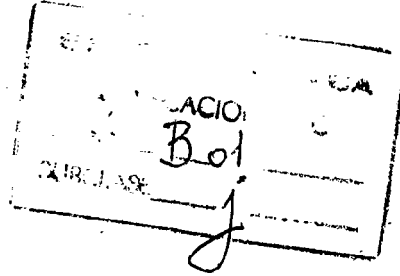




18 SEP. 1970



383778

383778

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE STANDARD OIL COMPANY

RESIDENCIA: Midland Building, Cleveland 15, OHIO,

ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIEN

TO PARA LA MANUFACTURA DE UN CATALIZADOR"

Prioridad: Patente Estadounidensen.º 860,834 del 24-9-69
MP.



383778

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1

5

10

15

20

25

30

Se ha descrito un gran número de catalizadores para la producción de nitrilos α, β -monoolefínicamente insaturados a partir de monoolefinas, por amoxidación en fase de vapor. En las patentes estadounidenses núms. 2.904.580 y 3.226.422 se describen unos catalizadores particularmente efectivos. En las mencionadas patentes se encuentra una descripción completa del método de formulación de los catalizadores y de las condiciones para su uso. Aunque los catalizadores son regenerados continuamente en un reactor de lecho fluido, que es un aparato preferido para la realización de esta reacción en escala comercial, durante un período prolongado de tiempo la actividad de los catalizadores disminuye mensurablemente. Como una conversión del 1 o 2 % menor de la conseguida normalmente tiene importancia económica en una planta comercial, es conveniente sustituir de vez en cuando el catalizador usado por catalizador nuevo. Se ha descubierto que la reformulación del catalizador consumido para incorporar hierro tiene un valor particular.

En el presente caso parece que, como ha de incorporarse al catalizador un elemento adicional, resultaría evidente para el experto en la técnica que puede mezclarse una sal soluble en agua del elemento con el catalizador agotado, que después puede ser secado por atomización y calcinado. Este procedimiento no forma un catalizador utilizable.

Los expertos en la técnica saben bien, y también se encuentra en las descripciones de las patentes estadounidenses núms. 3.044.966 y 3.341.471, que es bastante difícil preparar un catalizador de amoxidación eficiente partiendo de ingredientes químicamente puros de forma que dé un

383778



1 catalizador que posea la actividad, la estabilidad relati-
va, la resistencia a la atrición y la superficie especí-
fica deseadas; es mucho más difícil tomar un catalizador
5 usado o consumido de tamaño de partícula relativamente
grande, que ya ha sido hecho resistente a la atrición,
después desmenuzarlo hasta un tamaño de un orden inferior
a la micra, a continuación agregar un ingrediente adicio-
nal deseable al mismo y preparar un catalizador que no so-
lamente posea todos los excelentes atributos físicos del
10 catalizador original exento de hierro, sino también una
superficie específica aproximadamente igual a la décima
parte y mejor actividad química.

Contrariamente a las enseñanzas de la técnica ante-
rior, no se consiguen las propiedades deseadas del catali-
15 zador remanufacturado si se utilizan procedimientos cono-
cidos y especificados. Por ejemplo, en la patente estado-
unidense n° 3.226.422, se afirma: "Los componentes activos
pueden ser depositados sobre el portador de forma conoci-
da, por ejemplo por evaporación de una solución de la sal
20 correspondiente, por ejemplo un nitrato, junto con una so-
lución coloidal, suspensión o pasta del material de sopor-
te (Col. 2, líneas 9-13)". Si el catalizador consumido
exento de hierro se considera como soporte y la cantidad
deseada del ingrediente adicional se deposita sobre el mis-
25 mo a partir de una solución de nitrato férrico, el catali-
zador, después de las operaciones de acabado apropiadas,
es un catalizador relativamente "blando" con una actividad
inferior a la que resultaría económica. En la patente es-
tadounidense n° 2.904.580 se afirma: "El catalizador puede
30 ser preparado por cualquiera de los numerosos métodos de



383778

18

1 preparación de catalizadores conocidos por los expertos en
la técnica. Por ejemplo, el catalizador puede ser manufac-
turado por co-gelificación de los diversos ingredientes.
La masa co-gelificada puede ser secada después y molida
5 hasta un tamaño apropiado. Alternativamente, el material
co-gelificado puede ser suspendido y secado por atomiza-
ción de acuerdo con las técnicas convencionales. El cata-
lizador puede ser extruído en forma de gránulos cilíndri-
cos o configurado en esferas en aceite, como es sabido.
10 Alternativamente, los componentes del catalizador pueden
ser mezclados con el soporte en forma de suspensión seguida
de secado o pueden ser impregnados sobre sílice u otro so-
porte (Col. 2, línea 71 y Col. 3, líneas 1-11)". El catali-
zador co-gelificado presenta una resistencia a la atrición
15 poco satisfactoria como el catalizador preparado por los
otros métodos en este caso.

Otra solución consiste en incorporar el hierro ele-
mental deseado, junto con pequeñas cantidades adicionales
de bismuto, fósforo y molibdeno para modificar la propor-
20 ción de los diversos elementos, haciéndola distinta de la
existente en el catalizador original. La adición de estos
elementos en forma de sales o ácidos solubles al cataliza-
dor consumido, después de un mezclado a fondo, secado por
atomización y calcinación, no forma un producto utilizable.

25 Se esperaba que la adición de la dispersión de síli-
ce al catalizador, seguida de molienda a bolas a fondo y
posterior adición de los diversos elementos por evaporación
a partir de sus sales solubles daría lugar a un producto
aceptable, pero no es así. En algunos casos, la actividad
30 química es aceptable pero la resistencia a la atrición es

383778



1 baja. En otros casos, la resistencia a la atrición es
aceptable, pero la actividad química es baja. Todavía en
otros casos, además de una o de ambas deficiencias ante-
teriores, la superficie específica también es inaceptable.

5 Específicamente, debe observarse que no existe nin-
guna descripción útil relativa a la remanufactura de un ca-
talizador de fosfomolibdato de bismuto que ya ha sido uti-
lizado o consumido. La operación clave en el presente pro-
cedimiento es la pulverización intensiva del catalizador
10 consumido o utilizado hasta una gama de tamaños inferiores
a la micra y la sucesión correcta de adición de los consti-
tuyentes en la receta.

COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar
un catalizador de fosfomolibdato de bismuto conteniendo
hierro, que es manufacturado a partir de un catalizador
utilizado o consumido de fosfomolibdato de bismuto, siendo
el citado catalizador que contiene hierro especialmente
útil en la amoxidación de propileno e isobutileno a acri-
lonitrilo y metacrilonitrilo, teniendo dicho catalizador
20 unas características físicas y una actividad química su-
periores a las del catalizador exento de hierro.

25 Otro objeto de la presente invención es proporcio-
nar un procedimiento para la incorporación de un elemento
adicional a un catalizador consumido o utilizado de fosfomo-
libdato de bismuto.

REALIZACIÓN PREFERIDA DE LA INVENCIÓN

30 Inesperadamente se ha descubierto que la primera y
esencial operación es la íntima molienda a bolas del cata-
lizador utilizado con agua. La cantidad de agua no es críti

No. 383.778



1970

383778

1 ca; una cantidad preferida es la comprendida entre 1:5 y
5:1 partes en peso de catalizador a agua. Después se agre-
ga una solución de heptamolibdato amónico al catalizador
molido a bolas y se mezclan íntimamente. La cantidad de
5 heptamolibdato amónico utilizada depende de la cantidad
de molibdeno que ha de ser incorporada al catalizador re-
manufacturado y generalmente es inferior al peso del cata-
lizador consumido y más especialmente es alrededor de la
cuarta parte de dicho peso. En un tanque distinto se agre-
10 ga una pequeña cantidad de ácido fosfórico y se mezcla con
una dispersión acuosa de sílice. La función del ácido fos-
fórico es esencialmente acidular la dispersión de sílice
en agua. La cantidad utilizada es generalmente pequeña,
del orden de menos del 10 % del peso de la carga de catali-
15 zador consumido. A esta dispersión de sílice acidulada se
agrega la mezcla molida a bolas y se agita a fondo.

En una vasija distinta, se funde nitrato férrico y
se acidula con una pequeña cantidad de ácido nítrico. Una
forma preferida de nitrato férrico es la que contiene 9 mo-
20 les de agua de cristalización, a saber $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La can-
tidad de nitrato férrico utilizada está determinada por la
relación deseada de hierro a bismuto en el catalizador fi-
nal. En general, la cantidad de nitrato férrico será alre-
dedor de la mitad del peso de la carga de catalizador con-
25 sumido. La solución caliente se agrega a la sílice conteni-
da en el tanque. La mezcla se agita hasta que aparece un
cambio de color desde marrón de barro a verde grisáceo. La
mezcla se seca por atomización y se calcina en la forma
habitual, descrita en la patente estadounidense nº 2.904.530.

30 El procedimiento antes descrito da lugar a un catali

383778



1 zador muy activo y muy estable que por cada pasada da unas conversiones a acrilonitrilo superiores al 70 %.

5 La descripción anterior del catalizador remanufacturado está dirigida especialmente a un catalizador consumido, utilizado o agotado, pero no se limita necesariamente a este tipo de catalizador, ya que resultará evidente que también puede ser remanufacturado un catalizador recién preparado de fosfomolibdato de bismuto para incorporarle hierro siguiendo los procedimientos aquí señalados.

10 Al mismo tiempo, la resistencia a la atrición del catalizador es inferior al 5 %. La resistencia a la atrición se mide mediante ensayos normalizados de resistencia a la atrición, realizados de la siguiente forma:

15 Una pequeña cantidad de catalizador se introduce en un tubo vertical a través del cual se puede mantener un chorro de aire a velocidad constante. Inicialmente, el chorro de aire separa los finos que se escapan por el extremo superior abierto del tubo. Se proveen los medios necesarios para recoger las partículas que escapan del extremo superior abierto del tubo. El ensayo se inicia introduciendo el chorro de aire y la cantidad de finos recogida se pesa al final de un periodo de 5 horas y de nuevo al final de un periodo de 20 horas. Los finos de cabezas pesados al final del periodo de 5 horas constituyen los finos iniciales y los finos debidos a la atrición durante el periodo de 5 horas. La resistencia a la atrición, indicada como porcentaje de atrición, se calcula mediante la siguiente fórmula:

20

25

30

383778



1970

1 % de atrición = (100 x gramos de cabezas en el periodo de
5 a 20 horas)/(50 gramos de carga inicial
- gramos de cabezas en el periodo de 5 ho-
ras).

5 La Tabla I contiene una comparación de la resisten-
cia a la atrición y de la actividad medida como porcenta-
je de conversión a acrilonitrilo de los catalizadores re-
manufacturados preparados mediante diversas recetas, sien-
do idénticas las composiciones de los catalizadores termi-
10 nados en todos los casos.

El siguiente ejemplo describe la preparación del
catalizador remanufacturado de la presente invención.

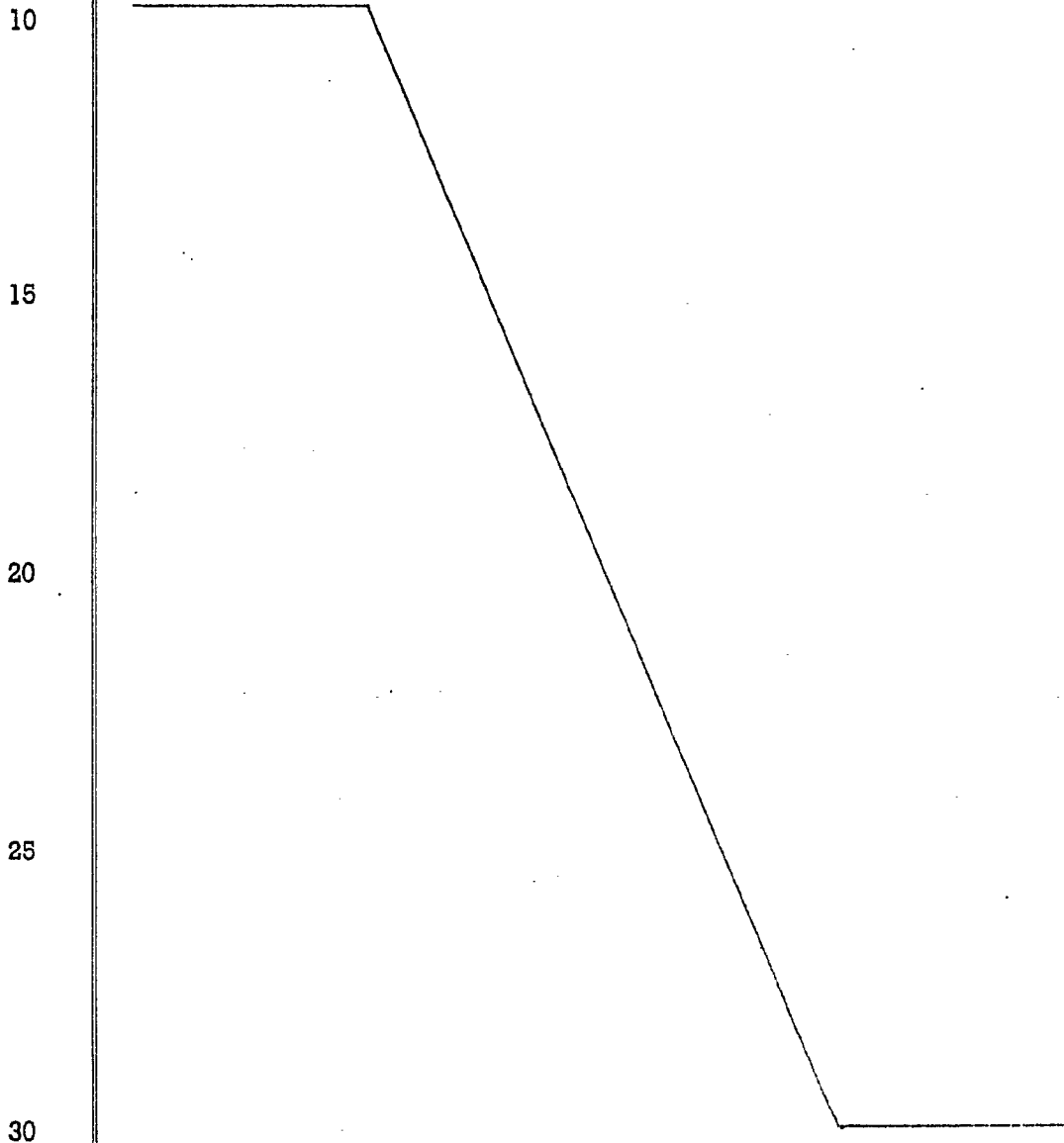
15 En un molino de bolas se introducen 48 libras
(21,77 kg) de catalizador consumido de fosfomolibdato de
bismuto. Se agregan 6 galones (22,7 litros) de agua y la
mezcla se muele a bolas durante 15 horas. Se para el moli-
no y a la mezcla molida se añade una solución de heptamo-
libdato amónico preparada con 12,9 libras (5,45 kg) de
heptamolibdato amónico disuelto en 9 libras (9,07 kg) de
20 agua. Se cierra el molino y se hace funcionar durante 5
minutos aproximadamente para dispersar el contenido uni-
formemente. En un tanque distinto se introducen 52 libras
(23,59 kg) de Ludox[®] (dispersión al 30 % de sílice en
agua, estabilizada con amoniaco). Sobre este material se
25 agregan 0,71 libras (322 g) de ácido fosfórico al 85 %. Se
agita la mezcla. Sobre esta mezcla se añade el contenido
del molino de bolas. En una vasija distinta se calientan a
unos 60°C, 22,2 libras (10,88 kg) de nitrato férrico
Fe(NO₃)₃·9H₂O con 1,5 libras (0,68 kg) de ácido nítrico al
30 70 %, con objeto de licuar la sal. El líquido se agrega al

383778

118 SEP



1 contenido del tanque y se agita durante $\frac{1}{2}$ hora aproxima-
damente, hasta que se produce un cambio de color desde ma-
rrón de lodo a verde grisáceo. La mezcla se seca por ato-
mización con una temperatura de entrada de unos 450°F
5 (232°C) y una temperatura de salida de 240°F (116°C). El
producto es microesférico. Se calcina a 1260°F (682°C) du-
rante 1 hora, después de lo cual se vuelve de un color ro-
jo oxidado.



383778

383778



TABLA I

EFFECTO DEL ORDEN DE ADICION SOBRE LA SUSPENSION A112

Orden de adición	Actividad	Resistencia de atrición	Superficie específica	Observaciones
1 Cat. A + agua Nitratos H ₃ PO ₄ HMA** Ludox HS 40	Buena	Insatisfactoria	Demasiado baja	Suspensión final con muchos terrones; difícil de secar por atomización
5 Cat. A + agua HMA Mezclar separadamente Ludox HS 40 y H ₃ PO ₄ Agregar la suspensión Nitratos	Excelente	Excelente	Excelente	Suspensión muy lisa y cremosa. Viscosidad estable de 8 aproximadamente **
10 Nitratos HMA H ₃ PO ₄ Cat. A + agua Ludox HS 40	Regular	Insatisfactoria	Baja	Mezcla con muchos terrones; precipitado grueso por adición de HMA. La viscosidad es inestable
15 Ludox HS 40 H ₃ PO ₄ HMA Cat. A + agua Nitratos	Regular	Buena	Insatisfactoria	Inicialmente no se forman terrones pero más tarde se forman pequeños terrones. La viscosidad de la mezcla final es demasiado baja
20 Ludox HS 40 H ₃ PO ₄ Cat. A + agua Nitratos HMA	Regular	Baja	Baja	Pequeños terrones. Viscosidad demasiado baja en la mezcla final
25 Cat. A + agua Ludox HS 40 H ₃ PO ₄ HMA Nitratos	Buena	Baja	Baja	El Ludox se agrega gradualmente a lo largo de un período de 20 minutos. La mezcla final muy viscosa (26,6) **

* Heptamolibdato amónico

**

Las lecturas de viscosidad se toman en un viscosímetro Brookfield, utilizando un huso del nº 3.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

383778

1

TABLA I

EFFECTO DEL ORDEN DE ADICION SOBRE LA SUS

	<u>Orden de adición</u>	<u>Actividad</u>	<u>Resistencia de atrición</u>	<u>Supespe</u>
5	Cat. A + agua Nitratos H ₃ PO ₄ HMA ^{**4} Ludox HS 40	Buena	Insatisfactoria	Dema
10	Cat. A + agua HMA Mezclar separadamente Ludox HS 40 y H ₃ PO ₄ Agregar la suspensión Nitratos	Excelente	Excelente	Exce
15	Nitratos HMA H ₃ PO ₄ Cat. A + agua Ludox HS 40	Regular	Insatisfactoria	Baja
20	Ludox HS 40 H ₃ PO ₄ HMA Cat. A + agua Nitratos	Regular	Buena	Insa
25	Ludox HS 40 H ₃ PO ₄ Cat. A + agua Nitratos HMA	Regular	Baja	Baja
30	Cat. A + agua Ludox HS 40 H ₃ PO ₄ HMA Nitratos	Buena	Baja	Baja

* Heptamolibdato amónico

** Las lecturas de viscosidad se toman en un viscosímetro Brookfield, 1

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá rec:

383778

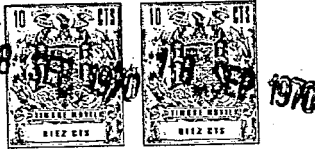


TABLA I

IN DE ADICION SOBRE LA SUSPENSION A112

<u>Resistencia de atrición</u>	<u>Superficie específica</u>	<u>Observaciones</u>
Insatisfactoria	Demasiado baja	Suspensión final con muchos terrones; difícil de secar por atomización
Excelente	Excelente	Suspensión muy lisa y cremosa. Viscosidad estable de 8 aproximadamente xx
Insatisfactoria	Baja	Mezcla con muchos terrones; precipitado grosero por adición de HMA. La viscosidad es inestable
Buena	Insatisfactoria	Inicialmente no se forman terrones pero más tarde se forman pequeños terrones. La viscosidad de la mezcla final es demasiado baja
Baja	Baja	Pequeños terrones. Viscosidad demasiado baja en la mezcla final
Baja	Baja	El Ludox se agrega gradualmente a lo largo de un periodo de 20 minutos. La mezcla final muy viscosa (26,6) xx

viscosímetro Brookfield, utilizando un huso del n° 3.

que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

38 3778 198 S



1
5
10
15
20
25
30

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la manufactura de un catalizador que contiene hierro a partir de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto, utilizado, consumido o agotado, sobre un soporte de catalizador, caracterizándose la mejora por realizar sucesivamente las siguientes operaciones: pulverizar dicho catalizador usado con agua suficiente para formar una pasta, agregar una cantidad previamente determinada de solución acuosa de heptamolibdato amónico a dicha pasta para formar una suspensión, agregar dicha suspensión a una dispersión de sílice en agua acidulada con una cantidad previamente determinada de ácido fosfórico, agregar una sal de hierro en solución ácida a dicha suspensión y dispersarla homogéneamente en ella para formar una mezcla uniforme, secar dicha mezcla para formar un producto microesférico y calcinar dicho producto microesférico a una temperatura inferior a la perjudicial para el catalizador conteniendo hierro resultante.

2. Mejoras según la Reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que el secado se realiza por atomización.

3. Mejoras según la Reivindicación 2, caracterizadas porque la resistencia a la atrición del producto es inferior a 5,

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE UN CATALIZADOR".

383778

Nº 8



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de Septiembre de 1.970

5

BERNARDO UNGRIA

P. P.

10

15

20

25

30