



308317

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

por «PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ACRILONITRILLO Y CATALIZADOR PARA SU REALIZACION», a favor de la firma estadounidense THE B. F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en «230 Park Avenue» New York - Estados Unidos de América.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de acrilonitrilo desde propileno, un gas conteniendo oxígeno y amoniaco, a elevada temperatura en la presencia de un catalizador conteniendo telurio y renio, concerniendo también al propio catalizador. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de preparar acrilonitrilo en una fase, mediante el paso de una mezcla de propileno, un gas conteniendo oxígeno, amoniaco y, deseablemente, vapor de agua, sobre un catalizador que consta de fosfato de cobre, preferiblemente un pirofosfato de cobre,

308317

1921



o un compuesto conteniendo molibdeno tal como un molibdato o fosfomolibdato, conteniendo un compuesto de telurio y uno de renio, a una temperatura de desde alrededor de 350°C. hasta alrededor de 500°C.

5. La preparación de la fase vapor de acrilonitrilo desde propileno, oxígeno, amoníaco y vapor de agua en la presencia de sales u óxidos cúpricos es conocida y también es conocido preparar acrilonitrilo usando un catalizador de molibdatos o fosfomolibdatos de bismuto y antimonio y fosfotungstato de bismuto a temperaturas de desde 500°F. a 1000°F. (260 a 538.7°C.) como se describe en la patente estadounidense nº 2.904,580. Usualmente con los catalizadores del arte anterior la conversión de propileno por pase no es altamente deseable, dado que puede ser necesario reciclar el propileno no reaccionado. así, la eficiencia del catalizador deja mucho que desear.
- 10.
- 15.

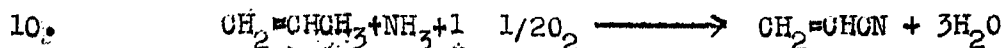
- Se ha encontrado que si se añaden ciertos compuestos de telurio y renio al fosfato, pirofosfato o polifosfato de cobre de modo particular entre ciertos compuestos de molibdato o fosfomolibdato, los de bismuto, antimonio y estaño, el rendimiento de acrilonitrilo aumenta grandemente y, si el catalizador está preparado de manera apropiada, la producción de productos accesorios, acetonitrilo y HCN, queda suprimida casi completamente. El acetonitrilo y el HCN son indeseables, porque deben ser separados del acrilonitrilo y la fase de purificación puede ser muy difícil, particularmente si se forma algo de acroleína como producto accesorio, en cuyo caso se forma un cianohidrina acroleína con HCN. además, las cantidades de HCN y acetonitrilo usualmente formadas en la reacción son tales que la recuperación económica no es posible,
- 20.
- 25.
- 30.



además de que las cantidades son suficientes para crear serios problemas de distribución como desecho desde la fase de purificación. A causa de su solubilidad en agua y su toxicidad deben, o ser convertidas en productos no tóxicos como por hidrolisis, o deben ser separadas desde el agua anterior para distribución a través de sistemas usuales de aguas de abastecimiento.

5.

La reacción superior deseada de esta invención puede ser escrita empíricamente como sigue:



Sin embargo, hay varias reacciones competidoras que pueden consumir algo de oxígeno o amoníaco o de ambos. Invariablemente también se forman durante la reacción algunos óxidos de carbono y nitrógeno. No obstante, es posible obtener acrilonitrilo en correctas producciones con relaciones de propileno a  $\text{NH}_3$  tan bajas como de 1 a 0.5 pero, preferiblemente, la relación debe ser a lo menos de 1 a 1 y más deseable de alrededor de 1 a 2 para obtener máximos rendimientos.

15.

La relación de oxígeno a propileno no es particularmente crítica pero con objeto de obtener una buena conversión y rendimientos es deseable tener a lo menos cantidades estequiométricas de oxígeno (1 1/2 moles de  $\text{O}_2$  por mol de propileno) y preferiblemente el oxígeno deberá estar presente en un exceso de 33 a 100 mol por ciento, verbigracia, 2-3 moles por mol de propileno.

20.

25.

El vapor de agua no parece tomar parte, par se, en la reacción superior, pero su presencia tiene un saludable efecto en la conversión y producción de acrilonitrilo. La cantidad de agua puede variar considerablemente, desde 0 hasta alrededor de 7 moles por mol de propileno, pero se obtienen resultados

30.

308317



muy satisfactorios con alrededor de 2 hasta 4 moles de  $H_2O$  por mol de propileno.

Si se desea pueden emplearse gases diluentes. Incluidos entre tales gases están los alcanos de bajo peso molecular.

5. Así, es posible alimentar propileno contaminado con propano, etano o butano sin alterar el curso de la reacción deseada, porque los hidrocarburos saturados, en modo alguno, son convertidos en pequeñas producciones a óxidos de carbono y agua.

10. La reacción puede ser llevada a cabo a presión atmosférica, bajo un vacío parcial o a sobrepresión de hasta 7 kg. por  $cm^2$ .

15. La proporción de telurio en el catalizador conteniendo antimonio, estaño o bismuto puede ir desde 10-50 moles del primero por 100 moles del último y correspondientemente, la cantidad de renio puede ser 2.5 a 10 moles para cada 100 moles de antimonio, estaño o bismuto. Para el catalizador de fosfato de cobre, se prefiere una proporción de 10-30 moles de telurio y 1-10 moles de renio por 100 moles del fosfato de cobre. Más preferiblemente el cobre está presente como un pirofosfato o un poliofosfato, tal como  $Cu_2P_2O_7$  o  $(Cu)_5(P_3O_{10})_2$ .

20. Los catalizadores pueden ser preparados por varios procedimientos que se dan a continuación.

#### Procedimiento I

25. En este procedimiento se preparó el catalizador desde una papilla de ácido molibdico adicionándoles una sal de bismuto, óxido de telurio y ácido perrénico. Fue soportado en una base de sílice y contenía los siguientes ingredientes:

308317



	<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad</u>
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	58.2 g.
	$\text{MoO}_3$ (85%)	27.2 g.
	$\text{TeO}_2$	5.74 g.
	$\text{HReO}_4$	30 g.
5.	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%)	93 g.
	Sílice (Ludox HS)*	75.0 g.
	$\text{H}_2\text{O}$	80 ml.
	$\text{HNO}_3$ (Concentrado)	4 ml.

\* Ludox HS es una dispersión acuosa de sílice conteniendo alrededor de 30% de  $\text{SiO}_2$  y el resto es esencialmente todo agua. tiene una relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de alrededor de 95, un pH de 9.8 y un promedio de tamaño de partícula de alrededor de 15 micrones.

El ácido nítrico fué primeramente añadido al agua y después se el  $\text{MoO}_3$  a la solución ácida. Entonces se añadió el nitrato de bismuto a la pasta  $\text{MoO}_3$  y finalmente fueron añadidos el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HReO}_4$  y  $\text{TeO}_2$ . La mezcla en esta fase era una pasta, estimándose que contenia fosfomolibdato de bismuto, ácido perrenico y óxido de telurio. Entonces se añadió esta mezcla a la dispersión Ludox y se secó al aire a alrededor de  $100^\circ\text{C}$ . Después de seco se horneó el catalizador en horno de aire a alrededor de  $400^\circ\text{C}$ . y durante alrededor de 16 horas. Se molió y tamizó pasando a través de cribas de malla 10-18 (U. S.)\*

Procedimiento 2

	<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad</u>
	Dispersión de sílice (Ludox)HS	150 g.
	$\text{HReO}_4$	0.6 g.
25.	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%)	1.86 g.
	$\text{TeO}_2$ (Técnico)	1.50 g.
	Molibdato de amonia	68.00 g.
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	116.40 g.
	HCl (concentrado)	58 ml.
	$\text{HNO}_3$ (concentrado)	150 ml.
30.	Agua	1512 ml.

308317



5. El ácido nítrico fué añadido a 150 ml. de agua. El ácido perrénico fue disuelto en 2 ml. de agua, y el TeO<sub>2</sub> lo fué en 58 ml. de HCl caliente, y filtrado. La cantidad de molibdato de amonio se disolvió en 680 ml. de agua, con ayuda de calor y agitación y la adición de 20 ml. de la solución acuosa de ácido nítrico. El nitrato de bismuto fué disuelto en 130 ml. de la solución acuosa de ácido nítrico con agitación y calentamiento.

10. La dispersión de sílice fué colocada en un plato evaporador en un baño de vapor. Se añadieron entonces el TeO<sub>2</sub>, HReO<sub>4</sub>, y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y se agitó el conjunto hasta máxima intimidad. La solución de molibdato de amonio fue añadida a la precitada mezcla y finalmente se añadió la solución de nitrato de bismuto. Hasta el momento de la adición del nitrato de bismuto todos los ingredientes excepto la sílice, permanecieron en solución. Al adicionar el nitrato de bismuto resulto formada una pasta de fosfomolibdato de bismuto. La mezcla final fué agitada bien y secada en un horno de aire a 100°C. Entonces se molió el catalizador y se pasó a través de malla 10-18 (U.S.).

20. Procedimiento 3

	<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad</u>
	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	116,4 g.
	molibdato de amonio	68.0 g.
	TeO <sub>2</sub> (tecnico)	11,5 g.
	HReO <sub>4</sub>	0.6 g.
25.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (acuoso a 85%)	1.86 g.
	Sílice (Davidson S,G,)	542.0 g.
	HCl (concentrado)	58 ml.
	HNO <sub>3</sub> (50% en volumen en agua)	150 ml.
	Agua	930 ml.

El nitrato de bismuto fué disuelto en el ácido nítrico.

30. El molibdato de amonio fué añadido a 680 ml. de agua y 20 ml.



de la solución  $\text{HNO}_3$  fueron añadidos para disolver el molibdato de amonio. El ácido perrénico fué disuelto en 2 ml. de agua y añadido a la solución de molibdato de amonio. La última solución fué agitada mientras se añadía la sílice. Se añadieron después 250 ml. de agua a la mezcla ácido sílice-molibdato-perrénico para formar una pasta fluida. El  $\text{TeO}_2$  fué disuelto en el HCl y filtrado y añadido entonces a la pasta conteniendo sílice. La solución nitrato de bismuto fué añadida a la pasta de sílice y finalmente el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se mezcló en el catalizador. Al añadir el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se forma un precipitado que reviste uniformemente las partículas de sílice. El color final del catalizador fué amarillo intenso. Se seco el catalizador en un baño de vapor y se horneó después en un horno a  $400^\circ\text{C}$ .

Otros catalizadores de fosfomolibdato conteniendo estaño o antimonio pueden ser preparados siguiendo el precitado procedimiento.

Para los fines de esta solicitud los catalizadores fueron preparados por los precitados procedimientos 2 y 3 con la denominación de catalizadores "homogéneos" debido a que todos los ingredientes excepto la sílice, están en solución hasta la adición del ingrediente final que efectúa la precipitación en el soporte.

#### Procedimiento 4

- 34.1 g. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fueron disueltos en agua.
- 1.6 g. de  $\text{TeO}_2$  fueron añadidos a la solución  $\text{CuCl}_2$ .
- 1 g. de  $\text{HReO}_4$  disuelto en agua se añadió a la mezcla  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{TeO}_2$ .
- 23.3 g. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% fueron añadidos a los precitados ingredientes.
- Entonces se añadieron a los restantes ingredientes 247 g.

308317



de una sílice coloidal microesferoidal, conteniendo alrededor de 30% en peso de  $\text{SiO}_2$ . Después de agitación a intimidad, se evaporó la mezcla a sequedad en un baño de vapor y se horneó a  $400^\circ\text{C}$ . durante 16 h. aproximadamente. Se enfrió entonces el cata-

5. lizador, se le molió y tamizó en partículas del tamaño deseado.

El procedimiento de secar el catalizador no es crítico. Esta fase puede ser igualmente bien realizada secando por rocío o cualquier otra forma de separar agua por calor.

Procedimiento 5

10. En este procedimiento el  $\text{TeO}_2$  fué disuelto en HCl concentrado para formar una mezcla homogénea antes de adicionar el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Por otra parte, las fases son las mismas del Procedimiento 1.

Procedimiento 6

15.  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TeO}_2$  y  $\text{Re}_2\text{O}_7$  particulados y secos se mezclan en un molino de bolas a la deseada finura y se criban

Procedimiento 7

20. Se prepara una pasta de  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , o de otro fosfato de cobre, se añaden a la misma  $\text{TeO}_2$  seco y  $\text{HReO}_4$  o  $\text{Re}_2\text{O}_7$  en las requeridas cantidades. El soporte puede ser mezclado con esta pasta, secándolo y horneándolo seguidamente.

25. El catalizador puede ser usado con o sin soporte, aunque es preferido un soporte. Además, el catalizador puede ser empleado en lecho fijado o fluidificado. El proceso en lecho fluidificado prevee medios para controlar mejor la temperatura y minimizar el desarrollo de puntos calientes y por esta razón es más deseable operar en lecho fijado.

30. Adicionados a la sílice pueden ser usados otros soportes finamente divididos. Incluyen alúmina, carburo de silicón, arcillas, kieselgur y tierra diatomácea. De estos soportes la sílice es el más deseable por su coste comparativamente bajo, uni-

3 0 8 3 1 7 1 9 E



formidad de composición y tamaño de partícula y pronta eficacia.

El tiempo de contacto puede variar entre alrededor de 1 hasta alrededor de 70 segundos, pero los mejores tiempos de contacto desde 15 hasta alrededor de 50 segundos son los más satisfactorios, dependiendo en parte del catalizador empleado. Así, con un catalizador conteniendo molibdeno, es preferido un tiempo de contacto de 15 a 30 segundos y con un catalizador conteniendo cobre es preferido un tiempo de contacto de 20-50 segundos.

Sorprendentemente se obtuvieron excelentes conversiones de propileno y producciones de acrilonitrilo a temperaturas tan bajas como alrededor de 350°C. pero es preferida la gradación de temperaturas 400-425°C.

Los Ejemplos siguientes se exponen para ilustrar la invención pero no como limitaciones de la misma.

15.

Ejemplo I

Un catalizador preparado según el procedimiento 2 precitado fué usado en esta prueba. La relación molar de ingredientes en el catalizador fué, fosfomolibdato de bismuto 100, TeO<sub>2</sub> 30, HReO<sub>4</sub> 1, y sílice 250.

20.

Sesenta ml. de catalizador de malla de criba 10-18 U.S. se colocaron en un reactor hecho de vidrio de alta sílice (Vycor) en forma de tubo que tenía 1.90 cm. de diámetro interior. El catalizador llenó alrededor de 15.24 cm. de profundidad en el tubo.

25.

El reactor tenía tres entradas, una para una mezcla de propileno y oxígeno, otra para vapor de agua y otra para amoniaco, que puede estar o en forma gaseosa o de vapor como concentrado NH<sub>4</sub>OH. El reactor estaba equipado con un termopar movable, de suerte que la temperatura en cualquier parte de la unidad en la que estaba ocurriendo la reacción podía ser medida. La salida desde el reactor estaba conectada a un tubo secador para separar

30.

308317



- agua. Los gases que pasaban a través del tubo secador fueron pasados a través de un cromatógrafo (Perkin-Elmer Vapor Refractometer, Model 154) para análisis continuo de efluentes gaseosos desde el reactor. El reactor estaba provisto con elementos de calefacción eléctrica para precalentar los ingredientes al entrar en la zona de reacción y para mantener la temperatura deseada. Se usaron cantidades variables de catalizador que podía estar en lecho fijado o fluidificado. Para los sistemas de lecho fluido la cantidad de catalizador variará algo dependiendo de la velocidad de los gases que se alimentan al reactor, del tiempo de contacto y de la longitud del reactor. La cantidad de catalizador sin embargo, deberá formar un lecho a lo menos de 15.24 cm. de altura no siendo crítica la altura máxima, pero deberá ser ajustada para evitar excesivas pérdidas de catalizador por la velocidad de corriente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se preparó una mezcla de aire y propileno en una relación de 68.3 volúmenes de aire para 7.1 de propileno y se alimentó al reactor a una velocidad de 5.9 litros por hora. También se alimentó agua a razón de 0.06 mol y amoníaco a razón de 0.025 por hora, simultáneamente con la mezcla propileno-oxígeno. Toda la masa alojada que se alimentó fué calentada a 200-250°C. antes de contactar el catalizador, el que fué calentado a 450°C. y mantenido a 400-450°C. durante el desarrollo de la prueba. El tiempo de contacto fué de alrededor de 30 segundos. La temperatura registrada en varias porciones del reactor variaban desde 400°C. en los primeros 2.54 cm. del lecho hasta 445°C. en los 8.89 cm. desde la entrada y 420°C. en la parte superior del lecho.
- Los efluentes gaseosos secos de la reacción contenían los siguientes porcentajes en mol de ingredientes: N<sub>2</sub>-81.0; O<sub>2</sub>-2.5; acrilonitrilo 8.5; acetonitrilo 1.24; CO-0.2; CO<sub>2</sub>-3.1; HCN-1.28;

308317 19 EN



y propileno 2.06. Desde estos valores se calculó que la conversión de propileno era 84.1% y la producción de acrilonitrilo, basada en el propileno convertido, era 77.7%. Esto da una eficiencia de 65.5% para acrilonitrilo.

5.

Ejemplos II-III

En estos Ejemplos se preparó un catalizador no homogéneo de ortomolibdato de bismuto-TeO<sub>2</sub>-HReO<sub>4</sub> por el Procedimiento 1, con una relación molar de 100, 30 y 1, respectivamente, y 250 moles de sílica para usarlo. La cantidad de catalizador fue suficiente para llenar 15.24 cm. del reactor. Los datos siguientes muestran las condiciones de reacción y resultados obtenidos.

10.

	<u>II</u>	<u>III</u>
O <sub>2</sub> /propileno	2.	2
H <sub>2</sub> O/propileno	2.4	4.8
NH <sub>3</sub> /propileno	1	2
15. Tiempo de contacto (segundos)	20	20
Temperatura en °C.	450	450
Conversión de propileno	74	65
Rendimiento de acrilonitrilo	81.6	83.2
Eficiencia	60.5	54.1
Acetonitrilo	9.1	9.2
20. HCN	trazas	0.4

20.

Ejemplos IV-V

En estos Ejemplos se usó un catalizador "homogéneo" no soportado de ortomolibdato de bismuto, TeO<sub>2</sub>, HReO<sub>4</sub> en relación molar de 100:30:1. Se empleó el Procedimiento 3 precitado, excepto que se omitió la sílice. La tabla que se da a continuación muestra las condiciones de reacción y resultados obtenidos, en uno y otro ejemplo;

25.

308317 1958



	<u>IV</u>	<u>V</u>
O <sub>2</sub> /propileno	2.	2,5
H <sub>2</sub> O/propileno	4,8	2,2
NH <sub>3</sub> /propileno	2	1
Tiempo de contacto (segundos)	20	20
Temperatura en °C.	450	450
Conversion de propileno	62,2	83,1
Rendimiento de acrilonitrilo	87,0	64,5
Eficiencia	54,2	53,5
CH <sub>3</sub> CN	0	0
HCN	0	0

10. En cada uno de estos Ejemplos precitados se formaron pequeñas cantidades de acroleína. Esta podrá ser fácilmente recuperada con el propileno alimentado para producir acrilonitrilo.

Ejemplo VI

15. Por el Procedimiento 2 se hizo un catalizador "homogéneo" pero usando dos veces la cantidad que fué empleada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esto representa un catalizador "homogéneo" en un soporte de sílice. El surtido alimentado basado en propileno como unidad estaba en una relación de 2 1/2 partes de oxígeno, 2 partes de amoníaco, y 2.2 partes de agua. El tiempo de contacto fué de 20 segundos y la temperatura de reacción fué de 420°C. La conversión de propileno fué 67,2% con una producción de acrilonitrilo de 81,2% para dar una eficiencia de 54,6. En esta reacción solamente se formó alrededor de un 0.5% de CH<sub>3</sub>CN

20.

Ejemplos VII-VIII-IX-X-XI

25. En este juego de pruebas se usó un catalizador homogéneo preparado de acuerdo con el Procedimiento 2. A continuación se exponen los datos de reacción:

19 ENE



	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>
O <sub>2</sub> /propileno	2	2.5	2.5	2.5	2.5
H <sub>2</sub> O/propileno	2.2	3.6	3.6	3.6	2.2
NH <sub>3</sub> /propileno	1.5	1.5	1.5	2	1
Tiempo de contacto (segundos)	20	18	18	20	20
Temperatura en °C.	400-425	430	440	440	445
5. Conversión de propileno	62.9	74.4	73.5	71.5	67.3
Producción de acrilonitrilo	86.6	73.2	77.1	83.6	80.6
Eficiencia	54.4	54.4	56.6	59.8	54.2
CH <sub>3</sub> CN	0	0	0	0.8	0
HCN	0	0	0	0	0

Ejemplos XII a XVIII

10. En estas pruebas se usó el mismo catalizador de los Ejemplos inmediatamente precedentes. El catalizador no se separó del reactor durante un período de 25 horas de uso real para mostrar que la vida del catalizador se mantiene durante un largo período de tiempo.

	<u>XII</u>	<u>XIII</u>	<u>XIV</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>	<u>XVIII</u>
15. O <sub>2</sub> /propileno	2	2.5	2.5	3	3	3	3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /propileno	3.6	3.6	3.6	4.8	4.8	5.0	5.0
20. NH <sub>3</sub> /propileno	1.5	1.5	1.5	2.0	2	2	2
Tiemp. de contacto en segundos	31	27	27	22	22	29	29
Temp. en °C.	400	430	450	450	445	450	450
Conv. de propileno	60.8	76.9	88.3	95.4	89.6	94.8	90.6
25. Rend. de acrilonitrilo	83.9	84	76.2	52.8	70.4	80.0	79.8
Eficiencia	51	64.6	67.3	50.3	63.0	75.8	72.3
CH <sub>3</sub> CN						0.8	0.4
HCN						0	0

30.

Ejemplo XIX



18 ENE. 1962

Se usó un catalizador homogéneo hecho por el Procedimiento 2. La alimentación al reactor consistía en una mezcla de 75% de propileno y 25% de propano, en volumen. La relación de oxígeno y amoníaco a propileno era 2.5 a 1 y 1 a 1, respectivamente. La relación de vapor de agua estaba basada en el propileno. Esta reacción fué desarrollada a 440°C. con un tiempo de contacto de 20 segundos. Los análisis mostraron una conversión de propileno de 59.8%, una producción de acrilonitrilo de 87.5% y una eficiencia de 52.3%. De estos datos se desprende que hidrocarburos gaseosos saturados no interfiere con una conversión catalítica de propileno a acrilonitrilo.

Ejemplo XX

Para fines de comparación, se usó un catalizador de fosfomolibdato de bismuto (100), TeO<sub>2</sub> (30), HReO<sub>4</sub> (1), sílice (250) como relación molar, para preparar acrilonitrilo por una mezcla conteniendo 2 moles de O<sub>2</sub>, 1 mol de propileno, 1 1/2 moles de amoníaco y 4 moles de agua. La reacción se desarrolló a 370-400°C. con un tiempo de contacto de 20 segundos. Cada análisis de productos mostró una conversión de propileno de 49.5%, un rendimiento de acrilonitrilo de 89.8% y una eficiencia de 44.5%. Cuando fué sustituido por catalizador no conteniendo renio, la anterior mezcla fué reaccionada a 410°C. la conversión de propileno cayó a 39.4% con una producción de acrilonitrilo de 93.2% para una eficiencia de 36.7%.

Ejemplo XXI

Se preparó un catalizador homogéneo por el Procedimiento 2 usando las siguientes relaciones molares de ingredientes: MoO<sub>3</sub> (75), Sn (25), Te (25), F<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (3), Re (1) y Si (250). La sal de estaño empleada fué SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O. El catalizador era



fosfomolibdato de estaño conteniendo telurio y renio como oxidados. Una mezcla conteniendo 2.5 moles de oxígeno, 4.1 moles de vapor de agua, 1.05 moles de amoníaco y 1 mol de propileno fué pasada a través de una capa de catalizador de 15.24 cm. a una

5. temperatura de 420°C., con un tiempo de contacto de 18 segundos. El análisis de los productos finales mostró que la conversión de propileno era de 90.1% con un rendimiento de acrilonitrilo de 84.0% para una eficiencia de 75.8%.

Ejemplo XXII

10. En este Ejemplo se usó un catalizador de molibdato de estaño teniendo una relación molar de 75  $\text{MoO}_3$ , 50 Sn, 15 Te y 0.2 Re en 125 moles de sílice coloidal. La relación  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6$  era 1, y la  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  era 2.5. El tiempo de contacto fué de 18 segundos y la temperatura varió entre 410°C. y 420°C. Por otra parte las condiciones de reacción fueron las mismas que las del
15. Ejemplo XXI, en un sistema de lecho fijado. El propileno convertido fué 98.9% con un rendimiento de 82.1% de acrilonitrilo para una eficiencia de 81.2%.

- Tambien pueden ser usados otros catalizadores usando relaciones molares de  $\text{TeO}_2$  de 10 a 50 y  $\text{HReO}_4$  de 1.25 a 10 por 100 moles de bismuto, antimonio o estaño como fosfomolibdato de estos cuerpos, así como una relación molar de 10-30  $\text{TeO}_2$ , 1-10 moles de  $\text{HReO}_4$  por 100 moles de fosfato de cobre, para convertir propileno a acrilonitrilo, pero no hay cambio significativo
20. en los resultados usando las relaciones más altas de telurio o renio. Sin embargo, es esencial que ambos, telurio y renio, estén presentes dado que la falta de uno de estos dos ingredientes resulta en un considerable descenso de la actividad del catalizador.
- 25.

30.

Ejemplo XXIII



- El catalizador tenia una relación molar de  $50 \text{ Cu}_2\text{F}_2\text{O}_7$ ,  $10 \text{ TeO}_2$ ,  $1 \text{ HKeO}_4$  en 620 moles de silice coloidal. El catalizador se preparó por el Procedimiento 4 y 40 ml. del mismo se colocaron en un tubo reactor (Vycor) de alta silice de 17.24 cm. de largo y 22 mm. de diámetro exterior. El reactor estaba eléctricamente calentado por tres enrollamientos, uno de los cuales se extendia a lo largo de toda la longitud del reactor y cada uno de los otros dos enrollamientos se extendia solamente aproximadamente en un 50% de dicha longitud. El reactor se precalentó a alrededor de  $280\text{-}300^\circ\text{C}$ . y se admitió entonces vapor a una temperatura de alrededor de  $250^\circ\text{C}$ . a través de una abertura del reactor. La requerida cantidad de propileno fué mezclada con el vapor justo antes de entrar en el reactor y se alimento oxígeno (suministrado como aire) y amoniaco en la cantidad requerida, haciéndose esta alimentación a través de separadas entradas.

- Entonces se elevó la temperatura hasta la indicada en la table de dato. que se expone a continuación. El tiempo de contacto es tiempo de contacto frio.
- Los gases efluentes fueron corridos a través de un condensador enfriado con agua. Los gases no condensados fueron directamente pasados a través de un cromatógrafo (Perkin-Elmer 154D) en fase vapor y analizados. Los líquidos condensados fueron pesados y después vaporizados y pasados a través de un cromatógrafo en fase de vapor para análisis.

Los datos de estas pruebas se detallan en la tabla que a continuación se detalla;

3083179



$O_2/$ $C_3H_6$	$H_2O/$ $C_3H_6$	$NH_3/$ $C_3H_6$	Tiempo de con- tacto Seg.	Temp. en °C.	% en mol conver- sion	% en mol Rendi- miento Acrido- nitrilo	% en mol Eficiencia
2.1	4.5	1.1	41	435	81.1	61.2	50.1
2.2	4.5	1.1	30	440	70.6	65.4	45.2
2.2	4.5	1.1	30	455	78.5	61.6	48.4

Ejemplo XXIV

El reactor, modo de operar y cantidad de catalizador fue-  
ron lo mismo que se describió en el Ejemplo I. El catalizador  
tenia una relación de 50  $Cu_2P_2O_7$ , 15  $TeO$ , y 1  $HReO_4$  y 620 mo-  
les de sílice coloidal.

Los datos obtenidos en las pruebas con este catalizador  
se tabulan seguidamente;

$O_2/$ $C_3H_6$	$H_2O/$ $C_3H_6$	$NH_3$ $C_3H_6$	tiempo de con- tacto Seg.	temp. en °C.	% en mol conver- sion	% en mol Rendi- miento Acrido- nitrilo	% en mol Efi-ciencia
2.1	4.6	1.1	36	440	78.4	65.2	51.1
2.1	4.6	1.2	36	440	78.2	68.7	53.7

Ejemplo XXV

El reactor, modo de operar y cantidad de catalizador fue-  
ron las mismas que las descritas en el ejemplo I. El catali-  
zador tenia una relación molar de 100  $Cu_2P_2O_7$ , 20  $TeO_2$  y 1  
 $HReO_4$  en 1240 moles de  $SiO_2$ . La relación de alimentación por  
mol de propileno era 2.1 para oxígeno (suministrado como aire),  
4.0 de vapor de agua y 1.25 de  $NH_3$ . El tiempo de contacto frío  
fue de 33 segundos y la temperatura fue de 450°C. Bajo estas  
condiciones se convirtió un 73.8% de propileno con una produc-  
ción de 65.1% de acrilonitrilo para una eficiencia de 48.0%.

308317

18 E



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de las Patentes estadounidenses N° 338,586, depositada el 20 de Enero de 1964, y N° 340.533, depositada el 27 de Enero de 1964, ambas respondiendo al principio de unidad de invención, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5. 1.- Procedimiento de preparación de acrilonitrilo y catalizador para su realización, concerniendo a la preparación de dicho producto haciendo reaccionar propileno gaseoso, un gas conteniendo oxígeno y amoníaco gaseoso, a elevada temperatura, caracterizado porque la reacción se efectúa en la presencia de un catalizador que contiene un fosfato de cobre o de un compuesto conteniendo molibdeno y también conteniendo compuestos de telurio y renio.
10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la reacción está presente vapor de agua.
15. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la temperatura de la reacción es de desde alrededor de 350 hasta 500°C, y el tiempo de contacto de los gases con el catalizador es de alrededor de 2 a 70 segundos.
20. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los reactantes están presentes en una relación molar de desde alrededor de 1,5 hasta 3 moles de oxígeno y desde alrededor de 1 hasta 2 moles de amoníaco por mol de propileno.

3083179L



- 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, c a -  
r a c t e r i z a d o porque el catalizador está soportado en  
un soporte silícico.
- 5. 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, c a -  
r a c t e r i z a d o porque el catalizador comprende una mez-  
cla de óxido de telurio, óxido de renio y, o un fosfomolibdato  
de bismuto, antimonio o estaño, o molibdato de estaño, en una  
relación de 10-50 moles de  $TeO_2$  y 1 a 10 moles de  $HReO_4$  por  
100 moles del fosfomolibdato o molibdato.
- 10. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, c a -  
r a c t e r i z a d o porque el catalizador comprende una mez-  
cla de óxido de telurio, óxido de renio y un fosfato de cobre,  
en una relación de 10-30 moles de  $TeO_2$  y 1-10 moles de  $HReO_4$   
por 100 moles del fosfato de cobre.
- 15. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 7 en el que el  
fosfato de cobre de su catalizador es un pirofosfato de cobre
- 9.- Procedimiento de preparación de acrilonitrilo y cata-  
lizador para su realización.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que  
consta de diecinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una  
sola cara.

Madrid, a 19 de Enero de 1965.

THE B. F. GOODRICH COMPANY.

P. a.

JAIME ISERN

P. P.