

361612

18



| | |
|------------------------|------|
| SECCION TECNICA | |
| CLASIFICACION I. P. C. | |
| CLASE | C 07 |
| SUBCLASE | C |

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE STANDARD OIL COMPANY

RESIDENCIA: Midland Building, CLEVELAND, Ohio,

EE.UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDA-
CION DE OLEFINAS".

Prioridad: Patentes estadounidenses n.º 691.934 del 20-12-67
691.943 " 20-12-67
691.992 " 20-12-67..

R/G.

POOR
QUALITY



1 Este invento se refiere a catalizadores de oxidación
que comprenden óxidos de uranio, arsénico, antimonio y mo-
libdeno y que optativamente incorporan promotores, útiles
5 para la oxidación catalítica de olefinas a aldehidos y áci-
dos insaturados, dienos conjugados y para la amoxidación ca-
talítica de olefinas a nitrilos insaturados. Las reacciones
de oxidación catalítica están ilustradas por la oxidación de
propileno a acroleína y ácido acrílico, la oxidación de iso-
butileno a metacroleína, la oxideshidrogenación de una ole-
10 fina de 4 a 8 átomos de carbono, tal como la oxideshidroge-
nación de buteno-1 o buteno-2 a butadieno-1,3, la amoxida-
ción de propileno a acrilonitrilo y la amoxidación de iso-
butileno a metacrilonitrilo.

15 El catalizador de base del presente invento aquí men-
cionado es una mezcla de óxidos de dos por lo menos de los
siguientes elementos: uranio, arsénico, antimonio y molibde-
no. Las proporciones de cada uno de los elementos en el cata-
lizador de base pueden variar ampliamente. Por ejemplo, cuan-
do el catalizador está formado por óxidos de uranio y molib-
20 deno, la relación atómica preferida de U:Mo está comprendida
entre 1:25 y 25:1; cuando el catalizador de base está forma-
do por los óxidos de uranio y arsénico, la relación atómica
preferida de U:As está comprendida entre 6:1 y 1:6; cuando
el catalizador de base es una mezcla de los óxidos de antimo-
25 nio, uranio y molibdeno, puede ser definido por la fórmula
empírica $Sb_a U_b Mo_c O_d$, donde a tiene un valor comprendido
entre 3 y 15, b entre 1 y 3, c entre 0,001 y 0,5 y d es un
número adecuado para satisfacer las valencias medias de an-
timonio, uranio y molibdeno en los estados de oxidación en
30 los que se encuentran. Así, en cada uno de los catalizadores



1 del presente invento, la valencia del antimonio puede oscilar entre 3 y 5, la valencia de uranio entre 4 y 6 y la valencia de molibdeno entre 2 y 6. Se supone que por lo me-
5 se encuentran presentes en forma de un complejo de óxido catalítico activado. Los catalizadores del presente invento se caracterizan por una pérdida despreciable de su actividad y de su selectividad durante periodos prolongados de tiempo, a pesar de las temperaturas de reacción relativamente elevadas de los procesos catalíticos en los que son
10 útiles.

Aunque los catalizadores sin soporte del presente invento dan buenos resultados, un catalizador preferido contiene de 5 a 95 % en peso de cualquier soporte de catalizador, prefiriéndose la sílice.
15

En la preparación del catalizador de base, los óxidos de los elementos pueden ser mezclados entre sí o pueden ser formados por separado y después mezclados, o formados por separado o juntos in situ.

20 La forma preferida de llegar a los óxidos de este catalizador de base es el uso de sales solubles en agua de los elementos catalíticos. Así, una fuente preferida de uranio es el nitrato de uranilo, de molibdeno el heptamolibdato anónico, de arsénico el ácido orto-arsénico, del
25 antimonio una suspensión de óxido de antimonio hidratado formada in situ mediante la adición del metal en ácido nítrico.

Resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden utilizarse otras diversas sales, solubles por lo menos hasta cierto punto en agua, para formar las solu-
30



1 ciones que cuando son sometidas a las operaciones antes se-
ñaladas dan los óxidos deseados del catalizador de base de
este invento. Análogamente, resultará evidente que el cata-
lizador también puede ser preparado por co-precipitación
5 de los óxidos o de las sales que dan lugar a óxidos cuando
se tratan térmicamente e impregnación de uno o más de los
metales que por tratamiento térmico den lugar a los óxidos.

Independientemente del método de incorporación de los
componentes catalíticos al catalizador de base, se ha encon-
10 trado que los componentes presentes en los intervalos des-
critos presentan unas características inesperadas y muy con-
venientes para llevar a cabo los procesos anteriormente iden-
tificados.

La actividad catalítica del catalizador de base es me-
15 jorada calentando el catalizador a temperatura elevada. Pre-
feriblemente, la mezcla catalítica se seca y calienta a una
temperatura comprendida entre 500° y 1100°F (260° y 593°C),
todavía mejor entre unos 600° y 800°F (315° y 427°C), duran-
te 2 a 24 horas. Si la actividad es insuficiente, el cata-
20 lizador puede ser tratado térmicamente todavía más a una
temperatura superior a unos 800°F (427°C), pero por debajo
de una temperatura que pudiera ser perjudicial al cataliza-
dor, preferiblemente entre unos 300°F y 1400°F (427° y
760°C), durante 1 a 48 horas, en presencia de oxígeno o un
25 gas que contenga oxígeno, por ejemplo aire.

También se ha encontrado que algunos de estos cataliza-
dores pueden ser activados todavía más sometiendo el catali-
zador tratado térmicamente a una atmósfera reductora durante
un periodo comprendido aproximadamente entre 4 y 46 horas y
30 a una temperatura comprendida entre unos 400° y 1000°F



1 (204° y 538°C). Este tratamiento reductor se realiza convenientemente haciendo pasar un gas reductor, como amoníaco, hidrógeno o similares, sobre el catalizador. Se ha encontrado que los catalizadores tratados con un gas reductor dan
5 grados más altos de conversión después de un corto período de tiempo durante el cual las conversiones son realmente más bajas que las obtenidas con los mismos catalizadores sin tratamiento reductor.

10 Cuando el catalizador de base está formado por óxidos de antimonio, uranio y molibdeno, puede ser activado por el óxido u óxidos de hierro presentes en una concentración comprendida entre 0,001 y menos de 0,75 átomos de hierro por átomo de uranio.

15 Cuando el catalizador de base contiene los elementos uranio y molibdeno, son promotores útiles diversos óxidos metálicos seleccionados entre los Grupos I-A, I-B, II-A, II-B, III-B, IV-A, IV-B, V-B, VI-B, VII-B y VIII del Sistema Periódico (véase Handbook of Chemistry, edición 38, Chemical Rubber Publishing Co., Periodic Chart of de Elements, pág. 394 y 395). Son especialmente eficaces los óxidos de arsénico, bismuto, estaño, vanadio, hierro, níquel y cobalto, en una proporción comprendida entre 0,001 y 1 por
20 equivalente atómico de uranio o molibdeno.

25 Cuando el catalizador de base contiene los elementos uranio y arsénico, son promotores útiles diversos óxidos metálicos seleccionados entre los Grupos I-A, I-B, II-A, II-B, III-B, IV-A, IV-B, V-B, VI-B, VII-B y VIII del Sistema Periódico (referencia anterior). Son especialmente eficaces los óxidos de molibdeno, boro, vanadio, estaño, níquel, bismuto, cromo, hierro, manganeso, cinc y wolframio, en una
30



1 proporción correspondiente a menos de 1 equivalente atómico
de uranio o arsénico.

Los óxidos promotores pueden ser incorporados al ca-
talizador de base mezclándolos en estado de gel antes de la
5 calcinación o mezclándolos con el catalizador de base secado
en estufa antes de la calcinación. Una forma preferida de in-
corporación de un elemento promotor consiste en formar una
solución acuosa de su sal, mezclar esta solución con las so-
luciones de sales de los elementos del catalizador de base y
10 agitar mientras se calienta continuamente hasta que la solu-
ción gelifica. El gel se vierte sobre bandejas y se seca en
estufa a 120°C durante la noche. A continuación el cataliza-
dor seco se calcina a 800°F (427°C). También puede realizarse
una nueva calcinación a una temperatura más elevada para
15 aumentar la actividad del complejo catalítico.

La oxidación de las olefinas con 3 átomos de carbono
en cadena lineal se realiza a una presión del reactor com-
prendida entre -10 y 100 psig (-0,7 y 7 kg/cm² manométricos),
una temperatura del reactor comprendida entre 500° y 1100°F
20 (260° y 593°C) y unos tiempos de contacto aparentes que pue-
den variar entre 0,1 y 50 segundos. Se obtienen resultados
satisfactorios con una relación molar de oxígeno a olefina
comprendida aproximadamente entre 0,5:1 y 5:1.

Las olefinas con 3 átomos de carbono en cadena li-
25 neal pueden ser convertidas en nitrilos en condiciones simi-
lares a las antes descritas, con la excepción de que se in-
troduce amoníaco en el reactor junto con el oxígeno. Una re-
lación de amoníaco a olefina conveniente es del orden de 1:1,
ya que se ha encontrado que se forman productos oxigenados,
30 olefínicamente insaturados, generalmente indeseables, cuando



1 esta relación es superior a 0,15:1-0,75:1. Como producto de
reacción se forma agua y puede agregarse agua adicional pa-
ra mejorar las conversiones, así como para controlar las
condiciones térmicas del reactor.

5 Las olefinas que contienen cuatro como mínimo y
ocho como máximo átomos de carbono no cuaternarios, de los
cuales por lo menos cuatro están dispuestos en serie en una
cadena lineal o anillo, pueden ser deshidrogenados oxidati-
vamente a diolefinas y compuestos aromáticos. Las olefinas
10 preferidas son las olefinas de cadena lineal normales o las
olefinas terciarias, siendo útiles ambos isómeros cis y
trans. Para la oxideshidrogenación de las olefinas puede
emplearse alrededor de 0,3 a 3 moles de oxígeno por mol de
olefina, prefiriéndose un ligero exceso molar de oxígeno.

15 Las temperaturas de reacción pueden variar entre unos 325°
y 1000°C, disponiéndose los medios para la eliminación del
calor exotérmico de reacción, especialmente cuando las tem-
peraturas del reactor son superiores a 550°C. Las presiones,
temperaturas y tiempos de contacto se encuentran en el mis-
mo intervalo que en el caso de las reacciones descritas an-
teriormente.

20 El tiempo de contacto aparente se define como el pe-
riodo de tiempo en segundos durante el cual la unidad de vo-
lumen de gas, medida en las condiciones de la reacción, es-
tá en contacto con la unidad de volumen aparente del cata-
lizador. Se calcula a partir del volumen aparente del lecho
de catalizador, de la presión y temperatura medias del reac-
tor y de los caudales de los diversos componentes de la mez-
cla de reacción.

25 El porcentaje de conversión por pasada se define

30



1 como el número de moles de producto insaturado recuperados
dividido por el número de moles de mono-olefina introducida
en la alimentación, multiplicado por 100.

5 Puede ser empleado cualquier tipo de aparato de
reacción adecuado para la realización de reacciones de oxi-
dación en fase de vapor, siendo los reactores preferidos
los del tipo de lecho fijo y lecho fluído. A continuación
incluimos algunos ejemplos en las que todas las partes se
dan en peso a menos que se indique lo contrario.

10 EJEMPLO 1

Se prepara un catalizador sin promotor disolviendo
53,2 partes de molibdato amónico $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 100
partes de agua y disolviendo 50,2 partes de nitrato de ura-
nilo $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 100 partes de agua. Las dos solu-
15 ciones se agregan a 49 partes de Ludox [®] AS, una disper-
sión al 30 % en peso de sílice en agua. La mezcla resultan-
te se calienta hasta que gelifica y después se seca, primero
a 120°C durante 24 horas y después a 300°F (427°C) durante
21½ horas.

20 EJEMPLO 2

En una preparación típica del catalizador sin pro-
motor, se disuelven 87,8 g de nitrato de uranilo $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\cdot$
6H₂O en unos 100 cc de agua caliente y 154,3 g de ácido
orto-arsénico $\text{H}_3\text{AsO}_4\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ en unos 400 cc de agua calien-
te. Se agrega la solución de nitrato de uranilo a la solu-
25 ción de ácido orto-arsénico diluida y se agita la mezcla.
Sobre esta mezcla se añaden 116,8 g de Ludox [®] AS. La mez-
cla se calienta continuamente con agitación constante hasta
que gelifica. El gel se vierte sobre bandejas, se coloca en
una estufa de circulación atmosférica a 120°C y se seca du-
30



20

1 rante la noche. A continuación el catalizador secado en es-
tufa se trata térmicamente en un horno abierto a la atmósfe-
ra, comenzando a 800°F (427°C) y aumentando la temperatura
hasta 900°F (482°C) a lo largo de un periodo de unas 2 ho-
5 ras. El catalizador se calcina durante toda la noche a
900°F (482°C). El catalizador obtenido tiene una composi-
ción que puede ser descrita como 82,5 % de UAs_{5,8} 17,5 -
17,5 % de SiO₂.

EJEMPLO 3

10 Se prepara un catalizador de antimonio-uranio-molib-
deno sin promotor impregnando el molibdeno sobre los compo-
nentes antimonio y uranio de la siguiente forma:

Parte A: Se disuelven 3,9 partes de óxido de antimo-
nio (Sb₂O₃) y 1,65 partes de óxido de uranio (U₃O₈) en 15
15 partes de ácido nítrico; la mezcla se calienta durante 2,5
horas aproximadamente en una vasija provista de un condensa-
dor de reflujo y un agitador. Se agregan 6,1 partes de agua
y se enfría a unos 50°C. Se añaden 5 partes de Ludox[®] AS
y se mezcla fuertemente para mantener los sólidos en suspen-
sión. Se ajusta el pH de la mezcla a 8,5 aproximadamente
20 con solución al 30 % de NH₄OH. Se filtra el catalizador y
la torta del filtro se seca durante la noche en una estufa
a 120 grados C. Se saca el catalizador secado en estufa y
se calcina en un horno abierto a la atmósfera durante unas
25 2 horas a 800°F (427°C). Se calcina de nuevo aumentando la
temperatura hasta unos 1700°F (927°C) y tratando térmicamen-
te durante un periodo de 2,5 horas aproximadamente.

30 Se mezclan 2,5 partes de los sólidos así obtenidos
con 8,3 partes de Ludox[®]. Si la mezcla no gelifica, se
agregan algunas gotas de NH₄OH al 20 %. La mezcla gelifica-



1 da se vierte sobre bandejas y se seca durante la noche a temperaturas bajas. La mezcla seca se calcina de nuevo durante unas 2 horas a unos 1725°F (940°C), se enfría, se muele y se tamiza.

5 Parte B: Se disuelven 0,375 partes de molibdato amónico $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 400 partes de agua y la solución se vierte sobre 636 partes del catalizador preparado en la Parte A. La mezcla se agita a fondo y se seca durante la noche a 120°C en una estufa corriente y después se trata térmicamente a 1000°F (538°C) durante 2 horas. El resultado es un catalizador que ha sido impregnado con el componente de molibdeno y que tiene una superficie específica de unos 20 m²/gramo.

10

15 Los resultados obtenidos en las pruebas utilizando algunos de los catalizadores antes descritos en la amoxidación de una olefina a nitrilo insaturado se encuentran en la Tabla I. En ésta, como en las otras tablas, solo se mencionan los elementos metálicos del catalizador, suponiéndose que se encuentra presente una cantidad de oxígeno suficiente para satisfacer el grado de oxidación en el que se encuentra el catalizador después de la calcinación seguida de un tratamiento térmico final en los casos en que sea necesario.

20

25 La Tabla II contiene los resultados obtenidos en la oxidación de olefinas a aldehidos insaturados. No se registran las pequeñas cantidades de ácidos insaturados también formados.

30 La Tabla III contiene los resultados obtenidos en la oxideshidrogenación de butenos, siendo una alimentación preferida el buteno-1, a butadieno. En cada caso, la relación



1 molar aproximada de butenos a aire es de 1:12. Como en las
otras tablas, no se han registrado las pequeñas cantidades
de subproductos de oxidación formadas.

5 Los tratamientos térmicos a 1000°F (538°C) y más, in-
dicados en las tablas, se realizan generalmente para aumentar
la activación después de una calcinación a 800°F (427°C) du-
rante 16 a 24 horas.

EJEMPLO 4

10 Se incorporan al catalizador del Ejemplo 1 unos pro-
motores de hierro y bismuto de la forma siguiente: Se di-
suelven 48,2 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua y 9,7 g
de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de una solución ácida de HNO_3 al
10 %. Se disuelven 60,3 g de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 42,4 g de
15 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en unos 500 ml de agua y se añaden las
soluciones de nitrato férrico y nitrato de bismuto. Se agre-
gan 59,0 g de Ludox [®] AS al total y la mezcla se agita y
calienta hasta que se espesa. A continuación se seca a unos
130°C durante la noche y después se trata térmicamente en
un horno abierto a la atmósfera a 800°F (427°C) durante 16
20 horas y de nuevo se trata a 1050-1100°F (566-593°C) durante
3 horas. La composición del catalizador con promotor forma-
do puede ser descrita como 82,5 % de $\text{Fe}_6\text{U}_6\text{Bi}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ -
17,5 % de SiO_x y se cree que x vale alrededor de 65,5.

25 Los promotores de arsénico y hierro se incorporan aná-
logamente al catalizador sin promotor mediante la adición
de las soluciones de sales solubles, prefiriéndose los ni-
tratos de los elementos promotores. La cantidad de solución
de Ludox [®] AS utilizada está determinada por la proporción
de material "activo" a soporte del catalizador desecada.



1

EJEMPLO 5

5

10

Se mezcla una solución de molibdato amónico con una solución de nitrato de uranilo y ácido orto-arsénico y se agita la mezcla. Se añade a la mezcla una cantidad suficiente de solución de Ludox [®] AS de forma que por calefacción continua a unos 100°C y agitación, la mezcla gelifica. A continuación el gel se trata de la misma forma que el gel formado con los elementos del catalizador de base descrito en el Ejemplo 2, para dar un catalizador de uranio-molibdeno con promotor de arsénico.

EJEMPLO 6

15

20

25

30

Se prepara un catalizador de antimonio-uranio-molibdeno con promotor de hierro impregnando el molibdeno y el hierro en los componentes de antimonio y uranio, de la siguiente forma:

Se disuelven 0,45 partes de nitrato férrico, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, y 0,06 partes de molibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en unas 20 partes de agua destilada. Se vierte la solución acuosa sobre 50 partes de la composición obtenida en la Parte A del Ejemplo 3, con agitación constante para obtener un mojado uniforme de los sólidos. A continuación los sólidos humedecidos se secan durante la noche a 120°C y después se tratan térmicamente durante 2 horas a 1000°F (538°C).

La siguiente Tabla II contiene los resultados obtenidos empleando diversos promotores con el catalizador de base, cuando la relación molar de olefina a aire en la alimentación es de 1:12 aproximadamente, para la conversión de la olefina en el aléhdido insaturado. No se detallan específicamente las pequeñas cantidades de ácido acrílico formadas.



18

1

EJEMPLO 7

Se prepara un catalizador de antimonio-uranio-molibde no sin promotor impregnando el molibdeno sobre los componen tes de antimonio y uranio en la forma siguiente:

5

Etapa A: Se disuelven 3,9 partes de Sb_2O_3 y 1,65 partes de U_3O_8 en 15 partes de ácido nítrico; la mezcla se ca lienta durante $2\frac{1}{2}$ horas a reflujo. Se añaden 6,1 partes de agua y se enfría la mezcla a $50^\circ C$. Se agregan 5 partes de Ludox [®] AS, se mezcla fuertemente, se ajusta el pH de la mezcla a 8,5 aproximadamente con solución de NH_4OH al 30 %, se filtra y se seca la torta durante la noche a $120^\circ C$ y a continuación se calcina en un horno abierto a la atmósfera durante 2 horas a $800^\circ F$ ($427^\circ C$) y después a una temperatura de $1700^\circ F$ ($927^\circ C$) durante $2\frac{1}{2}$ horas.

10

15

Se mezclan 2,5 partes de los sólidos así obtenidos con 8,3 partes de Ludox [®] y se gelifica y seca. La mezcla seca se calcina durante 2 horas a $1725^\circ F$ ($940^\circ C$).

20

Etapa B: Se disuelven 0,375 partes de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en 400 partes de agua y la solución se vierte sobre 636 partes del catalizador preparado en la Etapa A. La mez cla se agita y se seca durante la noche y después se trata térmicamente a $1000^\circ F$ ($538^\circ C$) durante 2 horas.

25

30



TABLA I

| | Composición de la alimentación (relaciones molares) | Elementos del catalizador | Relación atómica | Tratamiento térmico Temp. (°C) | Tiempo, horas | Temperatura del reactor (°C) | % de conversión por pasada |
|----|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|------------------------------|----------------------------|
| 5 | C ₃ = /NH ₃ /Aire = 1/1,1/12 | Mo, U | Mo:U=3:1 | 800 (427) | 24 | 830 (443) | Acrilonitrilo 45,3 |
| | C ₃ = /NH ₃ /Aire = 1/1,1/12 | As, U | As:U=5,8:1 | 1200 (649) | 3 | 875 (468) | Acrilonitrilo 59,4 |
| 10 | 1C ₄ = /Aire/NH ₃ = 1/14/1,2 | Sb, U, Mo | Sb:U:Mo = 4,56:1:0,01 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | Metacrilonitrilo 69,0 |
| | C ₃ = /NH ₃ /Aire = 1/1,1/12 | Mo, U, con As como promotor | Mo:U:As = 3:3:0,25 | 1075 (580) | 3 | 820 (436) | Acrilonitrilo 61,7 |
| 15 | C ₃ = /NH ₃ /Aire = 1/1,1/12 | U, As con Mo como promotor | U:As:Mo = 1:3:0,1 | 1800 (982) | 3 | 875 (468) | Acrilonitrilo 71,9 |
| | 1C ₄ = /NH ₃ /Aire = 1/1,2/14 | Sb, U, Mo con Fe como promotor | Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,01:0,033 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | Metacrilonitrilo 70 |

20

25

30

| | Composición de la alimentación (relaciones molares) | Elementos del catalizador | Relación atómica | Tratamiento Temp. (°C) |
|----|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 1 | | | | |
| 5 | $C_3 = /NH_3/Aire = 1/1, 1/12$ | Mo, U | Mo:U=3:1 | 800 (427) |
| | $C_3 = /NH_3/Aire = 1/1, 1/12$ | As, U | As:U=5,8:1 | 1200 (649) |
| 10 | $iC_4 = /Aire/NH_3 = 1/14/1,2$ | Sb, U, Mo | Sb:U:Mo = 4,56:1:0,01 | 1000 (538) |
| | $C_3 = /NH_3/Aire = 1/1, 1/12$ | Mo, U, con As como promotor | Mo:U:As = 3:3:0,25 | 1075 (580) |
| 15 | $C_3 = /NH_3/Aire = 1/1, 1/12$ | U, As con Mo como promotor | U:As:Mo = 1:3:0,1 | 1800 (982) |
| | $iC_4 = /NH_3/Aire = 1/1, 2/14$ | Sb, U, Mo con Fe como promotor | Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,01:0,033 | 1000 (538) |
| 20 | | | | |
| 25 | | | | |
| 30 | | | | |



TABLA I

| Tipo del reactor | Relación atómica | Tratamiento térmico | | Temperatura del reactor °F (°C) | % de conversión por pasada |
|-------------------|----------------------------------|---------------------|---------------|------------------------------------|----------------------------|
| | | Temp. °F (°C) | Tiempo, horas | | |
| | Mo:U=3:1 | 800 (427) | 24 | 830 (443) | Acrilonitrilo 45,3 |
| | As:U=5,8:1 | 1200 (649) | 3 | 875 (468) | Acrilonitrilo 59,4 |
| Mo | Sb:U:Mo = 4,56:1:0,01 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | Metacrilonitrilo 69,0 |
| con As romotor | Mo:U:As = 3:3:0,25 | 1075 (580) | 3 | 820 (438) | Acrilonitrilo 61,7 |
| con Mo romotor | U:As:Mo = 1:3:0,1 | 1800 (982) | 3 | 875 (468) | Acrilonitrilo 71,9 |
| Mo como or | Sb:U:Mo:Fe= 4,56:1:0,01:0,033 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | Metacrilonitrilo 70 |



TABLA II

| Elementos del catalizador | Relación atómica | Tratamiento térmico Temp. (°C) | Tiempo, horas | Temperatura del reactor of (°C) | % de conversión a acroleína por pasada |
|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------|------------------------------------|--|
| 5 Mo, U | Mo:U=12:1 | 1075 (580) | 3 | 820 (438) | 48,5 |
| U, As | U:As=1:5 | 1200 (649) | 3 | 850 (454) | 18,8 |
| Sb, U, Mo | Sb:U:Mo = 4,56:1:0,025 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | 46,2 |
| 10 Mo, U, Bi | Mo:U:Bi = 3:3:0,25 | 1075 (580) | 3 | 820 (438) | 50,2 |
| U, As, Mo | U:As:Mo = 1:1:0,25 | 1100 (593) | 3 | 850 (454) | 56,1 |
| 15 Sb, U, Mo, Fe | Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,025:0,1 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | 48,3 |

1

20

25

30

| | <u>Elementos del catalizador</u> | <u>Relación atómica</u> | <u>Tratamiento térmico</u> <u>Temp. °F</u> <u>(°C)</u> | <u>Tiempo</u> <u>hora</u> |
|----|----------------------------------|----------------------------------|--|------------------------------|
| 1 | | | | |
| 5 | Mo, U | Mo:U=12:1 | 1075 (580) | 3 |
| | U, As | U:As=1:5 | 1200 (649) | 3 |
| | Sb, U, Mo | Sb:U:Mo = 4,56:1:0,025 | 1000 (538) | 2 |
| 10 | Mo, U, Bi | Mo:U:Bi = 3:3:0,25 | 1075 (580) | 3 |
| | U, As, Mo | U:As:Mo = 1:1:0,25 | 1100 (593) | 3 |
| 15 | Sb, U, Mo, Fe | Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,025:0,1 | 1000 (538) | 2 |
| 20 | | | | |
| 25 | | | | |
| 30 | | | | |

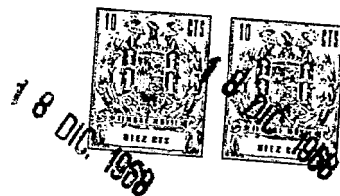


TABLA II

| Número | Tratamiento térmico | | Temperatura del reactor OF (OC) | % de conversión a acroleína por pasada |
|--------|---------------------|---------------|---------------------------------|--|
| | Temp. OF (OC) | Tiempo, horas | | |
| 025 | 1075 (580) | 3 | 820 (438) | 48,5 |
| | 1200 (649) | 3 | 850 (454) | 18,8 |
| | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | 46,2 |
| | 1075 (580) | 3 | 820 (438) | 50,2 |
| | 1100 (593) | 3 | 850 (454) | 56,1 |
| | e = 025:0,1 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) |

1 TABLA III



18

| | Elementos del catalizador | Relación atómica | Tratamiento térmico Temp, OF (OC) | Tiempo, horas | Temperatura del reactor OF(OC) | % de conversión a butadieno por pasada |
|----|---------------------------|----------------------------------|---|---------------|--------------------------------|--|
| 5 | Mo, U | Mo:U=2:1 | 1050 (565) | 3 | 800 (427) | 43,2 |
| | U, As, Fe | U:As:Fe = 1:3:0,1 | 1000 (538) | 3 | 850 (454) | 32,3 |
| 10 | Sb, U, Mo | Sb:U:Mo = 4,56:1:0,01 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | 44,1 |
| | Mo, U, Bi | Mo:U:Bi = 3:3:0,25 | 1075 (580) | 3 | 820 (438) | 43,7 |
| 15 | Mo, U, Bi, Ni, Fe | Mo:U:Bi:Ni:Fe = 12:6:1:3:3 | 1075 (580) | 3 | 800 (427) | 57,2 |
| | Sb, U, Mo, Fe | Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,01:0,03 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | 43,3 |

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

25

30

1

| | <u>Elementos del catalizador</u> | <u>Relación atómica</u> | <u>Tratamiento té</u> <u>Temp. OF</u> <u>(°C)</u> | <u>ti</u> <u>h</u> |
|----|----------------------------------|----------------------------------|---|-----------------------|
| 5 | Mo, U | Mo:U=2:1 | 1050 (565) | |
| | U, As, Fe | U:As:Fe = 1:3:0,1 | 1000 (538) | |
| 10 | Sb, U, Mo | Sb:U:Mo = 4,56:1:0,01 | 1000 (538) | |
| | Mo, U, Bi | Mo:U:Bi = 3:3:0,25 | 1075 (580) | |
| 15 | Mo, U, Bi, Ni, Fe | Mo:U:Bi:Ni:Fe = 12:6:1:3:3 | 1075 (580) | |
| | Sb, U, Mo, Fe | Sb:U:Mo:Fe = 4,56:1:0,01:0,03 | 1000 (538) | |

20

En resumen, la Patente de Invención que

25

30

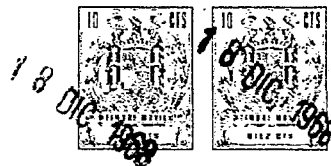


TABLA III

| n | Tratamiento térmico | | Temperatura del reactor | % de conversión a butadieno por pasada |
|---------|---------------------|---------------|-------------------------|--|
| | Temp. °F (°C) | Tiempo, horas | °F (°C) | |
| | 1050 (565) | 3 | 800 (427) | 43,2 |
| | 1000 (538) | 3 | 850 (454) | 32,3 |
| n1 | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | 44,1 |
| | 1075 (580) | 3 | 820 (438) | 43,7 |
| M:Fe = | 1075 (580) | 3 | 800 (427) | 57,2 |
| 3 | | | | |
| 3 = | 1000 (538) | 2 | 850 (454) | 43,3 |
| 01:0,03 | | | | |

a Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:



1

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

30

1. Un procedimiento para la oxidación de olefinas, caracterizado por poner en contacto en fase de vapor una mezcla de un gas que contiene oxígeno molecular y una olefina, y optativamente amoniaco, con una composición catalítica constituida esencialmente por un complejo de óxidos catalíticos activados formado por lo menos por dos de los elementos uranio, arsénico, antimonio y molibdeno y optativamente con un promotor formado por lo menos por uno de los elementos cerio, antimonio, wolframio, cinc, manganeso, hierro, cromo, bismuto, níquel, estaño, vanadio, boro, molibdeno y arsénico, estando formada dicha composición catalítica por calefacción de los óxidos mixtos de los elementos en presencia de oxígeno a una temperatura elevada, superior a 500°F (260°C) pero inferior a su punto de fusión, durante un tiempo suficiente para formar dicho complejo catalítico activo o formando una mezcla de la solución acuosa de las sales de por lo menos dos de los elementos, añadiendo a dicha mezcla una cantidad suficiente de una dispersión de un soporte para catalizador y calentando continuamente con agitación hasta que dicha mezcla resultante gelifica.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador está constituido esencialmente por óxidos complejos catalíticos activados A, B y/o C, donde A está definido por la fórmula empírica $U_x Mo_y O_z$, en la que x oscila entre 1 y 25, y oscila entre 1 y 25 y z es un número que satisface las valencias medias del uranio y del molibdeno en los estados de oxidación en que se encuentran en dicho catalizador; B está definido por la fórmula empírica $As_x U_y O_z$, en la que x



1 oscila entre 1 y 10, y oscila entre 1 y 25 y z es un número
que satisface las valencias medias del arsénico y del ura-
nio en los estados de oxidación en que se encuentran en di-
cho catalizador; C está definido por la fórmula empírica
5 $Sb_aU_bMo_cO_d$, en la que a oscila entre 3 y 15, b oscila entre
1 y 3, c oscila entre 0,001 y 0,5 y d es un número que sa-
tisface las valencias medias del antimonio, uranio y molib-
deno en los estados de oxidación en que se encuentran en di-
cho catalizador.

10 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2
para la oxidación de propileno e isobutileno para formar
acrilonitrilo y metacrilonitrilo, respectivamente, caracte-
rizado por poner en contacto en fase de vapor, a una tem-
peratura comprendida entre unos 650° y 1100°F (343° y 593°C),
15 una mezcla de amoniaco, un gas conteniendo oxígeno molecu-
lar y propileno o isobutileno, o sus mezclas, en una rela-
ción molar de olefina a amoniaco comprendida entre 1:0,05
y 1:5 y una relación molar de oxígeno a olefina comprendida
entre 0,5:1 y 4:1, en presencia de dicha composición cata-
lítica.

20 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2
para la deshidrogenación oxidativa de olefinas, caracte-
rizado por poner en contacto una mezcla de oxígeno y una ole-
fina que contenga como mínimo 4 y hasta unos 8 átomos de
25 carbono no cuaternario, de los que por lo menos 4 están
dispuestos en cadena lineal, en fase de vapor, a una tempe-
ratura a la que se produzca la deshidrogenación oxidativa,
con dicha composición de catalizador con promotor.

30 5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2,
caracterizado por hacer pasar una mezcla de alimentación de



1 una mono-olefina y un elemento seleccionado entre el grupo
formado por (a) un gas que contenga oxígeno molecular y (b)
un gas que contenga oxígeno molecular y amoniaco sobre un
catalizador, a una temperatura comprendida entre unos 650°
5 y 1100°F (343° y 538°C).

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN
PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE OLEFINAS".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen
te memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas me-
canografiadas.

Madrid, 18 diciembre 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30