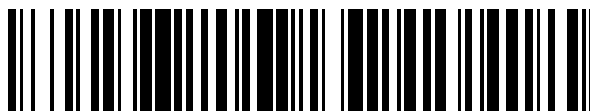


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 713**

51 Int. Cl.:

C01C 3/02 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

B01J 27/187 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2008 E 08779726 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2170510**

54 Título: **Procedimiento de amoxidación catalítica para producir cianuro de hidrógeno**

30 Prioridad:

25.06.2007 US 767555

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.07.2016

73 Titular/es:

**ASCEND PERFORMANCE MATERIALS LLC
(100.0%)
600 TRAVIS STREET, SUITE 300
HOUSTON, TX 77002, US**

72 Inventor/es:

**KHRAMOV, MIKHAIL;
MONICAL, VALERIE y
KORYABKINA, NATALYA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 577 713 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de amoxidación catalítica para producir cianuro de hidrógeno

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir cianuro de hidrógeno mediante amoxidación catalítica utilizando un catalizador de Mn-P modificado.

2. Descripción de la técnica relacionada

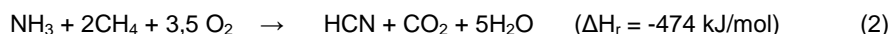
10 El cianuro de hidrógeno (HCN) es un subproducto muy importante en la síntesis del nailon. Se utiliza en la fabricación de metacrilato de metilo, ácido nitrilotriacético (NTA, un aditivo para detergentes), herbicidas, en la producción de ácido metiltiohidroxibutírico (un aditivo para alimentación animal), agentes quelantes y muchos otros productos de química fina y especiales. Se utiliza también para la extracción de oro a partir de menas. La producción anual de HCN en los Estados Unidos asciende a aproximadamente 700.000 toneladas. Alrededor del 20% de este HCN es un subproducto de la fabricación de acrilonitrilo (AN): más del 70% se produce mediante el procedimiento Andrussow de DuPont, desarrollado en los años cercanos a 1930, mientras que una cantidad relativamente pequeña (menos del 10%) se produce a través del procedimiento Degussa.

15 En el procedimiento Degussa, CH₄ y NH₃ reaccionan directamente dentro de tubos cerámicos revestidos con platino. Puesto que la reacción entre CH₄ y NH₃ es muy endotérmica (ecuación 1) se requieren temperaturas de reacción muy elevadas (1.200-1.300°C); el calor necesario lo proporciona la combustión de un combustible en el exterior de los tubos.



Puesto que este procedimiento trabaja en ausencia de aire, se eliminan varias reacciones secundarias. Además, el gas de escape es H₂ casi puro (96,2%) después de eliminar HCN y NH₃ por lavado. La conversión de NH₃ a HCN se sitúa en 80-85% y la de CH₄ a HCN en 90%.

25 En el procedimiento Andrussow se añade aire para provocar la combustión de una pequeña cantidad de CH₄ con el fin de proporcionar el calor necesario para la reacción. Así, la producción de HCN mediante este último procedimiento es la reacción de amoxidación:

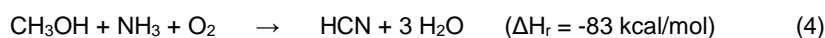


30 El procedimiento Andrussow trabaja adiabáticamente a una temperatura de aproximadamente 1.100°C. La composición óptima de la alimentación está determinada por un compromiso entre la selectividad en la conversión de NH₃ a HCN, favorecida por una elevada proporción CH₄/NH₃ con una proporción aire/combustible fija, y la tasa global de producción de HCN, favorecida por una proporción CH₄/NH₃ relativamente baja. El tiempo de permanencia es extremadamente bajo (menos de 1 ms), para evitar la descomposición del HCN producto. Un catalizador típico en el procedimiento Andrussow es una malla de alambre con 90% en peso de Pt y 10% en peso de Rh. La vida aceptable del catalizador es de 60 a 360 días. Aproximadamente 65-70% del amoníaco se convierte en HCN y alrededor de 10% se convierte en N₂. Los gases productos, que contienen aproximadamente 6-12% de HCN, son enfriados rápidamente hasta 350-400°C en una caldera de calor residual, para evitar la descomposición del HCN.

También se produce HCN como un subproducto de la amoxidación de propileno a acrilonitrilo, de la siguiente manera:

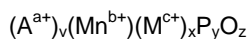


45 La cantidad de HCN producido como subproducto en la amoxidación del propileno está relacionada con la cantidad de AN producido. El HCN es un producto valioso, y a veces su demanda es superior a la producción de HCN en el proceso de amoxidación del propileno. Cuando sucede esto, se alimenta metanol junto con propileno a los reactores, donde reacciona con amoníaco y oxígeno sobre un catalizador para AN, con el fin de producir HCN de la manera siguiente:



Sin embargo, los catalizadores para AN están optimizados para la reacción de amoxidación del propileno, más que para la reacción de amoxidación del metanol. Además, la introducción de metanol en la alimentación para la amoxidación del propileno puede reducir la vida del catalizador.

50 Además, el documento US 6,512,144 B1 describe la oxidación de hidrocarburos utilizando una composición cristalina de fosfato de manganeso(II/III) que tiene la fórmula empírica:



en donde A es un agente director de estructura, tal como un metal alcalino, M es un metal tal como Al, Fe³⁺ y "b" es el estado de oxidación medio del manganeso, que varía desde más de 2,0 hasta un máximo de 3,0.

5 Por lo tanto, existe la necesidad de desacoplar la producción de AN y la de HCN, y desarrollar un procedimiento de bajo costo para producir HCN. El procedimiento utilizaría un catalizador desarrollado específicamente para producir HCN a partir de metanol.

10 Existen varios catalizadores conocidos para la amoxidación de metanol a HCN, basados en óxidos metálicos complejos tales como K_{0,006}Bi_{0,45}Fe_{0,65}P_{0,1}MoO_x-50% de SiO₂, que incluyen casi todos los elementos de la tabla periódica. Sin embargo, sólo un escaso número de los mismos han sido realmente probados en la reacción de amoxidación. En la Tabla 1 se presentan algunos de los catalizadores de amoxidación conocidos junto con propiedades catalíticas.

Tabla 1. Amoxidación de metanol sobre catalizadores de óxido complejo.

N	Composición del catalizador	Condiciones de reacción	Propiedades catalíticas*
1	Fe _a Cu _b Sb _c Mo _d Me _e Te _f Q _g O _x /SiO ₂ Me = V, W; Q = Mg, Zn, La, Ce, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Bi, U, Sn;	T = 350-500°C O ₂ :NH ₃ :MeOH = 2:1,1:1	X = 96-100%, Y = 79-93%
2	R _r X _q T _p Z _s Fe _t Sb _u P _v O _x R = IA и IB, IIC, X = Bi, Te; T = Cr, Co, Cu, Ce, Th, B, Sn; Z = V, Mo, W;	T = 300-500°C O ₂ :NH ₃ :MeOH:H ₂ O = 2,1:1,2:1:2,25	S = 82-95% Y = 77-87%
3	R _r A _a Bi _b Ce _c W _d V _e Mo _f O _x R = Cr, Sb; A = K, Na, Rb, Cs, Tl, Sm, Ag, Cu;	T = 300-500°C O ₂ :NH ₃ :MeOH:H ₂ O = 2,1:1,2:1:2	Y = 54-72%
4	Fe _a Sb _b Q _c R _d O _x ; Q = V, Co, Ni, Cu, Mo, W, Bi; R = B, P, K, Zn, Te;	T = 380-470°C O ₂ :NH ₃ :MeOH = 1,4:1:1	X = 96-99,8%, Y = 91-94%
5	Fe _a Sb _b P _c X _d Q _e R _f O _x /SiO ₂ ; X = V, Mo, W; Q = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, La, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mn, Re, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Al, Sn, Pb; R = B, As, Se, Te;	T = 350-500°C O ₂ :MeOH = 1-10 NH ₃ :MeOH = 0,7-2,5	X = 80-100%, S = 89-96% Y = 70-94%
6	Fe _a Sb _b P _c V _d Mo _e Cu _f W _g X _h Y _i Z _j O/SiO ₂ X = Mg, Zn, La, Ce, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Bi, U, Sn; Y = B, Te; Z = Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba;	T = 380-470°C O ₂ :MeOH = 1,3-1,5 NH ₃ :MeOH = 0,7-1,1	X = 98-100%, Y = 78-94,5%.

N	Composición del catalizador	Condiciones de reacción	Propiedades catalíticas*
7	$\text{Fe}_a\text{Sb}_b\text{P}_c\text{V}_d\text{Mo}_e\text{Cu}_f\text{W}_g\text{X}_h\text{Y}_i\text{Z}_j\text{O}/\text{SiO}_2$ X = Mg, Zn, La, Ce, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Bi, U, Sn; Y = B, Te; Z = Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba;	T = 380-470°C $\text{O}_2:\text{MeOH} = 1,3-1,5$ $\text{NH}_3:\text{MeOH} = 1-1,3$	X = 97-100% Y = 80-92%
8	$\text{Fe}_a\text{Sb}_b\text{P}_c\text{M}_x\text{O}_y$ M = V, Mo	T = 440-480°C $\text{O}_2:\text{NH}_3:\text{MeOH} = 1,6:1:1$	X = 82-100% S = 93,2-94,7%
9	$\text{Fe}_a\text{Sb}_b\text{P}_c\text{V}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$	T = 440°C $\text{O}_2:\text{NH}_3:\text{MeOH} = 1,5:1:1$	Y = 94,5%

* X - conversión de metanol, S - selectividad hacia HCN, Y - rendimiento de HCN.

5 Monsanto realizó en los años cercanos a 1980 un gran volumen de trabajo de desarrollo sobre la amoxidación del metanol, a consecuencia del cual se desarrollaron catalizadores a base de fosfato de manganeso ($\text{Mn}_{1,25}\text{PO}_x$) para producir HCN a partir de metanol. Los catalizadores a base de fosfato de manganeso ($\text{Mn}_{1,25}\text{PO}_x$) son de preparación muy simple, y pueden proporcionar un rendimiento de HCN de hasta 90% desde el metanol. El procedimiento se puede llevar a cabo en condiciones próximas a las del procedimiento actual de AN, y se podría adaptar a una planta de producción de AN existente.

10 Por lo tanto, sería muy ventajoso un catalizador diseñado específicamente para producir HCN con rendimientos incrementados respecto a la tecnología actual.

Breve compendio de la invención

La presente invención se refiere a un catalizador de Mn-P modificado, para producir cianuro de hidrógeno (HCN) como se define en la reivindicación 10. El catalizador de Mn-P modificado, según la presente invención, tiene la siguiente fórmula empírica:



en donde A = uno o más de Ca, Mo, Zn, Fe o mezclas de los mismos; a = de 1 a 1,5; b = de 0,01 a 1,0, y x es el número total de átomos de oxígeno, determinado por los estados de oxidación de los otros elementos presentes.

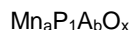
20 El catalizador de Mn-P modificado se utiliza para la amoxidación de alcoholes y/o nitrilos con el fin de producir HCN como se define en la reivindicación 14. El procedimiento utiliza un catalizador de Mn-P modificado, desarrollado específicamente para producir HCN a partir de alcoholes, nitrilos y mezclas de los mismos en condiciones próximas a las utilizadas en la actualidad para producir AN a partir de propileno. El alcohol preferido es el metanol. Los nitrilos preferidos son propionitrilo (PN) y acetonitrilo (ACN). Las mezclas pueden incluir mezclas de nitrilos o mezclas de nitrilos y alcoholes. El procedimiento incluye hacer pasar un gas de alimentación, ya sea alcohol o nitrilo o mezclas de los mismos, junto con amoníaco y oxígeno, a una zona de reacción en presencia del catalizador de Mn-P modificado.

25 Se pueden añadir los promotores K, Ca, Mo, Zn y Fe para mejorar el comportamiento de catalizadores de Mn-P sin modificar, tales como los descritos en la patente de EE.UU. 4,457,905. Los catalizadores de Mn-P modificados preparados con K y Ca tienen una mejor selectividad hacia HCN, lo que resulta en rendimientos de HCN que son 2-3% superiores a los del catalizador de Mn-P sin modificar. El catalizador de Mn-P modificado con Mo tiene una actividad mucho mayor que el catalizador de Mn-P sin modificar y requeriría utilizar menos catalizador para una alimentación de metanol dada. El catalizador de Mn-P modificado con Zn tiene mayor actividad y selectividad que el catalizador de Mn-P sin modificar, lo que permite utilizar menos catalizador para la alimentación, manteniendo una elevada conversión de metanol y proporcionando rendimientos de HCN muy elevados.

35 A diferencia de catalizadores anteriores, los catalizadores de Mn-P modificados según la presente invención se pueden utilizar con una gama ampliada de alimentaciones de reactor adecuadas, tales como nitrilos o mezclas de nitrilos y alcoholes. El catalizador de Mn-P modificado con Fe ofrece unas prestaciones muy superiores con una alimentación de propionitrilo a las del catalizador de Mn-P sin modificar.

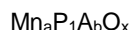
Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la amoxidación de alimentación de alcoholes, por ejemplo metanol, y/o nitrilos, tales como propionitrilo (PN) y acetonitrilo (ACN), para dar cianuro de hidrógeno, que comprende hacer pasar dicha alimentación, junto con amoníaco y oxígeno o gas que contenga oxígeno, a una zona de reacción hecha trabajar en condiciones de amoxidación y que contiene cantidades catalíticamente eficaces de un catalizador de Mn-P modificado que tiene la siguiente fórmula empírica:



en donde A = uno o más de K, Ca, Mo, Zn, Fe o mezclas de los mismos; a = de 1 a 1,5; b = de 0,01 a 1,0 y x es el número total de átomos de oxígeno, determinado por los estados de oxidación de los otros elementos presentes como se define en la reivindicación 1.

La presente invención también proporciona un catalizador que tiene la siguiente fórmula empírica:



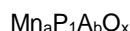
en donde

A = uno o más de Ca, Mo, Zn, Fe o mezclas de los mismos;

a = de 1 a 1,5; b = de 0,01 a 1,0; y

x es el número total de átomos de oxígeno, determinado por los estados de oxidación de los otros elementos presentes como se define en la reivindicación 10.

En una realización más limitada, la presente invención proporciona un procedimiento para la amoxidación de metanol para dar cianuro de hidrógeno, que comprende alimentar a un reactor de amoxidación hecho trabajar en condiciones de reacción de amoxidación, una alimentación que contiene metanol, amoníaco y oxígeno o gas que contenga oxígeno y en donde la zona de reacción de amoxidación contiene un lecho fluidizado de catalizador de amoxidación que comprende un catalizador de Mn-P modificado que tiene la siguiente fórmula empírica:



en donde A = uno o más de K, Ca, Mo, Zn, Fe o mezclas de los mismos; a = de 1 a 1,5; b = de 0,01 a 1,0 y x es el número total de átomos de oxígeno, determinado por los estados de oxidación de los otros elementos presentes.

El catalizador de Mn-P modificado se prepara generalmente por medios convencionales. Preferiblemente, el catalizador de Mn-P modificado se prepara mediante el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 4,457,905, en donde se impregna con diferentes sales metálicas un material catalítico seco de Mn-P sin modificar. También se pueden introducir en la suspensión distintos metales, a partir de soluciones acuosas de sus sales solubles, antes de la molienda o antes del secado por pulverización. En una realización preferida, el catalizador de Mn-P modificado se prepara utilizando un método de impregnación en húmedo para introducir distintos metales tales como Ca, K, Mo, Fe, Zn a partir de soluciones acuosas de sus sales solubles en el catalizador de Mn-P sin modificar, preparado conforme a la patente de EE.UU. 4,457,905 y presecado a 200°C. Preferiblemente, la impregnación en húmedo viene seguida por calcinación. La temperatura de calcinación puede situarse en 850° a 1.000°C. El contenido de la patente de EE.UU. 4,457,905 se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

Aunque el catalizador puede utilizarse puro, preferiblemente se hace trabajar el catalizador con un soporte. Se prefieren soportes inertes tales como sílice (SiO₂), dióxido de titanio (TiO₂), alúmina (Al₂O₃) y otros soportes comúnmente utilizados. Se prefiere especialmente sílice. Preferiblemente, durante la preparación del catalizador se añade sílice en dos pasos. En primer lugar, se mezcla una pequeña cantidad de sílice con los componentes catalíticos activos y se agita la mezcla durante 1 a 3 horas a 80 hasta 100°C. Después, se añade el resto del soporte de sílice. Esta adición de sílice en dos pasos da como resultado una mejor actividad del catalizador y un rendimiento de HCN incrementado.

Los compuestos de manganeso que se pueden utilizar incluyen cualquiera de los compuestos de manganeso que se puedan incorporar a un catalizador. Los compuestos preferidos incluyen acetato de manganeso, nitrato, óxido, cloruro y compuestos similares.

Los compuestos de fósforo que se pueden utilizar incluyen cualquiera de los compuestos de fósforo conocidos en la técnica, entre ellos óxido de fósforo(V), ácido ortofosfórico, dihidrogenofosfato de amonio, monohidrogenofosfato de amonio y compuestos similares.

Las condiciones de reacción de amoxidación utilizadas son las descritas en la técnica para la amoxidación del metanol, típicamente temperaturas de 200 a 600°C, obteniéndose mejores resultados a 250 hasta 550°C y obteniéndose los mejores resultados a 300 hasta 500°C.

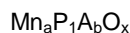
5 La proporción molar de los reaccionantes en la zona de reacción de amoxidación es convencional. Por lo general, la relación molar de amoníaco y oxígeno a metanol o nitrilo está cerca de la estequiométrica, de modo que en la reacción se consumirá la mayor parte de los reactivos. Habitualmente, la proporción de amoníaco a metanol o nitrilo va de 0,7:1 a 2:1, preferiblemente de 0,9:1 a 1,3:1. No es deseable el uso de amoníaco en exceso, ya que el amoníaco sin reaccionar debe ser recuperado y reciclado, o de lo contrario se desperdicia.

El aire es la fuente preferida de oxígeno, ya que es barato; sin embargo, también se pueden utilizar oxígeno puro o aire enriquecido con oxígeno. Deben evitarse mezclas inflamables.

10 Pueden estar presentes diluyentes inertes, y su uso es común en los laboratorios, pero comercialmente no es común, salvo el nitrógeno que habitualmente es arrastrado junto con el aire que aporta oxígeno a la zona de reacción.

Aunque se prefiere trabajar en lecho fluidizado, el procedimiento de trabajo debería funcionar muy bien en un tipo de trabajo en lecho fijo, lecho en ebullición o lecho móvil. Se prefieren los lechos fluidizados para minimizar los problemas de puntos calientes y de distribución dentro del lecho. El trabajo en lecho fluidizado también permite una fácil adición y retirada de catalizador si ello fuera necesario para sustituir o regenerar el catalizador.

15 La invención también propone el uso de un catalizador que tenga la siguiente fórmula empírica:



en donde

A = uno o más de Ca, Mo, Zn, Fe o mezclas de los mismos;

a = de 1 a 1,5; b = de 0,01 a 1,0; y

20 x es el número total de átomos de oxígeno, determinado por los estados de oxidación de los otros elementos presentes, para la amoxidación de una alimentación de alcohol o nitrilo o una mezcla de alcohol y nitrilo, para dar cianuro de hidrógeno, como se define en la reivindicación 14.

25 La siguiente sección proporciona detalles que incluyen realizaciones preferidas de la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que un experto en la técnica podría modificar o adaptar los diferentes parámetros proporcionados sin salirse del alcance de la presente invención.

Todos los catalizadores se prepararon en principio conforme a la descripción proporcionada en la patente de EE.UU. 4,457,905, cuyo contenido se incorpora expresamente en la presente por referencia, y denominándose a estos catalizadores en la presente memoria catalizadores $\text{Mn}_a\text{PO}_x/50\%$ de SiO_2 .

Ejemplo comparativo

30 Se añadió al reactor disolución acuosa de nitrato de manganeso al 51,3%, 336,68 g. Se añadieron, con agitación vigorosa, ácido fosfórico al 85%, 89,2 g, y sol de sílice al 40% Nalco 2327, 46,31g. Se aumentó la temperatura hasta 103-105°C, y se calentó la mezcla de reacción hasta que el volumen se redujo hasta aproximadamente 200 ml. Este paso de concentración es esencial para obtener la densidad deseada del catalizador. Se enfrió a temperatura ambiente la mezcla de reacción, y se añadieron a la suspensión 262,56 g adicionales de sol de sílice Nalco 2327.
35 Se molió la suspensión durante aproximadamente 16 horas, se secó y se calcinó durante 2 horas a 935°C.

En general, los catalizadores de Mn-P modificados, también denominados catalizadores modificados, se prepararon utilizando el método de impregnación en húmedo para introducir diferentes metales tales como Ca, K, Mo, Fe, Zn a partir de soluciones acuosas de sus sales solubles en el catalizador presecado a 200°C. La impregnación en húmedo fue seguida de calcinación en aire a dos temperaturas distintas, 850°C y 935°C, durante 2 horas.

40 Ejemplo 1

Se preparó un catalizador modificado con cinc utilizando el procedimiento siguiente: se disolvió 1 g de nitrato de zinc de fórmula $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 9 ml de agua. Se añadió la disolución, con agitación, a 20 g de material catalítico seco; se secó a 110°C el material resultante. Se dividió en 2 partes el material seco. Una parte se calcinó a 850°C durante 2 horas. La otra parte se calcinó a 935°C durante 2 horas. Los catalizadores tenían la siguiente fórmula:

45 $\text{Mn}_{1,25}\text{P}_1\text{Zn}_{0,046}\text{O}_x/50\%$ de SiO_2 .

Ejemplo 2

Se preparó un catalizador modificado con Mo utilizando el procedimiento siguiente: se disolvieron 10 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ en 20 ml de agua. Se añadió la disolución, con agitación, a 20 g de catalizador seco; se secó a 110°C el material resultante. Se dividió en 2 partes el material seco. Una parte se calcinó a 850°C durante 2 horas. La otra parte se calcinó a 935°C durante 2 horas. Los catalizadores tenían la siguiente fórmula: $\text{Mn}_{1,25}\text{P}_1\text{Mo}_{0,81}\text{O}_x/50\%$ de SiO_2 .

50

Ejemplo 3 (no conforme a la invención)

Se preparó un catalizador modificado con potasio utilizando el procedimiento siguiente: se disolvieron 0,53 g de hidrogenoftalato de potasio en 10 ml de agua. Se añadió la disolución, con agitación, a 20 g de material catalítico seco; se secó a 110°C el material resultante. Se dividió en 2 partes el material seco. Una parte se calcinó a 850°C durante 2 horas. La otra parte se calcinó a 935°C durante 2 horas. Los catalizadores tenían la siguiente fórmula: $Mn_{1,25}P_1K_{0,036}O_x/50\%$ de SiO_2 .

Ejemplo 4

Se preparó un catalizador modificado con cinc utilizando el procedimiento siguiente: se disolvieron 2,7 g de nitrato de cinc de fórmula $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 8 ml de agua. Se añadió la disolución, con agitación, a 20 g de material catalítico seco; se secó a 110°C el material resultante. Se dividió en 2 partes el material seco. Una parte se calcinó a 850°C durante 2 horas. La otra parte se calcinó a 935°C durante 2 horas. Los catalizadores tenían la siguiente fórmula: $Mn_{1,25}P_1Zn_{0,14}O_x/50\%$ de SiO_2 .

Ejemplo 5

Se preparó un catalizador modificado con calcio utilizando el procedimiento siguiente: se disolvió 1 g de nitrato de calcio de fórmula $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ en 8 ml de agua. Se añadió la disolución, con agitación, a 20 g de material catalítico seco; se secó a 110°C el material resultante. Se dividió en 2 partes el material seco. Una parte se calcinó a 850°C durante 2 horas. La otra parte se calcinó a 935°C durante 2 horas. Los catalizadores tenían la siguiente fórmula: $Mn_{1,25}P_1Ca_{0,14}O_x/50\%$ de SiO_2 .

Ensayos de prestaciones de los catalizadores

Se ensayaron todas las muestras en la reacción de amoxidación del metanol. Todos los ensayos se realizaron en un reactor de lecho fluidizado de tubo de acero inoxidable de 9,5 mm (3/8 de pulgada). En la Tabla 1 se ofrecen los datos experimentales de las prestaciones.

La conversión de metanol (X_{CH_3OH}) se calculó empleando la siguiente fórmula:

$$X_{CH_3OH} = 1 - [CH_3OH]_{salida} / ([CH_3OH]_{salida} + [CO]_{salida} + [CO_2]_{salida} + [HCN]_{salida}) \times 100\%$$

en donde $[CH_3OH]_{salida}$, $[CO]_{salida}$, $[CO_2]_{salida}$, $[HCN]_{salida}$ son concentraciones (% en vol.) en el efluente del reactor.

La selectividad hacia cianuro de hidrógeno (S_{HCN}) se calculó empleando la siguiente fórmula:

$$S_{HCN} = [HCN]_{salida} / ([CO]_{salida} + [CO_2]_{salida} + [HCN]_{salida}) \times 100\%$$

El rendimiento en cianuro de hidrógeno (Y_{HCN}) se calculó empleando la siguiente fórmula:

$$Y_{HCN} = (\text{moles } [HCN] \text{ formados} / \text{moles } [CH_3OH] \text{ en la alimentación}) \times 100\%$$

W/F, en g·s/(ml C.N.T.P.) es el tiempo de contacto, en donde W es el peso de un catalizador y F la alimentación total de entrada de gases.

Tabla 1. Composición de la alimentación (en % en moles), W/F (g*s/ml C.N.P.T.) y resultados de los ensayos de prestaciones

T de reactor, °C	W/F	NH ₃	CH ₃ OH	O ₂	Conversión de CH ₃ OH, %	Selectividad hacia HCN, %	Rendimiento en HCN, %
Ejemplo comparativo, catalizador sin modificar, temperatura de calcinación 935°C							
445	5,8	19,21	17,57	28,04	98,5	82,4	81,1
452	5,8	19,21	17,57	28,04	99,1	81,8	81,1
438	5,8	19,21	17,57	28,04	98,4	82,2	80,9
Ejemplo 1, catalizador modificado con Zn, temperatura de calcinación 935°C							
438	4,9	18,33	16,59	28,20	96,56	85,25	83,15
418	4,9	18,33	16,59	28,20	93,60	86,45	82,65

ES 2 577 713 T3

T de reactor, °C	W/F	NH ₃	CH ₃ OH	O ₂	Conversión de CH ₃ OH, %	Selectividad hacia HCN, %	Rendimiento en HCN, %
428	4,9	18,33	16,59	28,20	97,01	89,58	86,88
448	4,9	18,33	16,59	28,20	99,05	89,01	88,17
470	4,9	18,33	16,59	28,20	99,86	93,48	93,35
Ejemplo 1, catalizador modificado con Zn, temperatura de calcinación 850°C							
438	4,9	18,56	16,69	28,06	99,64	83,54	83,27
418	4,9	18,56	16,69	28,06	99,05	86,26	85,44
428	4,9	18,56	16,69	28,06	99,62	85,30	84,97
Ejemplo 2, catalizador modificado con Mo, temperatura de calcinación 935°C							
425	5,8	19,48	18,05	27,64	99,6	81,5	81,1
418	5,8	19,48	18,05	27,64	99,5	81,4	81,0
Ejemplo 2, catalizador modificado con Mo, temperatura de calcinación 850°C							
438	3,87	19,26	17,85	28,14	99,2	82,1	81,4
425	3,87	19,26	17,85	28,14	98,9	83,4	82,5
Ejemplo 3, catalizador modificado con Mo, temperatura de calcinación 935°C *							
438	5,8	18,82	17,45	28,58	94,8	87,1	82,6
445	5,8	18,82	17,45	28,58	96,1	86,3	83,0
452	5,8	18,82	17,45	28,58	97,2	86,0	83,6
Ejemplo 4, catalizador modificado con Zn, temperatura de calcinación 935°C							
438	4,9	18,46	16,09	28,36	97,21	89,93	88,10
418	4,9	18,46	16,09	28,36	94,93	91,47	86,83
428	4,9	18,46	16,09	28,36	97,82	90,93	88,79
448	4,9	18,46	16,09	28,36	99,03	89,66	89,01
458	4,9	18,46	16,09	28,36	99,66	87,52	87,28
438	4,9	18,46	16,09	28,36	98,69	90,04	89,13
Ejemplo 5, catalizador modificado con Ca, temperatura de calcinación 935°C							
450	5,8	18,15	16,51	26,86	95,9	87,7	84,1

* (Catalizador tal cual, no conforme a la invención)

Se han añadido promotores de K, Ca, Mo, Zn y Fe con el fin de mejorar las prestaciones del catalizador descrito en la patente de EE.UU. 4,457,905. Los catalizadores preparados con K y Ca presentan una mejor selectividad hacia HCN, lo que da como resultado rendimientos de HCN que son 2-3% más altos que en el caso del catalizador sin

5 modificar. El catalizador modificado con Mo tiene una actividad mucho mayor que el catalizador sin modificar, y requeriría utilizar menos catalizador para una alimentación de metanol dada. El catalizador modificado con Zn tiene mayor actividad y selectividad que el catalizador sin modificar, lo que permite utilizar menos catalizador para la alimentación, manteniendo una elevada conversión de metanol y proporcionando rendimientos de HCN muy elevados.

10 Para la aplicación comercial, es importante conseguir una conversión de metanol cercana a la conversión completa. La actividad incrementada del catalizador de Mn-P modificado con Zn constituye una ventaja en comparación con el catalizador sin modificar, ya que permite una concentración de metanol en la alimentación mayor de lo que se describe en la patente de EE.UU. n.º 4,457,905. En la presente invención todos los ejemplos se ensayaron sin la adición de vapor de agua que se utiliza para aumentar la selectividad hacia HCN del catalizador de Mn-P sin modificar descrito en la patente de EE.UU. n.º 4,457,905. El hecho de no requerir vapor de agua para aumentar los rendimientos proporciona otra ventaja para el catalizador de Mn-P modificado según la presente invención.

15 A diferencia de catalizadores anteriores, los catalizadores de Mn-P modificados según la presente invención se pueden utilizar con una gama ampliada de alimentaciones de reactor adecuadas, tales como nitrilos o mezclas de nitrilos y alcoholes. El catalizador de Mn-P modificado con Fe ofrece unas prestaciones muy superiores con una alimentación de propionitrilo a las del catalizador sin modificar. El siguiente Ejemplo se llevó a cabo incluyendo propionitrilo (PN) como alimentación de nitrilo.

Ejemplo utilizando alimentación de nitrilo

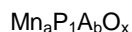
20 Se alimentó una alimentación 50:50 en peso de metanol y propionitrilo (PN) al reactor que incluía el catalizador descrito en la patente de EE.UU. 4,457,905 modificado con Fe. Se encontró que el metanol/PN 50/50 se convirtió en HCN con aproximadamente el mismo rendimiento que el metanol puro, es decir, aproximadamente 70-72%. La conversión de PN fue esencialmente el 100% y, además de HCN, la corriente de producto contenía CO, CO₂ e impurezas menores.

25 Cuando se utilizó una alimentación de PN puro, se encontró que un catalizador de Mn-P puro no producía apenas HCN a partir de PN en el intervalo de 350 a 450°C, mientras que un catalizador de Mn-P modificado con hierro proporcionó un rendimiento en HCN de aproximadamente 50% (calculado sobre la base de C), incluso a 350°C.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la amoxidación de una alimentación de alcohol o nitrilo o una mezcla de alcohol y nitrilo para dar cianuro de hidrógeno, que comprende

- 5 hacer pasar dicha alimentación, junto con amoníaco y oxígeno, a una zona de reacción en presencia de un catalizador de Mn-P modificado que tiene la siguiente fórmula empírica:



en donde A = uno o más de K, Ca, Mo, Zn, Fe o mezclas de los mismos; a = de 1 a 1,5; b = de 0,01 a 1,0 y x es el número total de átomos de oxígeno, determinado por los estados de oxidación de los otros elementos presentes.

- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador está sobre un soporte.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el soporte se selecciona del grupo consistente en TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 .
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en donde el soporte es SiO_2 .
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha alimentación de alcohol es metanol.
- 15 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho oxígeno se aporta en forma de aire.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha alimentación de nitrilo es propionitrilo.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en donde A = Fe.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho catalizador de Mn-P modificado se proporciona como un lecho fluidizado de catalizador.
- 20 10. Un catalizador para la amoxidación de una alimentación de alcohol o nitrilo o una mezcla de alcohol y nitrilo para dar cianuro de hidrógeno, que tiene la siguiente fórmula empírica:



en donde

A = uno o más de Ca, Mo, Zn, Fe o mezclas de los mismos;

- 25 a = de 1 a 1,5; b = de 0,01 a 1,0; y

x es el número total de átomos de oxígeno, determinado por los estados de oxidación de los otros elementos presentes.

11. El catalizador según la reivindicación 10, en donde dicho catalizador está sobre un soporte.
- 30 12. El catalizador según la reivindicación 11, en donde el soporte se selecciona del grupo consistente en TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 .
13. El catalizador según la reivindicación 12, en donde el soporte es SiO_2 .
14. Uso de un catalizador que tiene la siguiente fórmula empírica:



en donde

- 35 A = uno o más de Ca, Mo, Zn, Fe o mezclas de los mismos;

a = de 1 a 1,5; b = de 0,01 a 1,0; y

x es el número total de átomos de oxígeno, determinado por los estados de oxidación de los otros elementos presentes, para la amoxidación de una alimentación de alcohol o nitrilo o una mezcla de alcohol y nitrilo para dar cianuro de hidrógeno.