

EX-I-II
73212

11 SET



317641

nº 317.641

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

por VEINTE años

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

SOCIETÀ EDISON

entidad italiana, domiciliada en Foro
Bonaparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NI-
TRILOS NO SATURADOS".

=====

Inventor: Natale Ferlazzo, Giorgio Caporali
y Nicola Giordano.



317641

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento me-
 jorado para la producción de nitrilos. Más particularmente,
 esta invención trata específicamente de un procedimiento ca-
 talítico mejorado para la producción de acrilonitrilo y meta-
 crilonitrilo partiendo de propileno e isobuteno, respectiva-
 mente. - - - - -

Son ya conocidos procedimientos en los cuales una olefi-
 na se hace reaccionar con amoníaco y oxígeno en presencia de
 catalizadores, de forma que se obtengan nitrilos no satura-
 dos. - - - - -

Los catalizadores conocidos están basados en diversos e-
 lementos y sobre todo están constituidos por las combinacio-
 nes de sus óxidos, sales de ácido molibídico, fosfomolibídico,
 y fosfotúngstico; ácidos fosfóricos activados por diversos
 elementos; compuestos de bismuto, fósforo, oxígeno y vanadio
 y otros elementos. - - - - -

La mayor parte de los procedimientos conocidos no dan
 resultados completamente satisfactorios. Suponen algunas
 desventajas tales como una selectividad relativamente baja,
 es decir un bajo rendimiento del nitrilo no saturado deseado,
 que se obtiene junto con grandes cantidades de óxidos de car-
 bono y subproductos. Estos subproductos provocan desde luego



317641

65

una pérdida de substancia y además hacen difícil la recuperación del nitrilo no saturado deseado, en estado puro. - - - -

5. Otras desventajas de los procedimientos conocidos son, en general, la baja conversión de los reaccionantes y la necesidad de utilizar tiempos de contacto largos y, por consiguiente, una baja productividad del catalizador. - - - - -

10. Las desventajas anteriormente mencionadas pueden vencerse proveyendo un procedimiento para la producción de nitrilo alifático no saturado, por reacción de una olefina con oxígeno y amoníaco. - - - - -

El procedimiento de esta invención se realiza en presencia de catalizadores que permiten alcanzar altos rendimientos de nitrilos no saturados y altas conversiones de los reaccionantes con tiempos de contacto relativamente cortos. - - - -

15. Además los catalizadores según la invención tienen una vida muy larga sin ninguna gran pérdida de actividad de forma que no es necesaria la reactivación. - - - - -

20. Otro objeto de esta invención es el de proporcionar un procedimiento para obtener un nitrilo no saturado que comprende poner en contacto una mixtura gaseosa compuesta de un hidrocarburo olefínico que tiene 3 o 4 átomos de carbono, amoníaco y oxígeno, o gases que lo contengan, con un complejo catalítico cuya composición se definirá después, a una temperatura dentro del intervalo de 350 y 550°C, y, substancialmente, a presión atmosférica. - - - - -

317641



Los complejos catalíticos según esta invención pueden considerarse como resultantes de la salificación de un heteropoliácido con bismuto o telurio. - - - - -

5. Como es conocido, los heteropoliácidos pueden considerarse formados por la combinación de moléculas de anhídrido, especialmente WO_3 , MoO_3 y V_2O_5 (definidos usualmente como elementos coordinados) con un segundo ácido que proporciona el átomo central (definido usualmente como elemento coordinante) de tal complejo. - - - - -

10. Según esta invención, los complejos catalíticos pueden considerarse como sales de bismuto y telurio de heteropoliácidos que tienen cerio como elemento coordinante y molibdeno o tungsteno como elemento coordinado. - - - - -

15. Por consiguiente pueden considerarse en cierto modo como sales de bismuto o telurio de ácido ceriomolíb dico o de ácido ceriotúngstico. - - - - -

20. Esta interpretación no limitativa de la estructura de los sistemas catalíticos según esta invención se dá a fin de clarificar las composiciones pero pueden darse también interpretaciones. El complejo catalítico según la invención está constituido por un elemento A elegido entre el telurio y el bismuto, un elemento B elegido entre el molibdeno y el tungsteno, cerio y oxígeno, en las relaciones atómicas : B/A en el intervalo de 19 a 0.725; B/Ce en el intervalo de 39 a 1; Ce/A en el intervalo de 24 a 0.111; mientras que el oxígeno está presente
25. en la cantidad necesaria para tener dichos elementos en forma

317641



11 S

de óxidos. -----

Los heteropolicompuestos catalíticamente activos pueden utilizarse por sí mismos o mezclados unos con otros. -----

5. Han demostrado ser eficaces como a tales o mezclados con soportes apropiados del tipo convencional, y pueden utilizarse sobre un lecho fijo o flúido. -----

10. El procedimiento expuesto en esta invención puede aplicarse al propileno para dar acrilonitrilo y al isobutileno para obtener metacrilonitrilo. Se prefiere emplear las olefinas en un estado puro pero se ha hallado que el procedimiento puede realizarse en presencia de hidrocarburos parafínicos que no reaccionen bajo las condiciones en las que se ejecuta el procedimiento y se comporten siempre como diluyentes inertes. -----

15. El oxígeno requerido por la reacción puede suministrarse como a tal o en forma de un gas que lo contenga, por ejemplo aire. Esto puede ser más conveniente por razones estrictamente comerciales y también debido a que el nitrógeno que acompaña al oxígeno, actua como un diluyente inerte capaz de mitigar el caracter exotérmico de la reacción. -----

20. La cantidad de oxígeno o gases que contienen oxígeno, que puede utilizarse con respecto a la olefina puede variar dentro de amplios límites. -----

25. La relación molar preferida de oxígeno/olefina está dentro del intervalo de aproximadamente 1/1 y aproximadamente

317641



2.5/1. - - - - -

El amoníaco se utiliza en cantidades tales que pueden variar dentro de amplios límites con respecto a la olefina. A pesar de ello, la relación molar entre el amoníaco y la olefina queda dentro del intervalo de aproximadamente 0.6/1 y a aproximadamente 2/1. - - - - -

5.

Según esta invención, la alta selectividad de los sistemas catalíticos permite una alta explotación del amoníaco que está presente en la reacción, de forma que solamente se requiere un ligero exceso de éste con respecto a la olefina. - - - - -

10.

Se utiliza normalmente la presión atmosférica para realizar la reacción, pero puede realizarse también a presión más alta que la atmosférica. - - - - -

La temperatura de reacción puede mantenerse dentro del intervalo desde 350° a 550°, pero se prefieren las temperaturas del intervalo desde 400° a 550° puesto que a estas temperaturas se obtienen altas conversiones incluso con tiempos de contacto relativamente cortos, como se mostrará claramente en los ejemplos. - - - - -

15.

El tiempo de contacto (esto es, el tiempo durante el cual un volumen unitario de la mixtura gaseosa alimentada, medido bajo las condiciones de temperatura y presión medias existentes en el reactor, entra en contacto con un volumen unitario aparente de catalizador) puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo desde 0.1 a 15 segundos, pero se ha hallado que, debido a la alta actividad del catalizador, son general-

20.

25.

317641 118



mente suficientes tiempos de contacto de menos de un segundo para obtener altas conversiones de los reactantes de forma que los tiempos de contacto preferidos según esta invención están en el intervalo desde 0.5 a 10 segundos. - - - - -

5. Los heteropolícompuestos empleados como catalizador en el procedimiento de esta invención pueden obtenerse de la manera siguiente : - - - - -

10. La sal de amonio del heteropolíácido se prepara según los procesos descritos en la literatura técnica y después se hace reaccionar con un compuesto del elemento salificante deseado, usualmente en presencia de pequeñas cantidades de ácido fuerte. - - - - -

15. Los compuestos que contienen el elemento salificante son sales en bismuto o telurio de ácidos orgánicos o inorgánicos, preferentemente los nitratos de dichos elementos. - - - - -

20. Los dos reaccionantes, esto es la heteropolisal de amonio y el compuesto del elemento salificante, se hacen reaccionar usualmente en una relación estequiométrica a fin de obtener, como producto de la reacción, la heteropolisal del elemento deseado; pero se prefiere utilizar un exceso de uno de los reaccionantes y, preferentemente, un exceso del compuesto del elemento salificante a fin de obtener catalizadores particularmente eficaces. - - - - -

25. Cuando se desea emplear un catalizador sin soporte, el producto de reacción resultante se concentra hasta la sequedad, por ejemplo, calentándole a 110°C. Luego se configura

317641



de forma apropiada por machacado, tamizado, prensado, etc. o puede secarse hasta que se obtiene una especie de pasta que luego se extruye y seca. Alternativamente la mezcla de reaccion puede concentrarse hasta que se obtiene un liquido espeso que luego se seca segun la tecnica del "secado por pulverizacion". - - - - -

5.

El catalizador, secado por cualquier metodo usual, se somete subsiguientemente a la activacion que consiste en calentarlo hasta una temperatura de 450°C a 600°C durante un periodo de 1 a 20 horas. La temperatura de activacion debera ser igual o mas alta que la temperatura a la que debe trabajar el catalizador. - - - - -

10.

Los catalizadores anteriormente mencionados, segun esta invencion, pueden emplearse mezclados con o depositados sobre un soporte. Se ha hallado que eran soportes apropiados para este fin el silice, la alumina, el alundum, las tierras refractarias y similares, en forma de polvos de tamano apropiado o en forma de pellas, cuentas y granos pequenos, asi como gels de silice o de alumina. - - - - -

15.

Los soportes de silice que han demostrado ser particularmente convenientes, tienen un area superficial de la llamada "estructura abierta" tal como, por ejemplo, los aerogels de silice o los soportes obtenidos a partir de sol de silice mezclado con soluciones o suspensiones del compuesto activo, secado despues, por ejemplo secando por pulverizacion, o gels de silice microesferoidales que se impregnan con el compuesto activo. - - - - -

20.

25.

317641



Según la naturaleza del soporte, deben utilizarse diferentes técnicas, que son conocidas en la materia, para poner el catalizador sobre los soportes. - - - - -

5. El secado y la activación de los catalizadores soportados se realizan según las técnicas consideradas previamente.

10. De otro modo, es posible preparar los sistemas catalíticos según la invención mezclando la solución de un compuesto que contiene el elemento coordinado Mo o W con la solución de un compuesto de cerio, y añadiendo luego, a la mezcla así obtenida, la solución de un compuesto del elemento Te o Bi salificante. El catalizador obtenido se seca y se activa luego como se ha indicado anteriormente, o, se mezcla o se deposita sobre un soporte y finalmente se seca y activa como se ha expuesto anteriormente. - - - - -

15. Habiéndose descrito la presente invención, se dan a continuación algunos ejemplos ilustrativos pero no limitativos de su aplicación. - - - - -

20. Los porcentajes dados en ellos, que se refieren a la composición de la mezcla gaseosa de reaccionantes, lo son en volumen, a no ser que se den otras indicaciones. Los resultados así obtenidos en los ejemplos están deducidos tanto del análisis cromatográfico del gas que deja el reactor como del análisis cuantitativo volumétrico y ponderal de los productos condensados y del análisis de los componentes no condensados por medio del aparato de Orsat. - - - - -

317641



EJEMPLO 1

Se preparó un catalizador, basado en ceriomolibdato de telurio, de la manera siguiente: - - - - -

5. A una solución de 300 g de molibdato de amonio en 1000 cc de H₂O mantenida en el punto de ebullición, se añadieron 500 cc de una solución al 5% de nitrato cerioamónico. - - - -

10. Se formó rápidamente un abundante precipitado cristalino amarillo que se separó por filtración, se lavó con una solución de nitrato de amonio y después con alcohol metílico y finalmente se secó al aire. Se obtuvo un compuesto de la fórmula (NH₄)₈Ce(Mo₂O₇)₆.8H₂O. - - - - -

15. A 112 g de este compuesto en 130 cc de H₂O y 13 cc de ácido nítrico se añadieron 9.7 g de TeO₂ en una solución nítrica y 100 g de un aerogel de sílice comercial. La mezcla se evaporó parcialmente, se extruyó y luego se secó finalmente en un horno a 110°C durante 4 horas; la activación tuvo lugar en un horno de mufla por calentamiento a 480°C durante 8 horas. El catalizador así preparado, subdividido de forma apropiada, se situó en un reactor de lecho flúido. - - - - -

20. A una temperatura mantenida constantemente a 470°C, se hizo pasar una mezcla gaseosa sobre el catalizador, compuesta de 10.2% de propileno, 71.4% de aire, 6.5% de amoníaco y 11.9% de vapor de agua. - - - - -

25. El tiempo de contacto de la mezcla sobre el catalizador fué de 0.9 segundos. Se halló que se había convertido el 66% del propileno utilizado. El rendimiento en acrilonitrilo fué

317641



de 83.9%, en acroleina de 6%, en acetonitrilo de 1.5%, con respecto al propileno convertido. La cantidad total de óxidos de carbono con respecto al propileno introducido fué de 2.2%; 87% del amoníaco utilizado se convirtió en acrilonitrilo.

5. EJEMPLO 2

Se preparó un catalizador de ceriomolibdato de telurio como sigue: A 145 g de molibdato cerioamónico en 170 cc de H₂O y 16 cc de ácido nítrico, se añadieron 20.6 g de dióxido de telurio en solución nítrica y 15 g de aerogel de sílice comercial. - - - - -

10.

La mezcla se evaporó hasta la sequedad por calentamiento a 100°C durante 4 horas y el producto obtenido se activó en un horno de mufla a 470°C durante 10 horas. - - - - -

15.

Se hizo pasar sobre el catalizador una mezcla gaseosa que tenía la composición siguiente 9.6% de propileno, 69.2% de aire, 6.7% de amoníaco y 14.5% de vapor de agua, a una temperatura de 407°C y con un tiempo de contacto de 0.8 segundos.

20.

El rendimiento en acrilonitrilo fué de 81.7%, en acroleina de 10.8% y en óxidos de carbono de 4.5% con respecto al propileno convertido. - - - - -

EJEMPLO 3

25.

Se preparó un catalizador como sigue: A 225.4 g de ceriomolibdato de amonio en 250 cc de H₂O y 25 cc de ácido nítrico concentrado, se añadieron 19.5 g de dióxido de telurio en solución nítrica y luego 19.6 g de aerogel de sílice comercial.

Después de la evaporación hasta la sequedad por calenta-

317641

11 S



miento a 110°C durante 4 horas, el catalizador se activó en un horno de mufla a 480°C durante 8 horas. - - - - -

5. A una temperatura que estaba mantenida constantemente a 442°C, se hizo pasar una mezcla gaseosa sobre el catalizador, compuesta de 10.6% de propileno, 76.2% de aire, 2.5% de amoníaco y 10.7% de vapor de agua. El tiempo de contacto, según se ha definido anteriormente, fué de 0.6 segundos; se convirtió el 15.3% de propileno. - - - - -

10. El 70.6% del propileno convertido se había transformado en acrilonitrilo, el 6.6% en acroleína y el 2.5% en acetoni-trilo. - - - - -

EJEMPLO 4

Se preparó un catalizador, basado en ceriomolibdato de telurio, de la manera siguiente: - - - - -

15. Se añadieron 19.7 ml de ácido nítrico concentrado (65%) 4.26 g de ácido telúrico ($H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$) y 40.5 g de nitrato de cerio $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ a 167 g de un sol acuoso de sílice que contenía 30% de SiO_2 . - - - - -

20. Se disolvieron, a aproximadamente 40°C, en 57 ml de agua, 39.4 g de paramolibdato de amonio $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ y la solución resultante se añadió a la primera. - - - - -

La mezcla resultante se secó por pulverización y las partículas obtenidas se activaron por calentamiento a 500°C durante 3 horas. - - - - -

25. Sobre dicho catalizador, mantenido a una temperatura de



317641

11 S

460°C, se hizo pasar una mezcla gaseosa compuesta de 8.5% de propileno, 8.5% de amoníaco y 83% de aire. - - - - -

5. El tiempo de contacto fué de 1 segundo. Se convirtió el 80% del propileno introducido. El rendimiento de acrilonitrilo fué de 67.5% referido al propileno introducido. - - - - -

La productividad del catalizador resultó ser de 182 g de acrilonitrilo por hora y por litro de catalizador. - - - - -

EJEMPLO 5

10. Un catalizador de ceriomolibdato de bismuto se preparó como sigue: Se suspendieron 200 g de ceriomolibdato de amonio en 250 cc de agua acidulada con ácido nítrico y se añadió a la suspensión una solución de 115 g de nitrato de bismuto y 220 g de un aerogel comercial de sílice. La mezcla resultante se secó por calentamiento y la masa secada del catalizador se activó por calentamiento a 540°C durante 12 horas. - - - - -

20. Se hizo pasar una mezcla gaseosa sobre el catalizador obtenido de este modo y convenientemente subdividido, la cual mezcla contenía 8.2 % de propileno, 61.5% de aire, 5.8% de amoníaco y 24.5% de vapor de agua. La temperatura se mantuvo constante a 463°C y el tiempo de contacto fué de 0.8 segundos.

Los rendimientos con respecto al propileno convertido fueron : acrilonitrilo 75.1%, acroleína 4.1%, óxidos de carbono 14%. - - - - -

EJEMPLO 6

25. Un catalizador basado en ceriomolibdato de bismuto se pre-

317641

11 SET. 1965



II

paró de la manera siguiente: A 228.4 g de sal de amonio de ácido ceriomolíbico en 260 cc de agua y 26 cc de ácido nítrico concentrado, se añadió una solución de 443.0 g de nitrato de bismuto. - - - - -

5. La mezcla se evaporó hasta la sequedad por calentamiento en un horno a 110°C durante 14 horas y luego se activó en un horno de mufla a 500°C durante 12 horas. - - - - -

10. El catalizador así preparado y subdividido de forma apropiada se situó en un reactor de lecho flúido. A la temperatura constante de 486°C se hizo pasar sobre dicho catalizador una mezcla gaseosa compuesta de 9.8% de propileno, 73.4% de aire, 7.0% de amoniaco y 9.8% de vapor de agua. - - - - -

El tiempo de contacto de esta mezcla sobre el catalizador fué de 0.53 segundos. - - - - -

15. Se halló que se había convertido el 50.6% del propileno introducido. - - - - -

El rendimiento de acrilonitrilo fué de 84.3%, el de acetonitrilo de 2.9% y el de óxidos de carbono de 4.3% referidos al propileno convertido. - - - - -

20. EJEMPLO 7

Una mezcla que contenía 8.62% de isobutileno, 71.5% de aire, 6.48% de amoniaco y 13.4% de vapor de agua, se hizo pasar sobre el catalizador preparado según el ejemplo 10. -

25. El rendimiento de metacrilonitrilo en relación al isobutileno convertido fué de 49%, y el de acetonitrilo de 3.4%.-

317641



EJEMPLO 8

5. Sobre el catalizador preparado según el ejemplo 10 se hizo pasar una mezcla que contenía 8.03% de propileno, 0.4% de propano, 70.1% de aire, 10.7% de amoníaco y 10.77% de vapor de agua. - - - - -

La temperatura se mantuvo constante a 470°C y el tiempo de contacto fué de 0.61 segundos. - - - - -

Se convirtió el 59.5% del propileno alimentado. - - - - -

10. El rendimiento de acrilonitrilo en relación al propileno convertido fué de 92.15%, el de acetonitrilo el 5.49% y el de óxidos de carbono el 2.3%. Prácticamente no se halló acroleína entre los productos. - - - - -

EJEMPLO 9

15. Se preparó un catalizador a partir de 228.4 g de sal de amonio de ácido ceriomolíbídico en 260 cc de H₂O y 26 cc de HNO₃ concentrado y 664 g de nitrato de bismuto y 68.7 g de un aerogel comercial de sílice operando como se ha descrito en el ejemplo 10. - - - - -

20. Sobre el catalizador se hizo pasar una mezcla gaseosa que contenía 10.5% de propileno, 75.6% de aire, 5.3% de amoníaco y 8.6% de vapor. - - - - -

La temperatura se mantuvo a 475°C y el tiempo de contacto fué de 0.84 segundos. - - - - -

25. Se halló que se había convertido el 58.3% del propileno y el 84.7% del amoníaco introducidos. - - - - -

317641



El rendimiento de acrilonitrilo en relación al propileno convertido fué de 69%, el de acroleína de 14.3%, el de acetónitrilo de 3.39% y el de HCN de 1.05%. El rendimiento de acrilonitrilo con relación al amoníaco convertido fué de 94.2%. - - - - -

EJEMPLO 10

Un catalizador basado en ceriomolibdato de bismuto se preparó de la manera siguiente: A 228.4 g de sal de amonio de ácido ceriomolíbídico en 260 cc de H₂O y 26 cc de HNO₃ concentrado se añadió una solución de 442.7 g de nitrato de bismuto y 45.8 g de un aerogel comercial de sílice. La mezcla se evaporó hasta la sequedad por calentamiento a 110°C durante 14 horas y luego se activó en un horno de mufla a 540°C durante 12-18 horas. - - - - -

El complejo catalítico así preparado y subdividido de forma apropiada se situó en un reactor de lecho flúido. - -

A una temperatura constante de 480°C, se hizo pasar, sobre dicho complejo catalítico, una mezcla gaseosa compuesta de 10.7% de propileno, 77.2% de aire, 7.7% de amoníaco y 4.4% de vapor de agua. - - - - -

El tiempo de contacto de esta mezcla sobre el complejo catalítico fué de 0.65 segundos. - - - - -

Se halló que se había convertido el 71.2% del propileno introducido. - - - - -

El rendimiento de acrilonitrilo fué de 55.1% y el de acroleína de 7% con referencia al propileno introducido. - -



317641

La cantidad total de óxidos de carbono con referencia al propileno convertido fué 8%. - - - - -

EJEMPLO 11

5. Se preparó un catalizador basado en ceriomolibdato de bismuto de la manera siguiente: - - - - -

Una solución acuosa de 18.6 g de nitrato céricoamónico y una solución acuosa de 71.7 g de molibdato de amonio se vertieron sobre 136 g de aerogel de sílice conocido comercialmente como "Aerosil", "Cab-O-Sil" o "Sant-O-Cel" y luego se añadió, a la mezcla, una solución acuosa de 147.6 g de nitrato de bismuto acidulado con ácido nítrico. - - - - -

10. La mezcla así obtenida se llevó hasta una consistencia apropiada y se secó por pulverización. Las partículas del catalizador obtenido, que tenían un tamaño apropiado para la utilización en un reactor de lecho flúido, se activaron por calentamiento a 500°C durante 8 horas. El catalizador así preparado se situó en un reactor de lecho flúido. - - - - -

15. A una temperatura constante de 472°C, se hizo pasar sobre dicho catalizador una mezcla gaseosa, compuesta de 10.4% de propileno, 80.8% de aire, 8.8% de amoníaco. No se añadió vapor como diluyente. - - - - -

20. El tiempo de contacto de esta mezcla sobre el catalizador fué de 1.3 segundos. - - - - -

25. Se halló que se convirtió el 77% del propileno alimentado. - - - - -

317641



El rendimiento de acrilonitrilo fué de 62%, el de acroleína 2.7% y el de acetoneitrilo 2.4%, con referencia al propileno introducido. - - - - -

5. La cantidad total de óxidos de carbono, referida al propileno convertido introducido, fué de 5.5%. El rendimiento de acrilonitrilo fué de 73.2 referido al amoniaco introducido.

EJEMPLO 12

Un catalizador basado en ceriomolibdato de bismuto se preparó de la manera siguiente: - - - - -

10. A 200 g de una solución acuosa de sílice (30% de SiO₂) se añadieron las soluciones siguientes, en el mismo orden:

- 31.5 g de paramolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O disueltos aproximadamente a 40°C en 45 ml de agua,

15. - 6.5 g de nitrato de cerio Ce(NO₃)₃·6H₂O disueltos en 6 ml de agua,

- 69 g de nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃·5H₂O disueltos en 30 ml de agua y 7.5 ml de ácido nítrico concentrado (65%).

20. La lechada resultante se convirtió en gelatina en aproximadamente una-dos horas y luego volvió a ser una lechada flúida, después de aproximadamente diez-doce horas. - - - - -

La mezcla se secó por pulverización y las partículas obtenidas se activaron por calentamiento a 540°C durante 2 horas.

25. Sobre dicho catalizador, mantenido a una temperatura de 450°C, se hizo pasar una mezcla gaseosa compuesta de 8.5% de propileno, 8.5% de amoniaco y 83% de aire. El tiempo de con-

317641



tacto fué de 1 segundo. Se convirtió el 77% del propileno in-
troducido. El rendimiento de acrilonitrilo referido al propi-
leno introducido fué de 67.5%. - - - - -

5. La productividad del catalizador resultó ser de 184.5 g
de acrilonitrilo por hora y por litro de catalizador. - - - -

EJEMPLO 13

Un catalizador basado en ceriomolibdato de bismuto, pre-
parado según el ejemplo 12, se situó en un reactor de lecho
flúido. - - - - -

10. Sobre dicho catalizador, mantenido a una temperatura de
460°C, se hizo pasar una mezcla compuesta de 7.15% de propile-
no , 7.15% de amoniaco y 85.7% de aire. - - - - -

El tiempo de contacto fué de 1.8 segundos. - - - - -

15. Se convirtió el 85.5% del propileno introducido. El ren-
dimiento de acrilonitrilo fué de 72.2% referido al propileno
introducido. - - - - -

La productividad del catalizador resultó ser de 91 g de
acrilonitrilo por hora y por litro de catalizador. - - - - -

EJEMPLO 14

20. Un catalizador basado en ceriotungstato de bismuto se
preparó de la manera siguiente: - - - - -

Se disolvieron 29.3 g de nitrato céricoamónico y 170 g
de tungstato de amonio en 260 cc de agua y luego se añadió u-
na solución de 234 g de nitrato de bismuto acidulado con 26 cc

317641



de HNO_3 concentrado y 30 g de aerogel de sílice del tipo conocido comercialmente como "Aerosil", "Cab-O-Sil" o "Sant-O-Cel". La mezcla obtenida se llevó a una consistencia apropiada para la extrusión, se extruyó y se secó primero a 110°C durante 12-18 horas y luego se activó a 540°C durante 12-18 horas. - - - - -

El catalizador así preparado, subdividido de forma apropiada, se situó en un reactor de lecho flúido. - - - - -

A una temperatura mantenida constante a 430°C , se hizo pasar, sobre el complejo catalítico, una mezcla compuesta de 10.4% de propileno, 75% de aire, 7.7% de amoníaco y 6.9% de vapor de agua. - - - - -

El tiempo de contacto de esta mezcla con el complejo catalítico (calculado de la manera ya indicada) fué de 0.61 segundos. - - - - -

Se halló que se convirtió el 78% del propileno introducido. - - - - -

El rendimiento de acrilonitrilo referido al propileno convertido fué de 58%. El rendimiento de acroleína fué de 10.3%, el de acetonitrilo 11% y el de óxidos de carbono 9.8% con relación al propileno introducido. - - - - -

N O T A

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

31764 1 SEP 1951



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de nitrilos no saturados, y más particularmente acrilonitrilo o metacrilonitrilo, caracterizado por comprender: poner en contacto una mezcla gaseosa compuesta de propileno o, respectivamente, isobuteno, amoníaco y oxígeno con un complejo catalítico, a una temperatura del intervalo de 350 a 550°C y durante un tiempo de contacto del intervalo de 0.1 a 15 segundos, estando constituido dicho complejo catalítico por un elemento A, elegido entre el telurio y el bismuto, un elemento B, elegido entre el molibdeno y el tungsteno, cerio y oxígeno en las relaciones atómicas: B/A en el intervalo de 19 a 0.725; B/Ce en el intervalo de 39 a 1; Ce/A en el intervalo de 24 a 0.111; mientras que el oxígeno está presente en la cantidad necesaria para tener dichos elementos en forma de óxidos. - - - - -

2.- Procedimiento para la producción de nitrilos no saturados, y más particularmente acrilonitrilo o metacrilonitrilo, caracterizado por comprender: poner en contacto una mezcla gaseosa compuesta de propileno o, respectivamente, isobuteno, amoníaco y oxígeno con un complejo catalítico, a una temperatura del intervalo de 400° a 500°C y durante un tiempo de contacto del intervalo de 0.5 a 10 segundos, estando constituido dicho complejo catalítico por un elemento A, elegido entre el telurio y el bismuto, un elemento B, elegido entre el molibdeno y el tungsteno, cerio y oxígeno en las relaciones atómicas: B/A en el intervalo de 19 a 0.725; B/Ce en el intervalo de 39 a 1; Ce/A en el intervalo de 24 a 0.111; mientras que el oxígeno está presente en la cantidad necesaria para tener dichos elementos en la forma de óxidos. - - - - -

317641



3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NITRILOS NO SATURADOS". - - - - -

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

BARCELONA, 11 SEP. 1965

P. A. M. CURELL SUÑER