

S-72041A  
EX-US-III

nº 430.860

**P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N**  
\*\*\*\*\*

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

SUN VENTURES, INC.

entidad norteamericana, domiciliada en 240  
Radnor-Chester Road, St. Davids, Pensilva-  
nia 19087, U.S.A., relativa a:

"METODO DE ANOXIDACION"

\*\*\*\*\*

Inventores: Ronald D. Bushick y Howard R.  
Angstadt

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.  
nº 404.965, de fecha 10 octu-  
bre 1973.

**POOR  
QUALITY**

Int. Cl. C 07c

MEMORIA DESCRIPTIVA

Son bien conocidos en la técnica los procesos de amoxidación y se han descrito, en varias patentes y publicaciones norteamericanas y de otros países numerosos procesos con y sin la adición de oxígeno y con numerosos catalizadores. En los procesos que utilizan adición de oxígeno, varios problemas importantes han impedido el desarrollo comercial. Uno de los problemas principales ha sido el alto grado de combustión de hidrocarburo (es decir la alta conversión en óxidos de carbono) que tiene lugar, reduciéndose así las conversiones y desperdiciándose hidrocarburo reaccionante. Otro problema es el quemado o la descomposición del amoníaco durante el procedimiento. Debido a ello, deben cargarse en el sistema cantidades en general grandes de amoníaco, desperdiciándose mucho de éste, y es también necesario un gran sistema de recuperación del amoníaco que requiere una gran inversión de capital para una instalación comercial. Aún otro problema ha sido la práctica de utilizar volúmenes relativamente grandes de oxígeno por volumen de reaccionante de hidrocarburo y esto se hallaba acentuado por la presencia de gases diluyentes para reducir la exotermia de la reacción, realizando así un proceso muy ineficaz en el que se requiere también un gran reactor y un gran equipo de recuperación. La referencia a la literatura de la técnica an-

terior indica las dificultades mencionadas. - - - - -

- En la patente norteamericana 2.833.807 (Parikas et al, concedida el 6 Mayo 1958 a Allied Chemical y Dye Corporation, clase 260-465) se revela que pueden utilizarse de
5. 3 a 30 moles de oxígeno por mol de hidrocarburo y relaciones molares bajas de amoníaco a hidrocarburo (del orden de 2:1 a 3,5:1) en las reacciones de amoxidación y se dice que el producto de nitrilo predominante es dinitrilo en vez de mononitrilo. Sin embargo, los rendimientos de este procedimiento, como se ve de los ejemplos, son bajos, siendo del
10. orden de 30 a 65 moles por ciento basado en la carga de hidrocarburo. La memoria de la patente norteamericana 2.838.558 (Hadley et al, publicada el 10 Junio 1958, cedida a Distillers Company, Ltd., clase 260-465) confirma estos
15. bajos rendimientos al revelar un procedimiento de amoxidación para formar nitrilos a partir de hidrocarburos aromáticos alquilsustituídos, utilizando un catalizador de  $V_2O_5$  soportado sobre alúmina, precalentado a 1000-1500°C, una relación de por lo menos 3 moles de oxígeno y unos 3 a 4 moles de amoníaco por mol de hidrocarburo. Como puede verse
20. de los ejemplos de esta patente, cuando la relación de amoníaco a xileno es de unos 3, el rendimiento de nitrilo es bastante bajo, siendo del orden de unos 30-37%. Sólo por medio del aumento de la relación del amoníaco al hidrocarburo (del orden de unos 6:1) pueden obtenerse rendimientos de di-
25. nitrilo que se acercan al 80% (realmente 77% en la memoria) y esta relación superior conduce, desde luego, a un procedimiento ineficaz debido a la necesidad de eliminar el gran

- exceso de amoníaco de los productos de la reacción de amoxi-  
dación. En la patente norteamericana 2.846.462 (concedida  
el 5 Agosto 1958 y cedida a Distillers Co., clase 260-465)  
Hadley confirma además este bajo rendimiento de dinitrilos  
5. (isofталонitrilo y tereftалонitrilo) cuando se utilizan re-  
laciones bajas de amoníaco a hidrocarburo. En esta patente,  
Hadley revela que en el procedimiento de amoxidación se pre-  
fiere utilizar unas 1,5-2 veces la cantidad teórica de amo-  
níaco para la reacción estequiométrica, es decir unas 3-4  
10. moles de amoníaco por mol de xileno utilizado como hidrocar-  
buro, añadiendo que los rendimientos son en general inferio-  
res cuando se utilizan proporciones inferiores. Hadley aña-  
de también que la concentración de hidrocarburo se mantenga  
preferentemente baja, utilizando no más del 2% en volumen  
15. de la mezcla gaseosa total de reacción. La patente norteam-  
ricana 3.433.823 (McMahon, concedida el 18 Marzo 1969 y ce-  
dida a Princeton Chemicals Research, Inc., clase 260-465.3)  
revela ampliamente que en las reacciones de amoxidación de  
hidrocarburos alifáticos y aromáticos, utilizando un catali-  
zador específico compuesto por polifosfato de vanadio mez-  
clado con otro óxido de metal (Mo, Cu, W, Th, U ó Zr) y que  
20. pueden contener metal alcalino añadido, que pueden utilizar  
se relaciones molares bajas de oxígeno a hidrocarburo (0,5  
a 50) y relaciones molares bajas de amoníaco a hidrocarburo  
25. (0,2 a 20). Sin embargo, cuando ilustra el procedimiento re-  
velado en los ejemplos con un hidrocarburo aromático (p-xi-  
leno a tereftалонitrilo) la relación de oxígeno a hidrocar-  
buro utilizada es superior a 50:1. Además, el procedimiento

- de la patente requiere una concentración de hidrocarburos de menos de 3 moles por ciento por razones de seguridad y, preferentemente, de 0,5 a 1,5 moles por ciento. Así, la exposición de esta patente impide que se logre un procedimiento comercial adecuadamente eficaz. Otra referencia de interés de la técnica anterior es la patente japonesa 41-16511 (Akira Ikegami, concedida el 19 Septiembre 1966 y cedida a Mitsui Petrochemical Ind. Co., Ltd.) que revela un procedimiento de amoxidación que utiliza como catalizador una alúmina termotratada que soporta óxido de vanadio fomentado con sodio y preparado por adición de una sal de sodio (por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a una disolución acuosa de vanadio (por ejemplo, oxalato de vanadio) que contiene alúmina y calcinando el residuo después de evaporar hasta la sequedad. Se dice que la gama operativa de la relación de sodio a vanadio es de 0,03 a 0,4 y la patente indica altos rendimientos de dinitrilo cuando la relación de sodio a vanadio en el catalizador es de entre 0,1 a 0,3, bajando notoriamente los rendimientos cuando se trabaja fuera de esta relación. Las amplias condiciones de reacción reveladas para la amoxidación incluyen una temperatura de reacción de 300° a 600°C, preferentemente 350° a 500°C, y una relación molar de oxígeno y amoníaco a hidrocarburo que debe ser de por lo menos 4:1 y hasta 10:1, y se dice que la concentración de hidrocarburo debe ser usualmente de 1 a 2% con respecto a la mezcla de reacción. Así, el procedimiento revelado es de alta dilución de reaccionantes y es asimismo ineficaz desde el punto de vista práctico y comercial. Además, los experimentos
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

realizados bajo las condiciones del procedimiento de esta patente japonesa han dado, de hecho, rendimientos de productos de nitrilo (toluonitrilo y tereftalcnitrilo) del orden de unos 84% a 92% y no el rendimiento del 99% indicado de tereftalcnitrilo. Además, cuando se realiza el procedimiento de la patente a relaciones molares de  $O_2$  y  $NH_3$  de 3 a 1 moles por mol de xileno, se halla experimentalmente que la formación de óxidos de carbono (no mencionada en la patente) es más bien alta y que los nitrilos producto son predominantemente mononitrilos excepto cuando la relación de carga de reacción de amoníaco a hidrocarburo y oxígeno a hidrocarburo es muy alta (por ejemplo unos 7:1). Así, como la técnica anterior, las enseñanzas de esta patente japonesa no conducen a un procedimiento que pueda cumplir los requisitos para la aceptación comercial. Otra referencia reciente señala también la necesidad de altas relaciones de amoníaco a hidrocarburo para obtener rendimientos significantes de nitrilo en reacciones de amoxidación. G. Stefani en La Chimica E L'Industria, 54, No. 11, Nov. 1972, pp. 984-89 indica que la relación de amoníaco a hidrocarburo debe ser del orden de 16:1 para obtener rendimientos de nitrilo próximos al 70%.

A fin de lograr un procedimiento de amoxidación que tenga un potencial importante para el desarrollo comercial deben superarse las dificultades mencionadas anteriormente y debe lograrse una combinación de parámetros específicos. Así, el procedimiento debe (a) dar un rendimiento total significativo de nitrilo, por ejemplo de por lo menos

- unos 85% y, preferentemente, de 90% o superior, (b) mantener al mínimo la formación de óxidos de carbono debida a la combustión de hidrocarburos, por ejemplo preferentemente inferior a unos 10-15 moles por ciento, y (c) utilizar una cantidad mínima de oxígeno y de amoníaco y emplear la mezcla de reaccionantes a concentración relativamente alta. La técnica anterior, como se ha señalado más arriba, intenta frecuentemente resolver uno o más de estos problemas pero al hacerlo crea otros problemas que originan un procedimiento aún no adecuado para el desarrollo comercial. Debido a las complejas interrelaciones de los distintos parámetros no es posible elegir racionalmente las condiciones que, cuando se combinan, produzcan un procedimiento aceptable, dando producto a bajo coste. Es muy probable que por estas razones el ácido tereftálico a alto volumen y a bajo coste (utilizado como intermedio para las fibras de poliéster) no se halle comercialmente disponible a partir de tereftalo nitrilo e hidrólisis subsiguiente, dado que no se conoce ninguna instalación comercial para producir tereftalonitrilo. A la vista de la necesidad de fuentes adicionales de ácido tereftálico, el desarrollo de una fuente de tereftalo nitrilo para la conversión al ácido será un notorio avance de la técnica. - - - - -

25. Se ha hallado ahora que se logra un procedimiento de amoxidación comercialmente viable, que cumple los anteriores parámetros y que da altos rendimientos de nitrilo con baja formación de óxidos de carbono, haciendo reaccionar catalíticamente un xileno, preferentemente m- ó p-xile

no y amoníaco a una temperatura de unos 375°C a unos 509°C y en presencia de oxígeno, siendo la relación molar de amoníaco a xileno de unos 2,0 a unos 3:1, siendo la concentración porcentual en volumen de la carga de unos 3% a 10% de xileno, 10% a 20% de amoníaco y 7% a 20% de oxígeno y comprendiendo el catalizador para dicha reacción por lo menos unos 1% a 19% en peso de un bronce de vanadio soportado sobre alúmina alfa. - - - - -

Como se ha indicado, el procedimiento de la invención se realiza a una temperatura de entre unos 375°C y 500°C, preferentemente 400°C a 450°C y, más preferentemente, de unos 425°C a 435°C. La fuente de oxígeno es preferentemente aire, pero es adecuada cualquier fuente de oxígeno. Con independencia de la fuente de oxígeno, sin embargo, la cantidad de oxígeno debe ser limitada y la relación molar de oxígeno a p-xileno de la corriente de reaccionantes no debe ser superior a unos 3:1, preferentemente 2,5:1 a 3:1, aunque es bastante útil una relación de 2,0:1. Asimismo, la relación de amoníaco a hidrocarburo utilizada en el procedimiento de la invención será de unos 3:1 o inferior, preferentemente 2,5:1 a 3:1. Debe también comprenderse que la concentración porcentual en volumen de reaccionantes en la carga es muy alta en comparación con la mayor parte de los procesos de amoxidación y la carga comprenderá, en porcentaje en volumen, de 3% a 10% (preferentemente unos 5%) de p-xileno, de 10% a 20% (preferentemente unos 15%) de oxígeno y de 7% a 20% (preferentemente unos 10% a 15%) de amoníaco. El hecho de que el procedimiento de esta invención

haga posible esta alta concentración de reaccionantes es importante en el logro de un proceso global muy eficaz. - - -

5. Como se ha indicado, el meta- y el paraxileno son ambos reaccionantes útiles en el procedimiento. Sin embargo, cuando se utiliza m-xileno para obtener isoftalcnitrilo se prefiere emplear temperaturas del extremo inferior de la gama dada anteriormente y ello concuerda con el conocimiento técnico de que el m-xileno es más sensible a la formación de óxidos de carbono que el isómero para. - - - - -

10. Se comprenderá que el tiempo de contacto de los reaccionantes sobre el catalizador variará dentro de una amplia gama, pero usualmente será de unos 0,1 a 10 segundos. El tiempo de contacto realmente utilizado dependerá de la carga del catalizador, del volumen del catalizador, de la temperatura y de otros parámetros y los entendidos en la técnica no tendrán dificultades en elegir un tiempo de contacto apropiado en función de estos parámetros de reacción.

15.

20. La corriente de carga de reaccionantes contendrá, desde luego, otros materiales, tales como, por ejemplo, los ingredientes inertes del aire, toluenitrilo reciclado y probablemente algunas pequeñas cantidades de otros subproductos asociados con la corriente de reciclo. Este uso de una corriente de reciclo hace posible un rendimiento superior del producto tereftalcnitrilo. - - - - -

25. Además de los parámetros anteriormente requeridos

- del procedimiento es esencial que se utilice un tipo particular de material como catalizador. Es conocido en la técnica que la adición de un compuesto de metal alcalino a pentóxido de vanadio proporciona, cuando la mezcla se calienta, materiales complejos con valencias anómalas, conocidos como bronce de vanadio. Tales bronce al litio son estudiados por Volker et al, Zh. Neorg., Khim: 17 (6):1529-1532 (1972). Los bronce de vanadio al sodio son descritos por Fouchard et al, Bull. de la Soc. Chimique de France, No. 7, páginas 2742-45 (1968) y páginas 4343-4348 (1967). De manera similar, los bronce de vanadio que contienen potasio son descritos por Holtzberg et al, J. Am. Chem. Soc. Vol. 75, páginas 1536-40 (1956). Los bronce al litio son descritos por Hardy et al, Bull. de la Soc. Chimique de France, No. 4, 1056-65 (1965) y por Reisman et al, J. Phys. Chem. 66 1181-85 (1962). Estos materiales de bronce se preparan mezclando un compuesto apropiado de metal alcalino (por ejemplo carbonato, oxalato, acetato, etc.) con pentóxido de vanadio y calentando la mezcla a una elevada temperatura durante varias horas. Según la cantidad de ion de metal alcalino añadida se establecerán ciertas fases según el diagrama particular de fases correspondiente a la mezcla. Así, por ejemplo, el artículo de Holtzberg et al mencionado anteriormente describe el sistema de bronce al potasio y el sistema al sodio es descrito en el artículo de Slobodan et al, J. Appl. Chem. (USSR 38799-803 (Abril 1965)). De los anteriores bronce de vanadio al metal alcalino, todos los cuales pueden utilizarse en el procedimiento de la invención, los bronce preferidos para el uso como catalizadores son los
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- bronces al sodio y pueden también emplearse las mezclas de las distintas especies. Las especies preferidas incluyen Bronce I (BZ I) que tiene una relación de sodio a vanadio de 0,17, Bronce II (BZ II) en el que la relación de sodio a vanadio es de 0,415 y una fase alfa prima (fase  $\alpha'$ ) en que la relación es de 0,50. Son conocidos otros sistemas de bronce que son útiles en el procedimiento pero son algo inestables y por ello no se prefieren. La especie BZ I puede considerarse como  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ , la especie BZ II puede considerarse como  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$  y la fase alfa prima puede considerarse como  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  en la que  $x = 0,7$  a  $1,0$ . Son también característicos de los bronce sus espectros de difracción de rayos X en los que las líneas más fuertes son como sigue: - - - - -
5. BZ I: 9,6; 7,3; 4,75; 3,87; 3,47; 3,38; 3,21; 3,11; 3,08; 2,92; 2,90; 2,727; 2,55; 2,45; 3,38; 2,18; 1,97; 1,87; 2,803; 1,74; 1,535; 1,492. - - - - -
10. BZ II: 6,9-7,04; 5,81; 3,87; 3,63; 3,50; 3,45; 3,21; 3,10; 3,01; 3,67; 2,57; 2,43; 2,32; 2,27; 2,02; 1,97; 1,96; 1,81; 1,72; 1,86; 1,504; 1,333; 1,39. - - -
15. Fase alfa prima: 11,3; 5,645; 4,82; 4,436; 3,667; 3,456; 2,889; 2,822; 2,799; 2,604; 2,436; 2,412; 2,291; 2,0196; 1,889; 1,803; 1,77; 1,689; 1,635; 1,592; 1,479. - - - - -
20. - - - - -
25. - - - - -

La fase alfa prima puede obtenerse, como los otros broncees, por métodos descritos en la literatura y colocarse en el soporte para el uso en el procedimiento o puede prepararse in situ. Esto se logra fácilmente tratando el BZ II sobre el soporte con una atmósfera reductora (por ejemplo amoníaco) o una corriente similar a la corriente de reaccionantes de hidrocarburo, amoníaco y oxígeno, pero que tiene un bajo contenido de oxígeno, por ejemplo una relación de oxígeno a hidrocarburo inferior a unos 3,0. - - - -

Como se ha indicado anteriormente, los broncees catalíticos pueden comprender una mezcla de los broncees anteriormente indicados y los catalizadores preferidos comprenderán una mezcla predominante de BZ II o de la fase alfa prima o ambos. Si bien el BZ I utilizado anteriormente es operativo, se prefiere, a fin de mantener mínimo el contenido de óxidos de carbono, evitar el tener una cantidad predominante de BZ I en la composición catalítica. - - - - -

El soporte del catalizador utilizado en el procedimiento de la invención está formado por alúmina alfa. La alúmina alfa es bien conocida en la técnica y son ejemplos de la misma el corindón natural y las variedades sintéticas que se hallan comercialmente en el mercado. Estos materiales tienen una alta densidad (del orden de unos 0,75 a 1,0 g/cc) y un área superficial muy baja (del orden de 6 m<sup>2</sup>/g o inferior). De manera general, la alúmina alfa contendrá suficientes iones sodio para que los broncees al sodio puedan prepararse sin ninguna adición de sodio u otros compues

- tos de metal alcalino, pero si se halla presente una cantidad insuficiente de sodio puede añadirse la suficiente para dar el bronce deseado. Al preparar el catalizador soportado todo lo que se requiere es preparar una suspensión acuosa de alúmina alfa y sal de metal alcalino (preferentemente carbonato) en polvo (malla 170 o más fina) y de  $V_2O_5$ ; evaporar el agua, grasear y calcinar las graseas a unos 500°-600°C durante varias horas al tiempo que se hace pasar una lenta circulación de aire a través del horno. Alternativa y preferentemente, el catalizador puede colocarse en el soporte por medio de una técnica de impregnación en la que una disolución acuosa de oxalato de vanadio que contiene la cantidad apropiada de metal alcalino se deposita sobre el soporte de alúmina alfa, método que es bien conocido en la técnica. -----
- 5.
- 10.
- 15.

Como se ha indicado, el soporte del catalizador comprenderá alúmina alfa pero puede contener otros componentes tales como sílice y otros óxidos metálicos, así como los contaminantes normales que se hallan en la alúmina alfa, por ejemplo hierro, magnesio y similares. Sin embargo, por lo menos unos 75% en peso del soporte deben ser alúmina alfa. -----

20.

La cantidad de catalizador sobre el soporte (por ejemplo, carga del catalizador) será de unos 1 a 10% en peso y preferentemente de unos 3% a 8%. El área superficial de los catalizadores utilizados en el procedimiento es en general bastante baja siendo inferior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  y usualmen-

25.

te de 1 a 5 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poros del catalizador es tal que la mayor parte de los poros tienen diámetros inferiores a unas 1 micra, siendo del orden de unas 0,2 a 1,0 micras. - - - - -

5. Después de que se ha preparado un catalizador de BZ I o un catalizador de BZ I y BZ II mezclados, se prefiere envejecer el catalizador por medio de un tratamiento térmico a unas 500-750°C durante 3 a 4 horas. Este tratamiento convertirá la mayor parte (sino todo) del BZ I en BZ II, que se prefiere con respecto al BZ I. - - - - -
- 10.

La amoxidación se realiza preferentemente en aparatos convencionales, pasando los gases de reacción sobre el catalizador a la temperatura de reacción y separándose los gases efluentes en el producto apropiado y en corrientes de subproducto. Se comprenderá que el toluonitrilo subproducto se reciclará al reactor para aumentar el rendimiento y eficacia totales. A fin de describir e ilustrar adicionalmente la invención se dan los siguientes ejemplos: - - -

15.

PREPARACION DE CATALIZADORES

20. Método A

El soporte de alúmina alfa se muele para formar un polvo fino que tiene un tamaño de partícula de unas 170 mallas o menos y se le añade la cantidad apropiada de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Si el análisis indica que la cantidad de metal alcalino de

- la alúmina alfa es insuficiente, se añade la cantidad deseada de carbonato sódico o de sal de otro metal alcalino. La mezcla se muele entonces en seco y se añade agua y la mezcla se agita adicionalmente para constituir una suspensión;
5. la suspensión se vierte en un disco de evaporación y se evapora hasta la sequedad. El residuo seco se mezcla adicionalmente para descomponer los aglomerados y se añade agua para constituir una pasta que recibe la forma de grageas que se calientan entonces a 158°C durante unas 3 horas. Las grageas
10. se calcinan entonces a 540°C durante unas 4 horas mientras se hace pasar aire con un caudal de 2,5 l/min a través del horno. Después del enfriamiento, las grageas de catalizador están listas para el uso. - - - - -

### Método B

15. Se calienta alúmina granulada (malla 8 - 16) a 1300°C durante 4 horas. Se suspende pentóxido de vanadio (1,25 partes) en 5 partes de agua, se calienta a 80°C y se añaden lentamente 3,8 partes de ácido oxálico para obtener una disolución de oxalato de vanadio coloreada de azul.
20. Se añade a esta disolución carbonato sódico (0,18 partes) y también se disponen 2,5 partes de alúmina en dicha disolución. La mezcla se seca en un baño de agua, con agitación. Mientras se introduce aire por bombeo, se temple en un horno a 400°C durante 16 horas para obtener el catalizador listo para el uso después de enfriado. - - - - -
- 25.

### Procesos experimentales

Una cantidad apropiada de catalizador (con o sin

diluyente inerte) se colocó en un reactor de cuarzo de le-  
cho fijo (diámetro 1,25" -aprox., 32 mm- y longitud 24"  
-aprox., 610 mm). El relleno inerte de encima del cataliza-  
dor sirve de sección precalentadora y se colocó una pequeña  
5. cantidad (unas 1 ó 2" -aprox., 25 ó 50 mm) de relleno inerte  
similar en el fondo del reactor para soportar el cataliza-  
dor en la zona de reacción. El extremo superior del reactor  
se equipó con un conjunto que tenía varias aberturas a tra-  
vés de las cuales podían dosificarse los hidrocarburos, el  
amoníaco y el aire (o las mezclas de oxígeno-helio u oxígeno-  
10. nitrógeno). Los reaccionantes podían mezclarse en esta  
"cámara de mezclado" o premezclarse y entonces cargarse en  
el reactor que se hacía trabajar a presión substancialmente  
atmosférica. El caudal de gas se ajustó de modo que produjé-  
ra al tiempo deseado de contacto a una temperatura dada de  
15. reacción sobre un volumen dado de catalizador. - - - - -

Los gases efluentes se hicieron salir del reactor  
hacia un matraz enfriado en que se recogieron los productos  
junto con carbonato amónico y agua. El gas restante que es-  
capaba se hizo pasar a través de un condensador refrigerado  
20. con agua fría, un tubo de secado, un tubo de ascarita y, fi-  
nalmente, se capturó en un gran saco de cloruro de polivinil-  
lo. - - - - -

El análisis de la capa orgánica, de la capa de  
25. agua y de la muestra de gas del saco y el aumento de peso  
del tubo de ascarita (debido al CO<sub>2</sub> no enlazado como carbo-  
nato amónico) permiten el cálculo de los resultados (es de-

cir la conversión, el balance de carbono, el rendimiento, etc.). - - - - -

#### Ejemplos 1-6

5. Siguiendo los anteriores detalles de trabajo, se prepararon catalizadores y se indican en la Tabla I. La Tabla II indica las condiciones de reacción y los resultados obtenidos con estos catalizadores en varias pruebas de amoxidación. - - - - -

#### Ejemplo 7

10. La siguiente Tabla III indica los resultados obtenidos cuando se realiza el procedimiento de amoxidación de la invención como en los anteriores ejemplos pero con catalizador no diluido a una carga de 5% en peso. - - - - -

Nota: Cuando en la Tabla I se indica que el BZII tiene una relación de metal alcalino a vanadio de 0,507 (Cat. N° II) y de 0,675 (Cat. N° III) ello no es incongruente con la relación, indicada en la página 11, de 0,415 para el Bronce II, debido a que en la preparación de los catalizadores para los Ejemplos la cantidad de metal alcalino que se hallaba presente en el soporte era superior que la cantidad estequiométrica necesaria para dar la relación de 0,415 y ello es reflejado por el análisis indicado en la Tabla para estos catalizadores. Así, para los catalizadores N° II y III hay un ligero exceso de metal alcalino. - - - - -

Tabla I

IDENTIFICACION DEL CATALIZADOR

Cat. No	% peso $V_2O_5$ $Al_2O_3$ alfa	Metal alcalino y relación molar de metal alcali- no/V	Identificación por Dif. Rayos X	Método de pre- paración	Fuente de $Al_2O_3$ alfa
I	5	Na;O,45	PZII;EZII=0,26	A	Alcoa T-71
II	8	Na;O,507	BZII	A	Girdler T-1826 <sup>***</sup>
III	8	Na;O,675	BZII	A	Girdler T-1826 <sup>***</sup>
IV	8	Na;O,251	BZI;EZII:1,17	A	Alcoa T-71
V	8	Na;O,675	BZII	B	Girdler T-1826 <sup>***</sup>
VI	8	K;O,37	K-V-Bronce	A	Alcoa T-71
VII	8	Li;O,40	Li-V-Bronce	A	Alcoa T-71

\* Cuando hay presente mezcla, se da la relación de intensidades.

\*\*\* Sin adición de metal alcalino dado que existía suficiente cantidad en el soporte.

Tabla II

AMOXIDACION DE P-XILENO

Concentración de reaccionantes (% Vol.)

Temp. = 430°C  
 Relación molar O<sub>2</sub> (aire) :

p-xileno = 5,1 O<sub>2</sub> = 15,5

p-xileno = 3,1

NH<sub>3</sub> = 15,5 N<sub>2</sub> = 63,9

Relación molar NH<sub>3</sub> :

p-xileno = 3:1

Rendimiento (Porcentajes molar)

Ej. N°	Cataliza dor N°	Tiempo de contacto	Lecho catali tico	CO	CO <sub>2</sub>	BN <sup>m</sup>	TN <sup>+</sup>	TPN <sup>m</sup>	TN+ TPN	Bel. C	% Conv
1	III	6	20 Cat: 80 Corhart	1,2	8,0	1,1	48,9	40,9	89,8	94,4	62,8
2	I	10,2	No diluido	0,7	7,0	0	55,7	36,6	92,3	106	48,5
3	IV	6,0	25cc Cat: 75cc Cuarzo	1,0	4,9	0	63,9	30,2	94,1	101,5	38,4
4	V	6,0	50cc Cat: 50cc Corhart	1,1	8,2	0	50,8	39,9	90,7	99,1	51,9
5	VI	6,0	25cc Cat: 75cc Cuarzo	0,3	3,3	0	70	26,4	96,4	106,4	14,0
6	VII	6,0	25cc Cat: 75cc Corhart	0,7	5,7	0,7	66,6	26,3	92,9	108,9	41,2

\* BN = Benzonitrilo

+ TN = Toluenitrilo

\*\* TPN = Tereftalonitrilo

Bel C = Balance de carbono

Tabla III

OX-AMOXIDACION CON FRONCE DE VANADIO AL SODIO 5% (CARGADO) SOBRE ALUMINA ALFA

Cat.	Temp. °C	T.C. (seg)	Relación molar $O_2:HC$	Relación molar $NH_3:HC$	Rendimiento (Porcentaje molar)					Bal C	% Conv	
					CO	CO <sub>2</sub>	HN	TH	TPN			TPN & TPN
(a)	430	6,0	3,0	3,0	0	7,1	0	55,2	37,7	92,9	94,0	63,0
(b)	435	6,0	3,0	3,0	0	5,1	0	62,4	32,5	94,9	107	46,1
(b)	430	7,3	3,0	3,0	0	5,7	0	58,0	36,3	94,3	95	59,7
(b)	430	7,3	3,0	3,0	0	6,1	0	57,7	36,2	93,9	91,4	56,4

(a) Catalizador preparado por el Método A - 5% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre alúmina alfa  
 Contenido de Na<sub>2</sub>O 31% (BZ II con trazas de BZ I)  
 100 cc de lecho cat.

(b) Catalizador preparado por el Método B - 5% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre alúmina alfa  
 Contenido de Na<sub>2</sub>O 27% (BZ II)  
 100 cc de lecho cat.

Ejemplo 8

5. Siguiendo los detalles de los ejemplos anteriores, se realizó una amoxidación de p-xileno a 430°C utilizando una mezcla catalítica de BZ II y alfa prima a una carga de catalizador de 8%, una relación molar de oxígeno a hidrocarburo de 2,8, una relación de amoníaco a hidrocarburo de 3,0 y un tiempo de contacto de 6,3 segundos. La conversión a productos nitrilo fue 56% (balance de carbono 96%), siendo el rendimiento de tereftalcnitrilo del 44,1%, el del toluonitrilo de 42,6%, no existiendo bencnitrilo, siendo el de monóxido de carbono de 0,3% y siendo el de anhídrido carbónico del 13%. - - - - -

10.

Ejemplo 9

15. Siguiendo los detalles esenciales de las anteriores técnicas experimentales se realizó una amoxidación de p-xileno a 430°C utilizando como catalizador la fase alfa prima con un cargado de 8%, que se diluyó con alúmina (Alcoa T-71) de modo que el lecho estuviera formado en un 75% en peso por catalizador y en un 25% por corindón. La relación molar de oxígeno (como aire) a hidrocarburo era de 2,5:1, la relación molar de amoníaco a hidrocarburo era de 2,0:1 y el tiempo de contacto era de 7,9 segundos. Las cantidades en volumen de la corriente de carga de reaccionantes eran de 6,6% de p-xileno, 10,1% de amoníaco, 16,7% de oxígeno y el resto era esencialmente nitrógeno. Los resultados obtenidos indicaron un rendimiento de nitrilo del

20.

25.

92,5% (52,8% de TFN y 40,3% de TN), del 0,2% de benzonitrilo y del 7,4% de óxidos de carbono. La conversión fue del 67,9% y el balance de carbono fue de 92,3%. - - - - -

Ejemplo 10

5. Utilizando los detalles de proceso de los ejemplos anteriores se realizó una amoxidación de p-xileno a 450°C utilizando como catalizador un catalizador de bronce de vanadio-litio con un cargado de 8% siendo tanto la relación de oxígeno a hidrocarburo como de amoníaco a hidrocarburo de 2:1 y siendo el tiempo de contacto de 9,6 segundos. Las cantidades en volumen de la corriente de carga de reaccionantes fueron de 8,5% de p-xileno, 12,1% de amoníaco, 15,9% de oxígeno y el resto era nitrógeno. La conversión en productos de nitrilo fue de 44%, siendo el rendimiento de tereftalcnitrilo del 26,7%, el del toluonitrilo del 65,8%, el del benzonitrilo del 0,1% y siendo del 7,4% la formación de óxidos de carbono. El balance de carbono fue de 101%. - - - -
- 10.
- 15.

Ejemplo 11

20. Se realizó una amoxidación de p-xileno como anteriormente, utilizando un lecho catalítico no diluido de un catalizador de VZ II al 8% a 400°C, una relación molar de oxígeno a hidrocarburo de 2,7:1 y de amoníaco a hidrocarburo de 2,7:1, un tiempo de contacto de 6 segundos y siendo la concentración en volumen de la corriente de reacción de 6% de p-xileno, 16% de oxígeno, 16% de amoníaco y 62% de ni
- 25.

trógeno. La conversión del p-xileno fue del 57% cada vez proporcionando 47% de THN, 42% de TN y 11% de óxidos de carbono. - - - - -

Ejemplo 12

5. Utilizando m-xileno a 390°C pero bajo las otras condiciones de reacción del Ejemplo 11, se obtuvo isoftalonnitrilo en vez de tereftalonnitrilo con una conversión y un rendimiento similares. - - - - -

10. Aunque los ejemplos anteriores ilustran el procedimiento de la invención con un sistema de lecho fijo, se comprenderá que el procedimiento es igualmente útil con otros sistemas, tales como un lecho fluidizado, un lecho en movimiento y similares. Así, por ejemplo, se obtiene un rendimiento adecuadamente alto de nitrilos totales (por ejemplo, toluennitrilo y tereftalonnitrilo) a partir de p-xileno

15. con un sistema de lecho fluidizado que utiliza un tubo de acero inoxidable de 1,25 pulgadas (aprox., 32 mm) de diámetro y de 6 pies (aprox., 1800 mm) de longitud trabajando bajo los siguientes parámetros: - - - - -

20. Catalizador: Bronce II sobre alúmina alfa,  
800 g de catalizador en tubo,  
Lecho expansionado, altura 2' a 4'  
(aprox., 600 a 1200 cm). - - - - -

25. Condiciones de reacción: 400°C  
 $O_2/p\text{-xileno} = 2,5,$   
 $NH_3/p\text{-xileno} = 2,5,$

Tiempo de contacto = 6 seg,  
Presión = 1 atmósfera

5. Cuando se realiza el procedimiento en un sistema de lecho fijo la presión del sistema será substancialmente y preferiblemente la atmosférica puesto que las conversiones y la selectividad de los lechos fijos convencionales bajan a presiones superiores debido a la formación de zonas calientes. Para evitar tales problemas se prefiere emplear un sistema de lecho fluidizado que supera la formación de zonas calientes y que se presta a un funcionamiento muy eficaz a presiones superiores. Las operaciones en lecho fluidizado se realizarán preferentemente entre unas 1 y unas 5 atmósferas.
- 10.

N O T A

15. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

20. 1.- Método de amoxidación, para preparar nitrilos a partir de m- y p-xileno, caracterizado porque comprende hacer reaccionar dicho xileno y amoníaco a una temperatura de unos 375°C a unos 500°C y en presencia de oxígeno añadido, siendo la relación molar de amoníaco a xileno de unos 2,0:1 a unos 3:1, siendo la relación molar de oxígeno a xileno de unos 2,0:1 a unos 3:1, siendo la concentración porcentual en volumen de la carga de reaccionantes de unos 3%

a 10% de xileno, 7% a 20% de amoníaco y 10% a 20% de oxígeno y comprendiendo el catalizador para dicha reacción por lo menos unos 1 a 10% en peso de un bronce de vanadio soportado sobre alúmina alfa. - - - - -

5. 2.- Método según la reivindicación 1, para preparar tereftalonitrilo a partir de p-xileno, caracterizado porque comprende hacer reaccionar p-xileno y amoníaco a una temperatura de unos 400°C a unos 450°C y en presencia de oxígeno añadido, siendo la relación molar de oxígeno a xileno de unos 2:1 a unos 3:1, siendo la concentración porcentual en volumen de la carga de reaccionantes de unos 3% a 10% de xileno, 7% a 20% de amoníaco y 10% a 20% de oxígeno, y comprendiendo el catalizador para dicha reacción por lo menos unos 1 a 10% en peso de un bronce de vanadio soportado sobre alúmina alfa. -
- 10.

15. 3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador es un bronce de vanadio al sodio. - -

4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador es predominantemente BZ II o la fase alfa prima. - - - - -

20. 5.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura es de unos 400°C a unos 435°C, la relación de oxígeno a xileno y de amoníaco a xileno es de unos 2,5:1 a unos 3,0:1 y la concentración de alimentación es de unos 5% de xileno, 15% de amoníaco y unos 15% de oxígeno. - - - - -
- 25.

6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador es predominantemente BZ II. - - -

5. 7.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador es predominantemente la fase alfa prima. - - - - -

8.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador es una mezcla de BZ II y de la fase alfa prima. - - - - -

10. 9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el xileno es m-xileno y la temperatura de reacción es de unos 375°C a unos 400°C. - - - - -

10.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el diámetro de poro del catalizador es de unas 0,2 a unas 1 micras. - - - - -

15. 11.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque se realiza en un lecho fijo. - - - - -

12.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque se realiza en un lecho fluidizado. - - - - -

20. 13.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque se realiza en un lecho fluidizado. - - - - -

14.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque se realiza en un lecho fijo. - - - - -

15.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque se realiza substancialmente a presión atmosférica y en un sistema de lecho fijo. - - - - -

5. 16.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque se realiza a una presión de unas 1 a unas 5 atmósferas y en un lecho fluidizado. - - - - -

17.- "MÉTODO DE AMOXIDACION". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 1 0 OCT. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

