

Int. Cl.: B01J 11/32,
C07c 121/30

CONCEDIDA

27 JUL. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: FRANCIA - 25 boulevard de l'Amiral

Bruix, PARIS 16e.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION

DE CATALIZADORES.

Prioridad: Patente francesa n.º 74 10754 del 28-3-74

TR

1 Esta invención tiene por objeto la fabricación de ni-
trilos insaturados a partir de olefinas y se dirige más espe-
cialmente a la amoxidación en fase de vapor del propileno o
del isobuteno, respectivamente a acrilonitrilo o a metacri-
5 nitrilo, en presencia de catalizadores a base de antimonio
y de estaño.

 Por numerosas patentes, en especial por las patentes
francesas 1.299.139 y 1.293.088, se sabe que los catalizado-
res a base de óxidos de antimonio y de óxidos de estaño per-
10 miten la preparación de nitrilos insaturados a partir de ole-
finas. Por otra parte, se ha indicado en otras patentes, en
especial en el certificado de adición nº 81.246 a la patente
francesa 1.299.139 y en las patentes francesas 2.176.770 y
2.176.139, que los óxidos de los metales polivalentes como
15 el hierro, el cobre, el vanadio, el titanio, el calcio y el
bario, pueden ser ventajosamente asociados a las combinacio-
nes de óxidos de antimonio y de estaño para realizar la oxi-
dación en presencia de amoniaco del propileno a acrilonitri-
lo.

20 Otras combinaciones de óxidos de metales polivalentes
con los óxidos de antimonio y de estaño han sido citadas de
forma muy general en patentes como las francesas 2.020.512
y 2.065.317 y la patente inglesa 1.280.073.

25 Algunas de estas combinaciones, en particular las de
la patente francesa 2.176.771, conducen a elevados grados de
transformación del propileno en acrilonitrilo pero requieren
tiempos de contacto relativamente importantes que conducen a
productividades insuficientes para las necesidades industria-
les.

30 La firma solicitante, de forma inesperada, ha encon-

1 trado durante un estudio sobre la activación de los cataliza-
dores de amoxidación de las olefinas a base de óxido de an-
timonio y de estaño asociados a otro u otros óxidos de meta-
les polivalentes, que podían mejorarse de una forma sensible
5 los comportamientos de estas combinaciones de óxidos asociand-
do con ellas uno o varios compuestos de por lo menos uno de
los metales monovalentes llamados metales alcalinos que cons-
tituyen el grupo Ia del Sistema Periódico de los Elementos y
en particular el potasio.

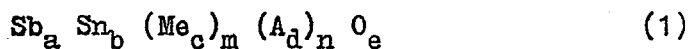
10 Esta mejora es muy importante en los catalizadores a
base de óxidos de antimonio, de estaño, de wolframio y de
cobre, que, por otra parte, según los trabajos de la firma
solicitante han resultado especialmente interesantes por sí
mismos.

15 El empleo de los catalizadores de la invención permite
en especial obtener acrilonitrilo a partir de propileno
con un grado de conversión elevado de la olefina y una selec-
tividad elevada por el nitrilo insaturado y esto en condicio-
nes de productividad excelentes.

20 Utilizando estos catalizadores, no es necesario pro-
ceder a un tratamiento previo del catalizador en atmósferas
especiales, como amoníaco, hidrógeno o propileno, tal como
se describe en la patente estadounidense 3.625.867 ni intro-
ducir en la mezcla de los reactivos un gas seleccionado entre
25 los hidrocarburos saturados como metano, tal como se descri-
be en la patente francesa 2.151.947 o un gas seleccionado en-
tre monóxido o dióxido de carbono tal como se describe en la
patente francesa 2.151.946.

30 Los catalizadores de la invención pueden ser represen-
tados por la fórmula empírica:

1



5

10

15

20

25

30

donde Me representa un metal polivalente como hierro, cobre, wolframio, cobalto, níquel, titanio, uranio, manganeso, torio, cerio y aluminio; A es un metal del grupo Ia del Sistema Periódico de los Elementos, a saber: litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio y donde a, b, c y d son números que pueden adquirir respectivamente los siguientes valores relativos: a = 1 a 10, b = 1 a 10, c = 0,01 a 5, d = 0,01 a 5; m y n son números enteros iguales o superiores a 1 y e es el número de átomos de oxígeno de la combinación oxigenada que se obtiene combinando los elementos metálicos de fórmula (1) dada anteriormente. El número e no es crítico y depende del número y de la naturaleza de las combinaciones realizadas entre los compuestos oxigenados constitutivos del catalizador de la invención.

El catalizador de la invención puede ser preparado de diversas formas, por ejemplo por mezcla íntima de los óxidos, por precipitación separada o por coprecipitación a partir de sales o de compuestos solubles de los elementos constitutivos, por descomposición térmica separada o simultánea de los compuestos convertibles en óxidos por calentamiento o por una combinación de estas diversas técnicas.

El elemento alcalino es generalmente introducido durante la preparación en forma de hidróxido o en forma de un compuesto soluble o insoluble como, por ejemplo, en lo que se refiere al potasio, nitrato, carbonato o antimoniato potásico.

Cualquiera que sea el modo de preparación adoptado, el catalizador, antes de su empleo, debe experimentar un tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 550 y

1 1000°C y preferiblemente entre 700 y 900°C, en atmósfera oxigenada, por ejemplo aire.

5 Después del tratamiento térmico, los catalizadores de fórmula (1) están dispuestos para su empleo. Han resultado especialmente interesantes para catalizar las reacciones de amoxidación de las olefinas, en particular del propileno, en las condiciones operatorias habituales ya conocidas.

10 En el caso de la amoxidación del propileno, los reactivos utilizados son oxígeno, amoníaco y propileno eventualmente mezclado con hidrocarburos parafínicos como los que se encuentran generalmente presentes en el propileno comercial, es decir, entre otros el etano y el propano. Como fuente de oxígeno se utiliza habitualmente el aire por razones económicas. Las relaciones molares oxígeno/propileno y amoníaco/propileno pueden variar dentro de una gama amplia de valores. La relación molar oxígeno/propileno está comprendida generalmente entre 0,5/1 y 3/1 y preferiblemente es superior a 1,5/1. La relación molar amoníaco/propileno está comprendida en general entre 0,7 y 3 y preferiblemente está comprendida entre 15 0,9 y 1,5.

20 La reacción de transformación catalítica del propileno en acrilonitrilo se efectúa generalmente en presencia de vapor de agua o de un diluyente inerte que puede representar del 5 al 40 % en volumen y más generalmente del 10 al 25 % en volumen, del volumen total de los reactivos.

25 La temperatura de reacción se encuentra entre 350 y 520°C, más frecuentemente entre 380 y 500°C y la presión, que puede ser inferior o superior a la presión atmosférica, lo más frecuente es próxima a esta última. El tiempo de contacto calculado para las condiciones normales de temperatura y pre- 30

1 sión (0°C - 760 mm Hg) puede variar entre amplios límites,
por ejemplo entre 0,5 y 10 segundos y generalmente entre 1 y
6 segundos. Se obtienen resultados especialmente interesan-
tes para unos tiempos de contacto de 2 a 4 segundos, que co-
5 rresponden a las exigencias de las explotaciones industria-
les.

El catalizador puede ser configurado en forma de pas-
tillas, macarrones, granos, partículas finas según el tipo
de reactor en el que deba ser utilizado, en particular según
10 que deba ser utilizado en lecho fijo o en lecho fluido. El
catalizador puede ser utilizado como tal, constituido única-
mente por mezclas de los óxidos preparados o puede ser depo-
sitado de forma apropiada por procedimientos conocidos sobre
un soporte de catalizador del tipo clásico, como la sílice.

15 Los ejemplos siguientes ilustran de forma no limita-
tiva el empleo del catalizador de la invención en la reacción
de amoxidación de las olefinas. Los grados de transformación
de la olefina indicada expresan el número de moles de olefina
transformada en un producto dado por cada 100 moles de ole-
fina introducidos.

20

EJEMPLO 1

25

Se calientan con agitación a 95°C 430 g de una solu-
ción acuosa de ácido nítrico al 18,5 % en peso de HNO₃; en
esta solución se dispersan 438 g de óxido de antimonio Sb₂O₃
en polvo y después se añaden 180 g de estaño en polvo mante-
niendo la temperatura a 97-99°C. A continuación la suspensión
se lleva durante 15 minutos a ebullición y después, siempre
con agitación, se enfría a 40°C. Se interrumpe la agitación
y, después de decantar, se elimina por sifonación el líquido
30 que sobrenada. La papilla restante se lava entonces con agita-

1 ción durante 15 minutos, primero con 4 l de agua fría y des-
pués, después de decantar y sifonar el líquido que sobrenada,
de nuevo con 4 litros de agua operando a 98-100°C. Después
de enfriar a 40°C, decantar y sifonar el líquido que sobre-
5 nada, la papilla se suspende de nuevo en 2,5 l de agua y se
lleva a 60°C. Entonces se añaden 43,5 g de anhídrido wolfrá-
mico WO_3 y después 90,6 g de nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.
Se introduce amoniaco hasta que el pH alcanza un valor de
6,3-6,5. Después de enfriar, decantar y sifonar el líquido
10 que sobrenada, se mezclan 2,1 g de hidróxido potásico KOH
disueltos en la cantidad mínima de agua, con agitación, con
la papilla que después se seca a 150°C durante 16 horas. El
polvo seco se transforma en pastillas después de añadir un
15 1 % en peso de grafito que sirve como lubricante. Las pasti-
llas son tratadas térmicamente en corriente de aire durante
16 horas a 775°C.

En un reactor catalítico constituido por un tubo de
vidrio en forma de U, de 10 mm de diámetro interno, se colo-
can 30 ml del catalizador así preparado, presentado en forma
20 de pastillas de 4 x 5 mm y donde los elementos metálicos es-
tán en las relaciones Sb/Sn/W/Cu/K de 4/2/0,25/0,5/0,05; el
tubo se sumerge en un baño de nitratos fundidos calentados a
480°C. A través del catalizador se hacen pasar 18 l/h de una
mezcla gaseosa cuya composición molar es: propileno, 6 %;
25 amoniaco, 7 %; aire, 70 %; agua, 17 %. En estas condiciones,
se transforman 72,8 % de propileno en acrilonitrilo mientras
que 8,1 % es transformado en óxidos de carbono CO_2 y CO.

En las mismas condiciones, se trata la misma mezcla
gaseosa sobre un catalizador que no contiene potasio pero
30 donde los demás elementos metálicos Sb, Sn, W y Cu se encuen-

1 tran en las mismas relaciones relativas de 4/2/0,25/0,5 y
entonces se observa, desde 440°C, que el 23,2 % del propi-
leno empleado se transforma en óxidos de carbono mientras
5 que solamente el 61,6 % del propileno se transforma en acril-
lonitrilo.

EJEMPLO 2

Operando en las mismas condiciones que en el Ejem-
plo 1 con el mismo catalizador Sb/Sn/W/Cu/K 4/2/0,25/0,5/0,05,
pero con un caudal de mezcla gaseosa de los reactivos de
10 27 l/h, el 68 % del propileno se transforma en acrilonitri-
lo y el 11,2 % en óxidos de carbono CO₂ y CO.

En las mismas condiciones, con un catalizador que no
contiene potasio pero donde los otros metales se encuentran
en las mismas proporciones relativas, solamente el 64,5 %
15 del propileno se transforma en acrilonitrilo mientras que el
19,6 % se transforma en óxidos de carbono.

EJEMPLO 3

Se procede a la preparación de un catalizador si-
guiendo el método operatorio descrito en el Ejemplo 1 hasta
20 la introducción del anhídrido wolfrámico inclusive. Al mismo
tiempo que el anhídrido wolfrámico se añaden 54,6 g de nitra-
to de cobalto Co(NO₃)₂.6H₂O y 292,5 g de una solución acuo-
sa de nitrato férrico conteniendo 46 % en peso de Fe(NO₃)₃.
Después la suspensión se lleva a 60°C y su pH se eleva a
25 8-8,2 por introducción de amoniaco. Después de enfriar, de-
cantar y retirar el líquido que sobrenada, se añaden 2,1 g
de hidróxido potásico KOH disueltos en la mínima cantidad de
agua posible y se mezclan con la papilla por agitación. Des-
pués de secar la mezcla a 150°C durante 16 horas, el polvo
30 seco obtenido se transforma en pastillas después de agregarle

1 un 1 % en peso de grafito que sirve como lubricante de
pastillaje; y las pastillas son tratadas térmicamente en
corriente de aire durante 16 horas a 775°C.

5 En el mismo aparato que para el Ejemplo 1, se in-
troducen 30 m de pastillas de 4 x 5 mm de un catalizador
que contiene los elementos Sb, Sn, W, Co, Fe y K, en las
relaciones relativas de 4/2/0,25/0,25/0,75/0,05, preparado
por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 y se trata
térmicamente a 775°C.

10 El baño de nitratos fundidos se calienta a 470°C.
A través del catalizador se hacen pasar 36 l/h de una mez-
cla gaseosa de la misma composición que la utilizada en el
Ejemplo 1, es decir, conteniendo, en moles, 6 % de propile-
no, 7 % de amoniaco, 70 % de aire y 17 % de agua y se trans-
15 forma el 54,8 % del propileno en acrilonitrilo, transfor-
mándose en CO₂ y CO el 15,6 %.

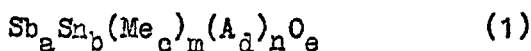
Operando en las mismas condiciones pero con un cata-
lizador que no contiene potasio, permaneciendo constantes
las proporciones relativas de los otros metales, se trans-
20 forma el 27,5 % del propileno en CO₂ y CO a partir de 400°C
y a esta temperatura solamente el 18,9 % del propileno se
transforma en acrilonitrilo.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de catali-
zadores de fórmula



30 donde Me representa un metal polivalente y A un metal mono-
valente y donde a, b, c y d son números que pueden tomar

1 respectivamente los valores $a = 1$ a 10 , $b = 1$ a 10 , $c =$
0,01 a 5 y $d = 0,01$ a 5, n y m son números enteros iguales
o superiores a 1 y e es el número de átomos de oxígeno de
5 la combinación oxigenada que se obtiene combinando los ele-
mentos metálicos de fórmula (1), utilizables para la prepa-
ración de nitrilos insaturados por amoxidación de olefinas;
cuyo procedimiento consiste en preparar una mezcla íntima
de los óxidos por precipitación independiente o coprecipita-
ción a partir de sales o de compuestos solubles de los ele-
10 mentos constitutivos o por descomposición térmica separada
o simultánea de los compuestos convertibles en óxidos por
calentamiento, seguido de tratamiento térmico a temperatu-
ras comprendidas entre 500 y 1000°C de los catalizadores
así obtenidos.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
que los óxidos constitutivos del catalizador son óxidos de
antimonio, de estaño, de wolframio, de cobre y de potasio.

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que
20 ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PRO-
CEDIMIENTO DE PREPARACION DE CATALIZADORES.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de diez páginas mecano-
25 grafiadas.

Madrid, 26 marzo 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.D.

25

30