

26 SEP. 1963

P.- 24.819

A 70892
Case 3298 A/B/B-1
LH/WJR (LJR)



288881

288881

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 10 de Junio de 1963, con el número 288.881

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE OLEFINAS EN PRESENCIA DE OXIGENO"

La presente invención se refiere a sistemas catalíticos de oxidación que consisten esencialmente en óxidos de antimonio y uranio, y al tratamiento catalítico de olefinas, en presencia de oxígeno, para producir diolefinas, hidrocarburos oxigenados tal como aldehidos no saturados, y nitrilos no saturados, tal como acrilonitrilo, empleando tales sistemas.

5
10 La patente U.S. Nº 2.904.580, con fecha del 15 de Septiembre de 1959, describe un catalizador compuesto por óxido de antimonio y óxido de molibdeno, en forma de molib

288881



dato de antimonio, e indica su utilidad para convertir propileno en acrilonitrilo.

La patente británica 864.666, publicada el 6 de Abril de 1961, describe un catalizador compuesto por un óxido de antimonio solo o en combinación con un óxido de molibdeno, un óxido de wolframio, un óxido de telurio, un óxido de cobre, un óxido de titanio o un óxido de cobalto. Se dice que estos catalizadores son o bien mezclas de estos óxidos, o bien compuestos oxigenados de antimonio con el otro metal; tal como molibdato de antimonio o antimoniato de molibdeno. Se dice que estos sistemas catalíticos son útiles para la producción de aldehidos no saturados, tal como acroleína o metacroleína, a partir de olefinas tales como propileno o isobuteno, y oxígeno.

La patente británica 876.446, publicada el 30 de Agosto de 1961, describe catalizadores que incluyen antimonio, oxígeno y estaño, y de los que se dice que son o bien mezclas de óxido de antimonio con óxidos de estaño, o compuestos de antimonio y estaño que contienen oxígeno, tal como antimoniato de estaño. Se dice que estos catalizadores son útiles para la producción de nitrilos alifáticos no saturados, tal como acrilonitrilo, a partir de olefinas tal como propileno, oxígeno y amoníaco.

I

EL CATALIZADOR

De acuerdo con la presente invención se proporciona un catalizador de oxidación que consiste esencialmente en óxidos de antimonio y uranio. Este catalizador es útil no solo para la oxidación de olefinas a hidrocarburos ox

288881



genados tal como acroleína, y para la oxidación de mezclas de olefina y amoníaco a nitrilos no saturados tal como acrilonitrilo, sino también para la deshidrogenación oxidativa catalítica de olefinas a diolefinas.

5 La naturaleza de los compuestos químicos que constituyen el catalizador del invento no es conocida. El catalizador puede ser una mezcla de óxido u óxidos de antimonio y óxido u óxidos de uranio. Es también posible que el antimonio y uranio estén combinados con el oxígeno, formando un antimoniato o uranato. El examen del sistema catalítico con rayos X ha indicado la presencia de una fase común estructuralmente del tipo antimonio, compuesta por 10 óxido de antimonio y alguna forma de óxido de uranio. Se ha identificado como presente el tetróxido de antimonio. Para los propósitos de descripción de la presente invención, se aludirá a este sistema catalítico como una mezcla de óxidos de antimonio y de uranio, pero esto no ha de interpretarse como queriendo decir que el catalizador está compuesto, ya sea totalmente o en parte, por estos 15 compuestos, 20

Las proporciones de antimonio y uranio en el sistema catalítico pueden variar entre límites amplios. La relación atómica Sb:U puede estar comprendida en el intervalo entre aproximadamente 1:50 y aproximadamente 99:1. Sin embargo, parece que se obtiene la actividad óptima para relaciones atómicas Sb:U comprendidas en el intervalo de 1:1 hasta 25:1. 25

El catalizador puede emplearse sin soporte, y presentará excelente actividad. También puede combinarse con un soporte, y en este caso se emplea preferiblemente des- 30

288881



de al menos 10 % hasta aproximadamente 90 % del compuesto soporte, en peso de la composición total. Puede emplearse cualquier material soporte conocido, tal como, por ejemplo, sílice, alúmina, óxido de circonio, alundo, carburo de silicio, alúmina-sílice, y los fosfatos, silicatos, aluminatos, boratos y carbonatos inorgánicos, estables bajo las condiciones de reacción que se encuentren durante el empleo del catalizador.

El óxido de antimonio y el óxido de uranio pueden mezclarse conjuntamente, o pueden formarse separadamente y mezclarse a continuación, o formarse separadamente o conjuntamente in situ. Como materiales de partida para el componente de óxido de antimonio pueden emplearse, por ejemplo, cualquier óxido de antimonio, tal como trióxido de antimonio, tetróxido de antimonio y pentóxido de antimonio, o sus mezclas; o un óxido de antimonio hidratado, ácido metaantimónico, ácido ortoantimónico o ácido piroantimónico; o una sal de antimonio hidrolizable o descomponible, tal como un haluro de antimonio, por ejemplo, tricloruro, trifluoruro o tribromuro de antimonio; pentacloruro de antimonio y pentafluoruro de antimonio, que es hidrolizable en agua formando el óxido hidratado. Puede emplearse antimonio metálico, formándose el óxido hidratado por oxidación del metal con un ácido oxidante tal como ácido nítrico.

El componente de óxido de uranio puede proporcionarse en forma de óxido de uranio, o por precipitación in situ a partir de una sal soluble de uranio tal como el nitrato, acetato, o un haluro tal como el cloruro. Puede emplearse uranio metálico como material de partida y, si

288881



se emplea también antimonio metálico, pueden convertirse simultáneamente el antimonio a óxido y el uranio a nitrato por oxidación con ácido nítrico caliente. También puede combinarse una suspensión de óxido de antimonio hidratado formado in situ con ácido nítrico a partir del metal, con una solución de una sal de uranio, tal como nitrato de uranio, que a continuación se precipita in situ en forma de óxido de uranio por adición de hidróxido amónico. El nitrato amónico y cualquier otra sal soluble se eliminan por filtración de la suspensión resultante.

Por lo que se ha expuesto, es evidente que pueden emplearse como fuente del componente óxido de uranio el tribromuro de uranio, tetrabromuro de uranio, tricloruro de uranio, tetracloruro de uranio, pentacloruro de uranio, hexafluoruro de uranio, tetrayoduro de uranio, nitrato de uranio, sulfato de uranio, cloruro de uranio, bromuro de uranio, trióxido de uranio, y peróxido de uranio.

La actividad catalítica del sistema se mejora por calefacción a temperatura elevada. Preferiblemente, la mezcla catalítica se seca y calienta a una temperatura comprendida entre aproximadamente 260 y aproximadamente 621,1 °C, preferiblemente a entre 371,1 y 482,2°C, durante de dos a veinticuatro horas. Si la actividad no es entonces suficiente, el catalizador puede calentarse aún más, a una temperatura superior a aproximadamente 537,7°C, pero por debajo de una temperatura perjudicial al catalizador, a la cuál se funde o descompone, preferiblemente a entre aproximadamente 760 y aproximadamente 1037,7°C durante de una a cuarenta y ocho horas, en presencia de aire u oxígeno. Generalmente este límite no se alcanza antes de los

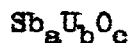
288881



1093,320, y en algunos casos puede sobrepasarse esta temperatura.

En general, cuanto más elevada sea la temperatura de activación menor es el tiempo necesario para conseguir la activación. Se estima la suficiencia de la activación para cualquier conjunto dado de condiciones mediante un ensayo local de la actividad catalítica de una muestra del material. La activación se lleva mejor a cabo en una cámara abierta que permita la circulación de aire u oxígeno, de forma que pueda reemplazarse cualquier cantidad de oxígeno consumido.

La composición catalítica de óxido de antimonió-
-óxido de uranio de la presente invención puede definirse mediante la siguiente fórmula empírica:



donde a está comprendido entre 1 y 99, b entre 50 y 1, y c es un número tomado para satisfacer las valencias medias de antimonio y uranio en los estados de oxidación en que están presentes en el catalizador, tal como se ha definido mediante la anterior fórmula empírica. Así, la valencia del Sb puede variar entre 3 y 5, y la valencia del U entre 4 y 6.

Este sistema catalítico es de utilidad para el tratamiento de olefinas en presencia de oxígeno, incluyendo deshidrogenación oxidativa de olefinas a diolefinas, para la oxidación de olefinas a compuestos oxigenados, tal como aldehidos, en presencia de oxígeno, y para la oxidación de olefinas a nitrilos no saturados, en presencia de oxígeno y amoníaco. Tanto los nitrilos como los al

288881



dehidos pueden producirse simultáneamente, empleando en el procedimiento condiciones comprendidas en los intervalos de superposición de estas reacciones, como se expone más adelante en detalle. El término "oxidación", tal como se emplea en esta memoria descriptiva y reivindicaciones, abarca la oxidación a aldehidos y a nitrilos, requiriendo ambas oxígeno como uno de los reaccionantes.

II

LA DESHIDROGENACION OXIDATIVA DE OLEFINAS A DIOLEFINAS Y COMPUESTOS AROMATICOS

De acuerdo con la presente invención, este sistema catalítico se emplea en la deshidrogenación oxidativa catalítica de olefinas a diolefinas y compuestos aromáticos. En este procedimiento, la corriente de alimentación, en forma de vapor, que contiene la olefina que se desea deshidrogenar y oxígeno, se dirige sobre el catalizador a una temperatura relativamente baja, obteniéndose la diolefina o compuesto aromático correspondiente.

Con el término "olefina", tal como aquí se emplea, se designan tanto las olefinas de cadena abierta como las cíclicas. Las olefinas deshidrogenadas según la presente invención tienen al menos 4, y hasta aproximadamente 8 átomos de carbono no cuaternarios, de los que al menos 4 están dispuestos en serie en una cadena rectilínea o anillo. Esta definición excluye el isobutileno. Preferiblemente, las olefinas son o bien olefinas de cadena rectilínea normal, o bien olefinas terciarias. Cuando existen, pueden deshidrogenarse tanto los isómeros cis como los trans.

Entre los muchos compuestos olefínicos que pueden



deshidrogenarse de esta forma están el buteno-1, buteno-2, penteno-1, penteno-2, pentenos terciarios que tienen un átomo de carbono terciario, tales como 2-metil-penteno-1, 3-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-2, hexeno-1, hexeno-2, 4-metil-penteno-1, 3,4-dimetil-penteno-1, 4-metil-penteno-2, hepteno-1, octeno-1, ciclopenteno, ciclohexeno, 3-metil-ciclohexeno, y ciclohepteno.

Las olefinas de cadena abierta producen diolefinas y, en general, las olefinas de anillo de seis miembros producen compuestos de anillo aromático. Las olefinas de cadena abierta de mayor peso molecular pueden convertirse por ciclización en compuestos de anillo aromático.

El material de alimentación puede contener, además de la olefina y oxígeno, uno o más hidrocarburos para finicos o nafténicos que tienen hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, que pueden estar presentes como impurezas en algunos materiales hidrocarbonados de petróleo, y que, en algunos casos, pueden deshidrogenarse también. El propileno e isobutileno no deben estar incluidos en cantidades importantes.

La cantidad de oxígeno debe estar comprendida entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 3 moles por mol de olefina. Estequiométricamente, se necesitan de 0,5 a 1,5 moles de oxígeno por mol de olefina para la deshidrogenación a diolefinas y compuestos aromáticos, respectivamente. Se prefiere emplear un exceso, de 1 a aproximadamente 2 moles por mol de olefina, con objeto de asegurar un rendimiento mayor de diolefina por cada paso. El oxígeno no puede suministrarse como oxígeno puro o esencialmente puro, o como aire, o en forma de peróxido de hidrógeno.

288881²⁴



Cuando se emplea oxígeno puro, puede ser conveniente la incorporación de un diluyente en la mezcla, tal como vapor de agua, dióxido de carbono, o nitrógeno.

5 Preferiblemente, el material de alimentación se deshidrogena catalíticamente en presencia de vapor de agua, pero esto no es esencial. En general, se emplea de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 moles de vapor de agua por mol de olefina reaccionante, pero pueden emplearse cantidades mayores que éstas.

10 La deshidrogenación transcurre a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 325°C y aproximadamente 1000°C. Pueden obtenerse los máximos rendimientos a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 550°C. Sin embargo, puesto que la reacción es exotérmica, no deben emplearse temperaturas superiores a 15 550°C, salvo que se proporcionen los medios para disipar el calor liberado en el transcurso de la reacción. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, la temperatura de la mezcla gaseosa de reacción será mayor que la temperatura de la alimentación que entra en el sistema, en tanto como 75°C. Las temperaturas aludidas son aquellas de 20 la alimentación de gas entrante, cerca de la entrada del reactor.

25 La presión de reacción preferida es aproximadamente la atmosférica, dentro del intervalo entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 5,3 kg/cm² absolutos. Pueden emplearse presiones mayores, hasta de aproximadamente 21 kg/cm² absolutos, y tienen la ventaja de hacer más sencilla la recuperación del producto.

30 Para la deshidrogenación efectiva sólo se necesi-



ta un breve tiempo de contacto con el catalizador. El tiempo aparente de contacto con el catalizador puede variar entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 50 segundos, pero pueden emplearse tiempos de contacto mayores, si así se desea. El tiempo aparente de contacto puede definirse como la extensión de tiempo, en segundos, que la unidad de volumen del gas, medida en las condiciones de reacción, está en contacto con la unidad de volumen aparente del catalizador. Puede calcularse, por ejemplo, a partir del volumen aparente del lecho catalítico, la temperatura y presión media del reactor, y la velocidad de flujo de los diversos componentes de la mezcla de reacción. Para estos tiempos de contacto pueden emplearse con eficacia reactores relativamente pequeños, y cantidades relativamente pequeñas de catalizador.

El catalizador puede suministrarse en forma de tabletas o material granulado adecuado para su empleo en lecho fijo, con o sin soporte, mantenido a la temperatura de reacción, pasando los vapores de la alimentación a través del lecho. En este método de operación, la presión parcial de oxígeno es elevada en la entrada, y baja en la salida. Por otra parte, la concentración de diolefina es esencialmente cero en la entrada, y máxima en la salida.

El catalizador puede también disponerse en forma de un lecho "fluidizado", empleando el catalizador en forma pulverulenta.

El reactor puede llevarse a la temperatura de reacción antes o después de la introducción de los vapores que han de reaccionar. En una operación en gran escala se prefiere llevar a cabo el procedimiento de manera

288881

26



continua, y en este sistema se prevé la recirculación de olefina sin reaccionar y/o oxígeno. También se prevé la regeneración o reactivación periódica del catalizador. Esto puede realizarse, por ejemplo, poniendo en contacto el catalizador con aire a temperatura elevada.

El efluente de la zona de reacción puede enfriarse rápidamente para que no continúe reaccionando, pero normalmente ello no es necesario, dado que hay poca tendencia a que tengan lugar reacciones secundarias, particularmente en el intervalo preferido de temperaturas. El efluente puede lavarse a continuación con un material cáustico diluido para neutralizar cualquier ácido presente, y eliminar el vapor de agua. Si se emplea aire como fuente de oxígeno, el efluente se comprime a continuación, y se lava con aceite para separar los hidrocarburos del nitrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. A continuación, los hidrocarburos pueden separarse del aceite, y someterse a una destilación extractiva o a un tratamiento con acetato de cobre amoniacal, para separar y recuperar la diolefina. La olefina sin reaccionar puede devolverse al ciclo en el reactor.

III

OXIDACION DE OLEFINAS A ALDEHIDOS

Los reaccionantes empleados en la oxidación a compuestos oxigenados son oxígeno y una olefina que tiene sólo tres átomos de carbono en una cadena rectilínea, tal como propileno o isobutileno, o sus mezclas.

Las olefinas pueden estar mezcladas con hidrocarburos parafínicos, tales como etano, propano, butano y

288881



pentano, por ejemplo, la alimentación puede estar constituida por una mezcla propileno-propano. Esto hace posible el empleo de corrientes ordinarias de refinería, sin preparación especial.

5 La temperatura a que se realiza esta oxidación puede variar considerablemente, dependiendo del catalizador, la olefina concreta que se desee oxidar, y las condiciones correlacionadas de la capacidad de paso o tiempo de contacto y la relación de olefina a oxígeno. En general,
10 cuando se opera a presiones cercanas a la atmosférica, esto es, de 0,7 a 7 kg/cm² absolutos, pueden emplearse ventajosamente temperaturas comprendidas entre 260 y 593,3°C. Sin embargo, el procedimiento puede llevarse a cabo a otras presiones, y en el caso de que se empleen presiones superatmosféricas, por ejemplo, superiores a 7 kg/cm² absolutos, son utilizables temperaturas algo menores. En el caso de que se emplee este procedimiento para convertir propileno en acroleína, ha resultado ser óptimo un intervalo de temperaturas comprendido entre 398,8 y 510°C, a presión atmosférica.
15
20

Si bien pueden emplearse presiones distintas de la atmosférica, se prefiere generalmente trabajar a, o cerca de, la presión atmosférica, puesto que la reacción transcurre bien a tales presiones, y se evita el empleo de equipo costoso de alta presión.
25

El tiempo aparente de contacto empleado en el procedimiento no es crítico, y puede seleccionarse en un amplio intervalo utilizable que puede variar de 0,1 a 50 segundos. El tiempo aparente de contacto puede definirse como la extensión de tiempo, en segundos, durante el cual
30

288881



5 La unidad de volumen del gas, medida en las condiciones de reacción, está en contacto con la unidad aparente de volumen del catalizador. Puede calcularse, por ejemplo, a partir del volumen aparente del lecho catalítico, la presión y temperatura media del reactor, y las velocidades de flujo de los diversos componentes de la mezcla de reacción.

10 El tiempo óptimo de contacto variará, desde luego, según la olefina que se esté tratando, pero en el caso de propileno el tiempo aparente de contacto preferido es de 0,5 a 15 segundos.

15 Una relación molar de oxígeno a olefina comprendida entre aproximadamente 0,5:1 y 5:1 proporciona generalmente los resultados más satisfactorios. Para la conversión de propileno en acroleína, una relación preferida de oxígeno a olefina es la comprendida entre aproximadamente 1:1 y 2:1. El oxígeno empleado en el procedimiento puede derivarse de cualquier fuente; sin embargo, el aire es la fuente menos costosa de oxígeno, y es preferido por esta razón.

20 Los solicitantes han descubierto también que la adición de agua a la mezcla de reacción tiene una influencia notablemente beneficiosa en el transcurso de la reacción, en cuanto que mejora la conversión y el rendimiento del producto deseado. La forma en que el agua influye en la reacción no se comprende del todo, pero la teoría de este fenómeno no se considera importante, en vista de los resultados experimentales que se han conseguido. Según esto, los solicitantes prefieren incluir agua en la mezcla de reacción. Generalmente, una relación de olefina a agua en la mezcla de reacción comprendida entre 1:0,5 y 1:10

25

30

288881



proporcionará resultados muy satisfactorios, y una relación comprendida entre 1:1 y 1:6 ha resultado ser óptima, cuando se convierte propileno en acroleína. El agua, desde luego, estará en fase vapor durante la reacción.

5 Puede haber diluyentes inertes, tales como nitrógeno y dióxido de carbono, en la mezcla de reacción.

En general, puede emplearse para la ejecución del procedimiento cualquier aparato del tipo adecuado para llevar a cabo reacciones de oxidación en fase vapor. El procedimiento puede realizarse de forma continua o intermitente, y puede emplear un lecho fijo con un catalizador en forma de partículas grandes o granulado, o uno de los llamados lechos "fluidizados" de catalizador. El lecho fluidizado permite mejor control de las temperaturas de la reacción, como es bien sabido por las personas versadas en la materia, y un lecho fijo proporciona mejor control del tiempo de contacto.

El reactor puede llevarse a la temperatura de reacción antes o después de la introducción de los vapores que se van a hacer reaccionar. En una operación en gran escala, se prefiere llevar a cabo el procedimiento de forma continua, y en este sistema se prevé la recirculación de olefina sin reaccionar y/o oxígeno. También se prevé la regeneración o reactivación periódica del catalizador. Esto puede realizarse, por ejemplo, poniendo en contacto el catalizador con aire a una temperatura elevada.

El producto o productos carbonílicos no saturados pueden aislarse de los gases que abandonan la zona de reacción por cualquier medio adecuado, determinándose el



288881

método exacto, en cualquier caso dado, por la naturaleza y cantidad de los productos de reacción. Por ejemplo, el gas en exceso puede lavarse con agua fría o un disolvente adecuado, para eliminar el producto carbonílico. En el caso de que los productos se recuperen de esta forma, la recuperación final del disolvente puede hacerse por cualquier medio adecuado, tal como destilación. La eficacia de la operación de lavado puede mejorarse, cuando se emplea agua como agente de lavado, por adición de un agente humectante adecuado al agua. Si así se desea, el lavado de los gases de reacción puede estar precedido por un enfriamiento de los gases con agua fría, el cual servirá por sí mismo para separar una cantidad importante de los productos carbonílicos. Cuando en este procedimiento se emplea oxígeno molecular como agente oxidante, la mezcla de productos resultante, que queda después de la eliminación del producto carbonílico, puede tratarse para eliminar el dióxido de carbono, devolviéndose al ciclo, a través del reactor, el resto de la mezcla, que comprende cualquier olefina sin reaccionar y oxígeno. En el caso de que se emplee aire como agente oxidante, en lugar de oxígeno molecular, el producto residual después de la separación del producto carbonílico puede lavarse con un disolvente no polar, por ejemplo, una fracción de hidrocarburos, con objeto de recuperar la olefina sin reaccionar, y en este caso los gases restantes pueden despreciarse. En cualquier etapa puede añadirse un inhibidor para evitar la polimerización de los productos no saturados, como es bien sabido en el ramo.

5
10
15
20
25

288881

IV



OXIDACION DE OLEFINAS A NITRILOS

5 Los reaccionantes empleados son los mismos que en el anterior apartado III, más amoníaco. Puede emplearse cualquiera de las olefinas descritas.

10 En su aspecto preferido, el procedimiento comprende de el poner en contacto una mezcla que comprende propileno o isobutileno, amoníaco y oxígeno con el catalizador, a una temperatura elevada y a presión atmosférica o próxima a la atmosférica.

15 En este procedimiento puede emplearse cualquier fuente de oxígeno. Sin embargo, por razones económicas, se prefiere emplear aire como fuente de oxígeno. Desde un punto de vista puramente técnico, el oxígeno molecular relativamente puro proporcionará resultados equivalentes. La relación molar de oxígeno a olefina en la alimentación del recipiente de reacción debe estar comprendida entre 0,5:1 y 4:1, y se prefiere una relación de aproximadamente 1:1 hasta 3:1.

20 Los hidrocarburos saturados de bajo peso molecular no parecen influir en la reacción en grado apreciable, y estos materiales pueden estar presentes. En consecuencia, se prevé dentro del ámbito de la presente invención, la adición de hidrocarburos saturados a la alimentación de la reacción. Análogamente, puede haber diluyentes, tales como nitrógeno y los óxidos de carbono, presentes en la mezcla de reacción, sin efecto perjudicial.

25 La relación molar de amoníaco a olefina en la alimentación de la reacción puede variar entre aproximadamente

288881



5 te 0,05:1 y 5:1. No hay un límite superior real de la relación amoníaco-olefina, pero en general no hay razón para sobrepasar una relación de 5:1. Con relaciones amoníaco-olefina apreciablemente menores que la relación estequiométrica 1:1, se formarán diversas cantidades de derivados oxigenados de la olefina.

10 Con relaciones amoníaco-olefina esencialmente menores de 1:1, esto es, en el intervalo de 0,15:1 a 0,75:1, se obtendrán cantidades importantes de aldehídos no saturados, así como de nitrilos. Fuera del límite superior de este intervalo solo se producirán cantidades insignificantes de aldehídos, y sólo se producirán cantidades muy pequeñas de nitrilos con relaciones amoníaco-olefina por debajo del límite inferior de este intervalo. Es fortuito
15 el que dentro del intervalo expuesto de amoníaco-olefina se obtiene máxima utilización del amoníaco, y esto es muy conveniente. En general, es posible devolver al ciclo cualquier olefina sin reaccionar y amoníaco sin convertir.

20 Un aspecto particularmente sorprendente de la presente invención es el efecto del agua en el transcurso de la reacción. Los solicitantes han hallado que, en muchos casos, la presencia de agua en la mezcla alimentada al recipiente de reacción mejora la selectividad de la reacción y el rendimiento de nitrilo. Sin embargo, las reacciones
25 que no incluyen agua en la alimentación no han de excluirse de la presente invención, dado que se forma agua en el transcurso de la reacción.

30 En general, la relación molar de agua añadida a olefina, cuando se añade agua, es al menos aproximadamente 0,25:1. Las relaciones del orden de 1:1 hasta 3:1 son par

288881



ticularmente convenientes, pero pueden emplearse relaciones mayores, esto es, de hasta aproximadamente 10:1.

5 La reacción se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 287,7 hasta aproximadamente 593,3°C. El intervalo preferido de temperaturas es de aproximadamente 426,6 a 537,7°C.

10 La presión a que se lleva a cabo la reacción es también una variable importante, y la reacción debe efectuarse a presión aproximadamente atmosférica, o ligeramente superior (2 a 3 atmósferas). En general, las presiones elevadas, esto es, aproximadamente 17,6 kg/cm² manométricas, no son adecuadas, puesto que las presiones mayores tienden a favorecer la formación de productos secundarios no convenientes.

15 El tiempo aparente de contacto no es crítico, y pueden emplearse tiempos de contacto en el intervalo de 0,1 hasta aproximadamente 50 segundos. El tiempo óptimo de contacto variará, desde luego, según la olefina tratada, pero, en general, se prefiere un tiempo de contacto comprendido entre 1 y 15 segundos.

20 En general, para la ejecución de este procedimiento puede emplearse cualquier aparato del tipo adecuado para llevar a cabo reacciones de oxidación en fase vapor. El procedimiento puede llevarse a cabo tanto de forma continua como intermitente. El lecho catalítico puede ser un lecho fijo empleando un catalizador en forma de partículas grandes o granulado o, como alternativa, puede emplearse uno de los llamados lechos "fluidizados" de catalizador.

30 El reactor puede llevarse a la temperatura de reac



288881

ción antes o después de la introducción de la mezcla de alimentación de la reacción. Sin embargo, en una operación en gran escala, se prefiere llevar a cabo el procedimiento de forma continua, y en tal sistema se prevé la recirculación de la olefina sin reaccionar. También se prevé la regeneración o reactivación periódica del catalizador, y esto puede realizarse, por ejemplo, poniendo en contacto el catalizador con aire a una temperatura elevada.

10 Los productos de la reacción pueden recuperarse por cualquiera de los métodos conocidos por las personas versadas en la materia. Uno de tales métodos comprende el lavado de los gases efluentes del reactor con agua fría, o un disolvente adecuado, para eliminar los productos de la reacción. Si así se desea, puede emplearse agua acidu-
15 lada para absorber los productos de reacción y neutralizar el amoníaco sin convertir. La recuperación final de los productos puede realizarse por métodos usuales. La eficacia de la operación de lavado puede mejorarse, cuando se emplea agua como agente de lavado, añadiendo al agua un agente humectante adecuado. Cuando se emplea oxígeno molecular en este procedimiento como agente oxidante, la mezcla de productos resultante que queda después de la eliminación de los nitrilos puede tratarse para eliminar
20 el dióxido de carbono, devolviéndose al ciclo, a través del reactor, el resto de la mezcla que contiene el propileno sin reaccionar y oxígeno. En el caso de que se emplee aire como agente oxidante, en lugar de oxígeno molecular, el producto residual después de la separación de
25 los nitrilos y otros productos carbonílicos puede lavarse
30

288881



con un disolvente no polar, por ejemplo, una fracción de hidrocarburos, con objeto de recuperar el propileno sin reaccionar, y en este caso los gases restantes pueden desprenderse. También se prevé la adición de un inhibidor adecuado para evitar la polimerización de los productos no saturados durante las etapas de recuperación.

En la opinión de los inventores, los siguientes ejemplos representan formas de realización preferidas del catalizador y del procedimiento de la presente invención.

EJEMPLOS 1 a 5

Se preparó un sistema catalítico compuesto por óxidos de antimonio y óxidos de uranio, con una relación atómica Sb:U de 11,7:1, de la forma siguiente: se calentaron 200 g de antimonio metálico (de tamaño inferior al de malla 270) en 826,7 cm³ de ácido nítrico concentrado, hasta que se expulsa la totalidad de los óxidos rojos de nitrógeno. A continuación se añadió a esto una solución acuosa que contenía 62,9 g de acetato de uranilo UO₂(C₂H₃O₂)₂·2H₂O. La suspensión se diluyó con aproximadamente 400 cm³ de agua, y a continuación se añadieron 500 cm³ de hidróxido amónico al 28 %, elevándose el pH hasta 8. Se filtró la suspensión, y se lavó con tres porciones de 1350 cm³ cada una de solución de hidróxido amónico al 2,5 %. Después del último lavado se dirigió aire a través de la torta de filtración, durante 15 minutos. El catalizador se secó durante la noche en una estufa a 130°C, se calcinó durante una noche a 426,6°C, y luego se activó calentándolo durante una noche a 760°C, en un horno de mufla abierto a la atmósfera.

28888



Se determinó la actividad de este catalizador para la deshidrogenación oxidativa de buteno-1 y trans-buteno-2 a butadieno, empleando un reactor de escala de pruebas que tenía una capacidad de aproximadamente 100 ml de carga de catalizador en un lecho fijo. Los gasses de alimentación se midieron mediante rotámetros, y se alimentó agua mediante una bomba Sigmamotor a través de tubería capilar de cobre. En los ensayos se empleó una carga de catalizador de 90 ml. La relación molar de buteno/aire/nitrógeno/agua de la alimentación se expone a continuación en la Tabla I. La reacción se llevó a cabo a la temperatura expuesta en la Tabla, y en cada caso el tiempo aparente de contacto con el catalizador fue de 10 segundos.

La conversión porcentual de la Tabla se expresa como:

$$\% \text{ conversión total} = 100 \times \frac{\text{moles de olefina alimentada} - \text{moles de olefina recuperada}}{\text{moles de olefina alimentada}}$$

$$\% \text{ conversión a diolefina} = 100 \times \frac{\text{moles de diolefina recuperada}}{\text{moles de olefina alimentada}}$$

TABLA I

Ejemplon#	Buteno	Relación de alimentación buteno/aire/N ₂ /H ₂ O		Temperatura, °C	% de conversión por pago	
		Relación volumétrica (molar)			% total	% butadieno
1	Buteno-1	1	3 4	493,3-504,4	44,5	35,0
2	Trans buteno-2	1	4 5,4	498,8	40,2	23,4
3	Trans buteno-2	1	7 0	487,7-498,8	---	18,4
4	Trans buteno-2	1	3 4	487,7-498,8	---	19,2
5	Buteno-1	1	3 4	493,3-512,8	---	30,8

1 22 1

288881



288881



El efluente sin convertir se devolvió al ciclo en el reactor, después de que se ha separado el butadieno. Es evidente que se obtuvieron en cada experiencia conversiones por paso bastante útiles de buteno a butadieno. Só lo se formaron trazas de ácidos y aldehidos.

EJEMPLO 6

Se preparó un sistema catalítico compuesto por óxidos de antimonio y óxidos de uranio, con una relación atómica Sb:U de 6:1, según el siguiente método. Se disolvieron 45 g de antimonio metálico de tamaño igual al de malla 150 en 186 cm³ de ácido nítrico (peso específico, 1,42), por ebullición hasta que cesó el desprendimiento de óxidos de nitrógeno. A esta mezcla de reacción se añadieron a continuación 26,7 g de acetato de uranilo disueltos en 200 cm³ de agua. Se añadieron a la mezcla 150 cm³ de hidróxido amónico al 28%, y la suspensión de reacción se filtró y lavó con tres porciones de 100 cm³ de agua de lavado que contenía una pequeña cantidad de hidróxido amónico. A continuación se secó el catalizador a 120°C, durante una noche, en una estufa, se calcinó a 426,6°C durante una noche, y se activó por calefacción a 760°C durante doce horas en un horno de mufla abierto a la atmósfera.

El catalizador así obtenido se empleó para la deshidrogenación de buteno-1 a butadieno, empleando el mismo reactor usado en los Ejemplos 1 a 5. La relación de alimentación buteno/aire/nitrógeno/agua fue 1/3/4/1. La temperatura de reacción se mantuvo a 504,4-510°C, y el tiempo aparente de contacto con el catalizador fue de 12 segundos. La conversión total fue de 38,2%, y la conversión

288881



a butadieno fue de 29,2 % por paso.

EJEMPLO 7

5 Se preparó un sistema catalítico compuesto por
óxidos de antimonio y óxidos de uranio con una relación
atómica Sb:U de 6:1, soportado sobre un peso igual de sí-
lice, según el método siguiente. Se añadieron, con agita-
ción y calefacción, 60,6 g del catalizador activado del
Ejemplo 6 sobre 198 g de un sol acuoso de sílice que con-
10 tenía 30 % en peso de SiO_2 . A continuación se secó el ca-
talizador en la estufa a 130°C, con agitación ocasional
durante tres horas, y se calcinó a 426,6°C durante la no-
che, y se activó por calefacción a 760°C durante 12 horas
en un horno de mufla abierto a la atmósfera.

15 A continuación se empleó este catalizador en una
carga de 90 ml en el reactor de los Ejemplos 1 a 5, para
la conversión de trans-buten-2 en butadieno. La relación
molar buteno/aire/nitrógeno/agua de alimentación fue
1/4/5,4/1. El tiempo aparente de contacto fue de 10 segun-
20 dos, y la temperatura de reacción de 493,3 a 504,4°C. La
conversión total fue de 40,6 %, y se formó 30,1 % de buta-
dieno por paso.

EJEMPLO 8

25 Se preparó un sistema catalítico compuesto por óxi-
dos de antimonio y óxidos de uranio, relación atómica Sb:U
de 6:1, soportados en una tercera parte de su peso de síli-
ce, según el siguiente método. Se disolvieron 90 g de an-
timonio metálico, de tamaño igual al de malla 80, en 360
30 cm^3 de ácido nítrico concentrado caliente (peso específi-

288881



co, 1,42), calentando hasta que cesó el desprendimiento de óxidos de nitrógeno y se evaporó la mezcla casi a sequedad. A esta mezcla de reacción se añadieron a continuación 53,4 g de acetato de uranilo, con agitación. Esta
5 mezcla se molió en un molino de bolas durante cuatro horas. Al extraer la masa del molino se añadieron 200 cm³ de agua, y luego 194 g de sol acuoso de sílice (30,6 % de SiO₂). Con agitación constante, se añadieron a la mezcla, en una etapa, 200 cm³ de hidróxido amónico al 28 %, y la
10 suspensión se filtró y lavó con tres porciones de 100 cm³ de agua de lavado. A continuación se secó el catalizador durante la noche, a una temperatura de 120 a 130°C, en una estufa, se calcinó a 426,6°C durante 20 horas, y se activó por calefacción a 983,3°C durante 8 horas en un
15 horno de mufla abierto a la atmósfera.

El catalizador así obtenido se empleó en una carga de 90 ml para la deshidrogenación de buteno-1 a butadieno, empleando el mismo reactor usado en los Ejemplos 1 a 5. La relación buteno/aire/nitrógeno/agua de la alimentación fue 1/6/4/3. La temperatura de reacción se mantuvo
20 a 476,6-482,2°C, y el tiempo aparente de contacto con el catalizador fue de 5 segundos. La conversión total fue 72,14 %, obteniéndose 64,7 % de butadieno, por paso. En otra experiencia, a 460-471,1°C, con un tiempo aparente
25 de contacto de 10 segundos, y una relación de buteno/aire/nitrógeno/agua de la alimentación de 1/6/4/8, la conversión total fue 63,5 %, y el tanto por ciento de conversión a butadieno fue 57,6 % por paso.

EJEMPLOS 9 y 10

30 Se preparó un sistema catalítico compuesto por óxi



288881

do de antimonio y óxido de uranio, que tenía una relación atómica Sb:U de 8:1, de la forma siguiente. Se disolvieron 90 g de antimonio en 375 cm³ de ácido nítrico (peso específico, 1,42) y la mezcla se calentó hasta que cesó el desprendimiento de óxidos de nitrógeno. A continuación se añadió a esta solución una solución de 40,1 g de acetato de uranio UO₂(C₂H₃O₂)₂·2H₂O en 400 cm³ de agua. Luego se añadieron 300 cm³ de solución de hidróxido amónico, y la suspensión de reacción, filtrada, se lavó con 600 cm³ de agua en tres porciones de 200 cm³. La torta de filtración se secó a 120°C durante la noche, se calcinó a 426,6 °C durante 12 horas, y se activó por calefacción a 760°C durante 12 horas en un horno de mufla abierto a la atmósfera.

A continuación se ensayó la actividad catalítica de este sistema catalítico para la oxidación de propileno a acrilonitrilo y a acroleína. Se empleó una unidad de oxidación de escala de prueba, de aproximadamente 100 ml de capacidad de catalizador. La alimentación de gas se midió mediante rotámetros, y se alimentó agua mediante una bomba Sigmamotor, a través de tubería capilar de cobre.

En la conversión a acrilonitrilo, la relación molar propileno/NH₃/aire/nitrógeno/agua de la alimentación fue 1/1,5/12/4/1. El tiempo aparente de contacto fue 5 segundos. La temperatura de reacción fue de 465,5-471,1°C. La conversión total fue 79 %, por paso, de la que 48,6 % de la alimentación de propileno se convirtió en acrilonitrilo, y 5,3 % en acetonitrilo.

En la conversión de propileno a acroleína, la relación propileno/aire/nitrógeno/agua de la alimentación



288881

fue 1/10/10/0,8. El tiempo aparente de contacto fué 3 segundos, y la temperatura de reacción 448,9-460°C. La conversión total fue 70,2%, por paso, de la que 35,5% de la alimentación de propileno se convirtió en acroleína, y 4,7% en acetaldehído.

EJEMPLOS 11 a 13

Se preparó un catalizador de óxido de antimonio-
-óxido de uranio, que tenía una relación atómica Sb:U de
6:1, de la siguiente forma. Se disolvieron 45 g de antimo-
nio metálico, de tamaño igual al de malla 150, en 186 cm³
de ácido nítrico (peso específico, 1,42), por ebullición
hasta que cesó el desprendimiento de óxidos de nitrógeno.
A esto se añadió 26,7 g de nitrato de uranilo disueltos
en 200 cm³ de agua. Se añadieron a la mezcla 150 cm³ de
solución de hidróxido amónico al 28%. A continuación se
filtró la suspensión de reacción, y se lavó con tres por-
ciones de 100 cm³ de agua de lavado que contenía una pe-
queña cantidad de amoníaco. El catalizador se secó a 120°C
durante la noche, se calcinó a 426,6°C durante una no-
che, y se activó por calefacción a 760°C durante 12 horas
en un horno de mufla abierto a la atmósfera.

Este sistema catalítico se empleó para la conver-
sión de propileno en acrilonitrilo, empleando el reactor
de los Ejemplos 9 y 10. La Tabla II expone las condicio-
nes de reacción y la composición del efluente. Además de
los componentes que se muestran, el efluente contenía pe-
queñas cantidades de dióxido de carbono y cianuro de hi-
drógeno. Las conversiones totales de propileno fueron a-
proximadamente cuantitativas, y se obtuvieron buenas con-
versiones a acrilonitrilo.

TABLA II

Ejem- plo n ^o	Relación de alimentación propileno/NH ₃ /aire/N ₂ /H ₂ O Relación molar o volumétrica	Temperatura °C	% conversión por paso	
			% acrílo- nitrilo	% aceto- nitrilo
11	1 / 1,5v / 12 / 7 / 1	471,1-476,6	76,5	4,3
12	1 / 1,5 / 12 / 7 / 1	465,5-471,1	73,1	6,3

288881



288881



El sistema catalítico se empleó también en la conversión de propileno a acroleína (Ejemplo 13). En este caso, la relación propileno/aire/nitrógeno/agua de la alimentación fue 1/10/7/1. El tiempo aparente de contacto fue tres segundos, y la temperatura de reacción se mantuvo en el intervalo entre 493,3 y 504,4°C. La conversión total fue 65,5% por paso, de la que 36,8 % del propileno se convirtió en acroleína, y 3 % en acetaldehído.

EJEMPLOS 14 a 16

Se preparó un catalizador soportado por sílice mezclando 60,6 g del catalizador activado preparado según los Ejemplos 11 a 13 con 198 g de un sol acuoso de sílice que contiene 30,6 % de SiO₂. El catalizador resultante se secó en la estufa a 120°C, con agitación ocasional, durante tres horas, y se calcinó a 426,6°C durante la noche.

A continuación se empleó este catalizador en la conversión de propileno en acroleína, empleando el reactor de los Ejemplos 9 y 10. La relación propileno/aire/nitrógeno/agua de la alimentación fue de 1/10/7/1. El tiempo aparente de contacto fue tres segundos, y la temperatura de reacción se mantuvo a 471,1-476,6°C. La conversión total fue 59,9 %, convirtiéndose en acroleína el 34,7 % de la alimentación de propileno. No se formó acetaldehído ni otros productos secundarios.

El sistema catalítico se empleó también en la conversión de propileno en acrilonitrilo, bajo las condiciones y con los resultados expuestos en la Tabla III. Además de los ingredientes que se muestran, el efluente incluía pequeñas cantidades de dióxido de carbono y cianuro de hidrógeno, y trazas de acetonitrilo.

TABLA III

Ejem- plo nº	Relación de alimentación propileno/NH ₃ /aire/N ₂ /H ₂ O Relación molar o volum.	Temperatura °C	Tiempo aparente de contacto	% de conversión por paso Total % acrilonitrilo
15	1 / 1,5 / 10 / 7 / 1	468,6-482,2	3	63,9 50,5
16	1 / 1,5 / 10 / 7 / 1	471,1-476,6	5	49,7 37,5

2 00 00 00 00 1





EJEMPLO 17

288881

Se preparó un catalizador soportado por carburo de silicio, mezclando 60 g del catalizador activado de los Ejemplos 11 a 13 con 60 g de carburo de silicio, pasando ambos por un tamiz de malla 80. La mezcla se agitó con 400 cm³ de agua, y a continuación se secó la mezcla acuosa homogénea en la estufa, con agitación ocasional, a 130 °C durante la noche, y se calcinó a 426,6°C durante 18 horas.

Este catalizador se empleó en la conversión de propileno en acrilonitrilo, empleando un micro reactor compuesto por un sistema de alimentación por inducción, un horno de baño de sal fundida, reactor, válvula de toma de muestras, y cromatógrafo de fase vapor. El reactor se situó en el horno de baño de sal, y se conectó con el sistema de alimentación por inducción y dispositivo de toma de muestras. La reacción se llevó a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 426,6 a 448,9°C, y el tiempo aparente de contacto fue 3 segundos, empleando 6 g de catalizador. La relación molar propileno/aire de la alimentación era 0,1. Bajo estas condiciones se convirtió en acrilonitrilo el 55 % de la alimentación de propileno.

EJEMPLO 18

Se preparó un catalizador de óxido de antimonio-óxido de uranio que tenía una relación atómica Sb:U de 6:1, de la forma siguiente. Se calentaron 90 g de antimonio metálico (tamaño menor que el de malla 80) en 372 cm³ de ácido nítrico concentrado, hasta que cesó el desprendimiento de óxidos de nitrógeno. A esto se añadió

288881



53,4 g de acetato de uranilo parcialmente disuelto en
agua. Se añadió agua para diluir la mezcla, y luego se
añadieron 300 ml de hidróxido amónico al 28 %. Se filtró
la suspensión, y la torta de filtración se lavó con tres
5 porciones de 300 cm³ de solución de hidróxido amónico al
0,1 %. Después del último lavado, se hizo pasar aire a
través de la torta de filtración, durante 10 minutos. El
catalizador se secó a 130°C, calcinó a 426,6°C, y luego
se activó por calefacción a 760°C en un horno de mufla
10 abierto a la atmósfera.

Este catalizador se empleó en la conversión de
propileno en acrilonitrilo, empleando el micro reactor
del Ejemplo 17. La carga de catalizador fue 5,4 g. Por
lo demás, las condiciones eran las mismas que las del
15 Ejemplo 17. 71,8 % de la alimentación de propileno se
convirtió en acrilonitrilo, y 8,3% en acetonitrilo.

EJEMPLO 19

20 Se preparó un sistema catalítico compuesto por
óxido de antimonio y óxido de uranio, que tenía una rela-
ción Sb:U de 6:1, soportado por un tercio de su peso de
sílice, de la forma siguiente. Se disolvieron 90 g de an-
timonio igual al de malla 80 en 360 cm³ de ácido nítrico
concentrado caliente (peso específico, 1,42) y la mezcla
25 se calentó hasta que cesó el desprendimiento de óxidos de
nitrógeno, y la mezcla se evaporó casi hasta sequedad.
Luego se añadió a esto 53,4 g de acetato de uranilo
 $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$, con agitación. La mezcla se molió en
un molino de bolas durante 4 horas. Al extraer la masa
30 del molino se añadieron 200 cm³ de agua, y luego 194 g de

288881



sol acuoso de sílice (30,6 % de SiO_2). Con agitación constante, se añadieron a continuación 200 cm^3 de solución de hidróxido amónico al 28 %, se filtró la suspensión, y el precipitado se lavó con 300 cm^3 de agua en tres porciones de 100 cm^3 . La torta de filtración se secó a una temperatura de 120 a 130°C durante la noche, se calcinó a 425,6°C durante 20 horas, y se activó por calefacción a 982,2°C durante 8 horas en un horno de mufla abierto a la atmósfera.

5
10
15
A continuación se ensayó la actividad catalítica de este sistema catalítico para la oxidación de propileno a acrilonitrilo y a acroleína. Se empleó una unidad de oxidación de escala de prueba, de aproximadamente 100 ml de capacidad de catalizador. La alimentación de gas se midió mediante rotámetros, y se alimentó agua mediante una bomba Sigmamotor, a través de tubería capilar de cobre.

20
En la conversión a acrilonitrilo, la relación molar propileno/ NH_3 /aire/nitrógeno/agua de la alimentación fue 1/1,5/12/4/4. El tiempo aparente de contacto fue 3 segundos. La temperatura de reacción fue 482,2°C. La conversión total fue 91 % por paso, convirtiéndose en acrilonitrilo el 75 % de la alimentación de propileno, y el 1 % en acetonitrilo.

25
30
En la conversión de propileno en acroleína, la relación molar propileno/aire/nitrógeno/agua de la alimentación fue 1/10/7/4. El tiempo aparente de contacto fue 3 segundos, y la temperatura de reacción fue de 448,9-454,4 °C. La conversión total fue 96 %, por paso, convirtiéndose en acroleína el 60,8 % de la alimentación de propileno, y el 5,2 % en acetaldehído.



Se preparó un sistema catalítico compuesto por óxido de antimonio y óxido de uranio, que tenía una relación Sb:U de 4,9:1, soportado por la mitad de su peso de sílice, de la forma siguiente. Se disolvieron 75 g de antimonio de tamaño igual al de malla 80 en 275 cm³ de ácido nítrico concentrado caliente (peso específico, 1,42), y la mezcla se calentó hasta que cesó el desprendimiento de óxidos de nitrógeno, y la mezcla se evaporó casi hasta se 5
10
15
20
25
30
quedad. A continuación se añadió a esto 53,4 g de acetato de uranilo $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ con agitación. La mezcla se molió en un molino de bolas durante 4 horas. Al extraer la masa del molino se añadieron 200 cm³ de agua, y luego 226 g de sol acuoso de sílice (30,6 % de SiO₂). Con agitación constante, se añadieron luego 150 cm³ de solución de hidróxido amónico al 28 %, se filtró la suspensión, y el precipitado se lavó con 300 cm³ de agua en tres porciones de 100 cm³. La torta de filtración se secó a una temperatura de 120 a 130°C durante la noche, se calcinó a 426,6°C durante 20 horas, y se activó por calefacción a 982,2°C durante 8 horas, en un horno de mufla abierto a la atmósfera.

A continuación se empleó este sistema catalítico para la oxidación de isobutileno a metacrilonitrilo y a metacroleína y ácido metacrílico. Se empleó una unidad de oxidación de lecho fijo, en forma de una tubería de 1,52 m, de tubo de 1,27 cm de diámetro nº 40. Este lecho se cargó con el catalizador. La alimentación de gas (amoníaco, isobutileno y aire) se midió mediante rotámetros, y se alimentó agua mediante una bomba Signamotor, a través



288881

de tubería capilar de cobre. Las condiciones del procedimiento se exponen en la Tabla IV.

5 Es evidente, por la Tabla IV, que el mismo catalizador puede convertir isobutileno en o bien predominantemente metacrilonitrilo, o bien en metacroleína y ácido metacrílico, según la alimentación (si se incluye amoníaco, o no), y las condiciones del procedimiento. En cualquiera de los casos se pueden obtener excelentes conversiones por paso.

TABLA IV

Ejemplo n ^o	Relación de alimentación isobutileno/ NH_3 /aire/ H_2O . Relación molar o volum.	Temperatura y presión	Tiempo aparente de contacto, segundos	Total	% de conversión por paso	
					Metacrilonitrilo	Metacroleína
20	1 / 1 / 12 / 4	426,6°C, 0,28 kg/cm ²	4	71,9	60,0	3,5
21	1 / - / 8 / 4	426,6°C, 0,28 kg/cm ²	4	60,2	-	52,5

288881



288881

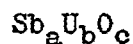


La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 11 de Junio de 1962, bajo el número 201.279; 11 de Junio de 1962, número 201.329 y 26 de Diciembre de 1962, número 247.331, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la conversión de olefinas en presencia de oxígeno, caracterizado por poner en contacto, en la fase de vapor y a elevada temperatura, una mezcla de la olefina y oxígeno con una composición catalizadora que tiene la fórmula química empírica



en donde "a" es de aproximadamente 1 a aproximadamente 99, "b" es de aproximadamente 50 a aproximadamente 1, y "c" es un número elegido para satisfacer las valencias medias del antimonio y el uranio en los estados de oxidación en que existen en el catalizador.

2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que la relación atómica antimonio-uranio en el catalizador está comprendida en la



gama de 1:1 a 25:1.

288881

3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 para la oxidación de olefinas, caracterizado por el hecho de que la olefina tiene tres átomos de carbono en una cadena recta.

4.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la mezcla se pone en contacto con dicho catalizador a una temperatura a la que se produce la formación de aldehído y la olefina es propileno o isobutileno.

5.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la relación molar del oxígeno a la olefina en la mezcla está comprendida en la gama de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 5:1.

6.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la mezcla de reacción contiene amoníaco.

7.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 6, caracterizado por el hecho de que el amoníaco está presente en la mezcla de reacción en una relación molar del amoníaco a la olefina de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 5:1.

8.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 6 ó 7, caracterizado por el hecho de que la relación molar del oxígeno a la olefina es desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 4:1.

9.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 y con uno cualquiera de los puntos 6 a 8, caracterizado por el hecho de que la mezcla de reacción se pone en con-

288881



tacto con dicho catalizador a una temperatura a la que se produce la formación de nitrilo.

5 10.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 9, caracterizado por el hecho de que la olefina es propileno o isobutileno.

10 11.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 para la deshidrogenación oxidante de olefinas, caracterizado por el hecho de poner la olefina en contacto con el catalizador a una temperatura a la que transcurre la deshidrogenación.

12.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 11, caracterizado por el hecho de que la olefina tiene aproximadamente de 4 a 8 átomos de carbono en una cadena recta.

15 13.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 11, caracterizado por el hecho de que la olefina es un compuesto cíclico que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, y por lo menos 4 átomos de carbono están en serie en el anillo de dicho compuesto cíclico.

20 14.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 11 a 13, caracterizado por el hecho de que la olefina es una monoolefina.

15.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 14, caracterizado por el hecho de que la monoolefina es buteno.

25 16.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 11 a 15, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa a una temperatura dentro de la gama de aproximadamente 325 a aproximadamente 1000°C.

30 17.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 11 a 16, caracterizado por el hecho

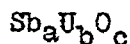
288881



de que la mezcla de reacción contiene aproximadamente 0,5 a 2,5 moles de oxígeno por mol de olefina.

5 18.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa en presencia de vapor de agua.

10 19.- Un procedimiento para preparar un catalizador que contiene óxidos de antimonio y uranio, caracterizado por mezclar óxidos de antimonio y uranio, o sus precursores, para obtener una mezcla en la que la relación atómica del antimonio al uranio está dentro de la gama de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 99:1 y, si es necesario, convertir dichos precursores en dichos óxidos, para obtener un catalizador que tiene la fórmula química em
15 pírca



en donde "a" es de aproximadamente 1 a aproximadamente 99, "b" es de aproximadamente 50 a aproximadamente 1, y
20 "c" es un número elegido para satisfacer las valencias medias del antimonio y el uranio en los estados de oxidación en que existen en el catalizador.

25 20.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 19, caracterizado por el hecho de que la mezcla catalizadora es calentada a temperatura elevada.

21.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 19 ó 20, caracterizado por el hecho de que la mezcla catalizadora se calienta a una temperatura desde aproximadamente 260°C hasta aproximadamente 621°C.

30 22.- Un procedimiento de acuerdo con uno cual-

288881



5 quiera de los puntos 19 a 21, caracterizado por el hecho de que dichos óxidos de antimonio y uranio, o sus precursores, se mezclan para obtener una mezcla en la que la relación atómica del antimonio al uranio está dentro de la gama de 1:1 a 25:1.

23.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 19 a 22, caracterizado por formar dichos óxidos in situ a partir de dichos precursores.

10 24.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 23, caracterizado por formar el óxido de uranio por precipitación in situ a partir de una sal soluble de uranio.

25.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 19 a 24, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador está combinado con un soporte.

15 26.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 25, caracterizado por el hecho de que dicho soporte forma desde aproximadamente 10 % hasta aproximadamente 90 % en peso del catalizador.

20 27.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 25 ó 26, caracterizado por el hecho de que el soporte está formado por sílice.

28.- Un procedimiento para la conversión de olefinas en presencia de oxígeno.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



288881

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 SEP. 1967

P. A.

Albergo de Elizaburu
For. P. A.
[Handwritten signature]

G.D.S.

