el control térmico de dicha reacción, así como a la necesidad de alimentar grandes cantidades de amoníaco para obtener buenas selectividades respecto a nitrilos, debido a la tendencia de dichos catalizadores a descomponerlo y a la tendencia a formar grandes cantidades de subproductos que contienen nitrógeno,

412313



por ejemplo ácido cianhídrico y acetonitrilo.

Otros inconvenientes se deben a la vida relativamente corta de los catalizadores conocidos en los procesos mencionados, de modo que se presenta la necesidad de frecuentes regeneraciones o incluso de sustitución del catalizador, cuando la regeneración del mismo no sea posible, con el consiguiente aumento de los costos.

Además, los catalizadores conocidos requieren tiempos de contacto de larga duración para la obtención de buenas conversiones, y también operaciones relativamente complicadas para su preparación.

Ahora se han descubierto, y ello constituye el objeto de la presente invención, ciertos perfeccionamientos en catalizadores aptos para la oxidación y la amoxidación de olefinas, que permiten evitar los inconvenientes arriba citados y realizar de manera sencilla y económica un procedimiento para la transformación de hidrocarburos olefínicos en nitrilos, aldehídos insaturados y dienos conjugados.

Los perfeccionamientos según la presente invención se caracterizan porque dichos catalizadores se constituyen por una mezcla de oxicompuestos de titanio y telurio, escogiéndose la relación atómica entre ambos elementos entre $Te/Ti = 10 : 1$ y $Te/Ti = 1 : 5$.

Cabe mencionar particularmente, dentro de la gama de composiciones indicada, el $TiTe_3O_8$, telurato de titanio, la presencia del cual se ha podido comprobar mediante análisis de rayos X.

La mezcla indicada puede emplearse como tal o, alterna-

412313



tivamente, pueden añadirse a la misma uno o más elementos.

Entre estos otros elementos, pueden emplearse particularmente los elementos pertenecientes al quinto grupo del sistema periódico, entre los cuales cabe citar el fósforo.

El elemento añadido debe estar presente en una relación atómica, en comparación con la suma de los átomos de titanio y telurio, no superior a 1 : 5.

El catalizador perfeccionado según la presente invención puede prepararse a partir de materias primas normalmente disponibles, y el proceso de preparación depende del tipo de materia prima escogida y comprende, en todo caso, una serie de operaciones bien conocidas para las personas entendidas en la materia, tales como precipitación, coprecipitación, filtración, secado, atomización, calcinación, extrusión y tableteado.

Con respecto al telurio, resulta ventajoso emplear telurio metálico, óxido de telurio (TeO_2), ácido telúrico (H_2TeO_4 y H_6TeO_6); con respecto al titanio, puede emplearse dióxido de titanio (rutilo y anatasa), tricloruro y tetracloruro de titanio.

Según se ha indicado más arriba, la relación atómica entre el titanio y el telurio presentes en el catalizador se escoge entre 10 : 1 y 1 : 5, preferiblemente entre 5 : 1 y 1 : 3.

El catalizador perfeccionado así obtenido se emplea para la producción de nitrilos, oxiderivados, dienos conjugados operando en lecho fijo o fluido según procesos en los

412313



que se emplea una olefina, oxígeno o gas que contenga oxígeno y, en el caso de nitrilos, amoníaco, a una temperatura comprendida entre 350 y 550°C, preferiblemente entre 400 y 500°C.

5 La reacción mediante empleo de los catalizadores perfeccionados según la invención es particularmente útil cuando el compuesto olefínico de partida se selecciona entre propileno e isobutileno con un grado de pureza más o menos elevado.

10 El oxígeno se introduce generalmente como aire, a fin de aprovechar la ventaja de la presencia de nitrógeno para la disipación del calor generado durante la reacción de oxidación.

 La relación molar en la que se hacen reaccionar la olefina y el aire está comprendida entre 1 : 5 y 1 : 15, preferiblemente entre 1 : 10 y 1 : 13.

 Cuando se emplea el amoníaco, éste se alimenta en una relación molar con respecto a la olefina comprendida entre 1,5 : 1 y 0,9 : 1.

20 Generalmente, las reacciones de amoxidación y oxidación se efectúan en presencia de vapor de agua; la relación molar respecto a la olefina, en la que se alimenta dicho vapor, está comprendida entre 20 : 1 y 2 : 1, en dependencia de las condiciones de reacción y de la particular reacción consi-
25 derada.

 La presión bajo la cual se verifican las reacciones está comprendida entre la presión atmosférica y 5 atmósferas, mientras que la velocidad espacial de alimentación de la



olefina está comprendida entre 10 a 500 h⁻¹, debiéndose entender por velocidad espacial los volúmenes de olefina enviados al reactor por volumen de catalizador y por hora, calculados a temperatura ambiente y presión atmosférica.

5 La invención se describe más claramente y en detalle a continuación, mediante los siguiente ejemplos.

Es evidente, sin embargo, que múltiples modificaciones pueden introducirse por los entendidos en la materia sin apartarse del ámbito y el espíritu de la presente invención.

10 En los ejemplos deben interpretarse los términos conversión y selectividad del modo siguiente:

$$\text{conversión} = \frac{\text{moles olefina alimentada} - \text{moles olefina descargada}}{\text{moles olefina alimentada}} \cdot 100$$

$$15 \text{ selectividad} = \frac{\text{moles producto final obtenido}}{\text{moles olefina alimentada} - \text{moles olefina descargada}} \cdot 100$$

EJEMPLO 1

20 Se disolvieron 50 g de ácido telúrico (H₂ Te O₄) en 300 cc de agua. La mezcla se calentó hasta su ebullición y, bajo agitación, se añadieron lentamente 4 g de TiO₂ con una granulometría inferior a 20 micras.

25 La mezcla se secó, siempre bajo agitación; el producto sólido resultante se introdujo en una mufla y se calcinó durante 5 horas a 530°C en presencia de aire. El catalizador se molió y, mediante tamizado, se recogió la fracción con una granulometría comprendida entre 50 y 100 mallas ASTM.

6 cc del catalizador con dicha granulometría se intro-

412313



dujeron en un microrreactor tubular; la temperatura del microrreactor se aumentó hasta 470°C mediante un horno calentado eléctricamente.

Entonces se alimentaron 75 cc/h de propileno, 100 cc/h de amoníaco, 900 cc/h de aire y 750 cc/h de vapor de agua, medidos a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Los productos de la reacción se analizaron mediante cromatografía en fase gaseosa de muestras extraídas inmediatamente aguas abajo del reactor.

En las condiciones arriba descritas se observaron los siguientes resultados, expresados en moles %:

conversión de propileno = 50 %
selectividad respecto a acrilonitrilo = 63 %

EJEMPLO 2

Se adicionaron 30 cc de una solución de NH_4OH al 30 % y 2 cc de peróxido de hidrógeno de 120 volúmenes a 53 g de una solución de TiCl_3 al 15 %. Se dejó sedimentar el precipitado; se decantó el líquido; luego se filtró el precipitado y se lavó tres veces con agua.

Separadamente se disolvieron 5 g de H_2TeO_4 en 100 cc de agua, y el precipitado obtenido anteriormente se adicionó a esta solución.

Todo ello se secó mediante calentamiento bajo agitación. El producto sólido resultante se calcinó en una mufla a 520°C durante 8 horas, en corriente de aire.

6 cc de catalizador con la granulometría deseada (50 - 100 mallas ASTM) se introdujeron en un microrreactor calentado a 460°C, al cual se alimentaron propileno, amoníaco,

412313



aire y agua en las relaciones 1/1,3/12/10, siendo la velocidad espacial de propileno 50 cc/cc.h.

La conversión de propileno fue del 46 %. La selectividad respecto a acrilonitrilo fue del 61,7 %.

5 EJEMPLO 3

Se preparó una solución disolviendo 23 g de ácido telúrico en 100 cc de agua, y añadiendo 2,3 g de ácido fosfórico al 86 % y después 18 g de TiO_2 . La preparación se continuó de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 2.

10 A 475°C, en un microrreactor con una velocidad espacial de propileno de 50 cc/cch y con una relación de alimentación de propileno/ NH_3 /aire/agua igual a 1/1,3/13/10, la conversión de propileno fue del 43,6 % y la selectividad respecto a acrilonitrilo del 62,9 %.

15 En las mismas condiciones experimentales, pero con una velocidad espacial de propileno de 25 cc/cc.h, la conversión fue del 65,3 % y la selectividad del 62,1 %.

EJEMPLO 4

20 Se pesaron 42 g de telurio metálico en polvo y se mezclaron en suspensión con 200 cc de agua, bajo fuerte agitación; todo ello se calentó a aproximadamente 100°C y después se añadió lentamente peróxido de hidrógeno de 120 volúmenes, hasta la completa disolución del telurio como ácido telúrico.

25 Después se añadieron gradualmente 80 g de TiO_2 (anatasa) en polvo y se secó la mezcla.

El catalizador se calcinó a 550°C durante 4 horas en aire.

412313



6 cc de catalizador con una granulometría del orden de 50 a 100 mallas ASTM se extrajeron y se introdujeron en el microrreactor.

A 470°C y con una velocidad espacial de propileno igual a 25 cc/cc.h, alimentando una mezcla gaseosa con una relación molar de propileno/amoníaco/aire/agua igual a 1/1,3/12/10, la conversión de propileno fue del 62 % y la selectividad respecto a acrilonitrilo del 61 %.

EJEMPLO 5

Los catalizadores descritos en los Ejemplos 1, 3 y 4 se utilizaron para la reacción de oxidación de propileno a acroleína.

En un microrreactor se introdujeron 6 cc de catalizador, y la temperatura se llevó gradualmente al valor deseado.

Durante todo el período de calentamiento se alimentó aire.

Al alcanzarse la temperatura de reacción seleccionada se alimentaron también propileno y vapor de agua en las relaciones molares que se indican en la siguiente tabla, desprendiéndose de dicha tabla también las demás condiciones de reacción y los resultados conseguidos.

TABLA I

412313



T A B L A I

Catalizador	Relaciones molares C_3H_6 /aire/agua	Velocidad espacial de C_3H_6 (h^{-1})	Temperatura de reacción ($^{\circ}C$)	
5	según Ej. 1	1/10/7	25	470
	según Ej. 3	1/12/7	25	475
	según Ej. 4	1/12,5/10	25	445
		1/12,5/5	25	475
		1/12,5/0	25	475
10	Catalizador	Relaciones molares C_3H_6 /aire/agua	Conversión de C_3H_6 (% en moles)	Selectividad respecto a acroleína (% en moles)
	según Ej. 1	1/10/7	42	70
	según Ej. 3	1/12/7	37	85
	según Ej. 4	1/12,5/10	15	81
15		1/12,5/5	32	82
		1/12,5/0	39	68

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 21249 A/72, depositada en Italia en 1 de Marzo de 1972, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita

412313



Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1^a.- Perfeccionamientos en catalizadores aptos para la oxidación y la amoxidación de olefinas, caracterizados porque dichos catalizadores se constituyen por una mezcla de oxicompuestos de telurio y titanio, escogiéndose la relación atómica entre ambos elementos entre 10/1 y 1/5.

2^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según la reivindicación 1^a, caracterizados porque dichos catalizadores se constituyen por una mezcla de oxicompuestos de telurio y titanio, escogiéndose la relación atómica entre ambos elementos preferiblemente entre 5/1 y 1/3.

3^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizados porque para preparar dichos catalizadores se hace reaccionar telurio metálico, óxido de telurio o ácido telúrico con dióxido de titanio, tricloruro de titanio o tetracloruro de titanio, escogiéndose la relación atómica entre telurio y titanio entre 10/1 y 1/5, y preferiblemente entre 5/1 y 1/3.

4^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según la reivindicación 1^a, caracterizados porque para la oxidación y la amoxidación de olefinas, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador constituido por una mezcla de oxicompuestos de telurio y titanio, escogiéndose la relación atómica entre ambos elementos entre 10/1 y 1/5.

5^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según la reivindicación 4^a, caracterizados porque la relación atómica entre telurio y titanio se escoge preferiblemente entre

A handwritten signature or set of initials in black ink, located in the bottom left corner of the page.

412313



5/1 y 1/3.

6^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según las reivindicaciones 4^a y 5^a, caracterizados porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 350°C y 550°C.

7^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según la reivindicación 6^a, caracterizados porque la reacción se efectúa a una temperatura preferiblemente comprendida entre 400°C y 500°C.

8^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según una o varias de las reivindicaciones 4^a a 7^a, caracterizados porque la reacción de oxidación se realiza alimentando una olefina y aire en una relación molar comprendida entre 1/8 y 1/15.

9^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según la reivindicación 8^a, caracterizados porque la relación molar entre olefina y aire se escoge preferiblemente entre 1/10 y 1/13.

10^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según una o varias de las reivindicaciones 4^a a 7^a, caracterizados porque la reacción de amoxidación se realiza alimentando olefina, aire y amoníaco con una relación molar entre amoníaco y olefina comprendida entre 1,5/1 y 0,9/1.

11^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según una o varias de las reivindicaciones 4^a a 10^a, caracterizados porque la reacción se efectúa en presencia de vapor de agua con una relación molar con respecto a la olefina comprendida entre 20/1 y 2/1.

A handwritten signature or set of initials, possibly 'RQ', written in dark ink.

412313



12^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según una o varias de las reivindicaciones 4^a a 11^a, caracterizados porque la reacción se efectúa a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 5 atmósferas.

5 13^a.- Perfeccionamientos en catalizadores según una o varias de las reivindicaciones 4^a a 12^a, caracterizados porque como olefina alimentada se elige propileno.

10 14^a.- PERFECCIONAMIENTOS EN CATALIZADORES APTOS PARA LA OXIDACION Y LA AMOXIDACION DE OLEFINAS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de trece hojas mecanografiadas por una cara.

BARCELONA, 26 de Febrero de 1973

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

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
P.º. Fís.º. E. Ferreruela Colón