

Int. Cl.: B01J/C07C



2 1972

403075

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en Knapsack bei
Köln (Alemania); por : "PROCEDIMIENTO PARA
LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR EN FORMA
DE POLVO".

El invento concierne a un procedimiento para la pre-
paración de un catalizador en forma de polvo que consiste en
una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fós-
foro sobre ácido silícico en calidad de soporte, por modifica-
5 ción con hierro de un catalizador previamente formado de fos-
fomolibdato de bismuto/ácido silícico.

Tales catalizadores de fosfomolibdato de bismuto apli-
cados sobre ácido silícico y modificados con hierro son conoci-
dos de la memoria de patente alemana número 1.243.175 (= memoria
de patente de los Estados Unidos número 3.226.422) y se utilizan
10 predominantemente para la preparación de nitrilo de ácido acrí-
lico y de nitrilo de ácido metacrílico, pero también para la
preparación de nitrilo de ácido benzoico, por reacción de propi-

403075



leno o isobutileno o tolueno con amoníaco y oxígeno a temperatura elevada en fase gaseosa.

Un procedimiento nuevo de preparación para el catalizador citado se ha conocido a partir de la memoria de publicación alemana número 2.044.830, y parte de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico que se puede adquirir en el comercio y que está descrito por ejemplo en la memoria de patente alemana número 1.127.351 (= memoria de patente de los Estados Unidos número 2.904.580), el cual debe ser molido y desmenuzado hasta el margen de tamaños inferiores a la micra con agua en un molino de bolas. Después de esto se añade a la mezcla una solución de heptamolibdato de amonio y se vierte esta mezcla en una suspensión de ácido silícico en agua mezclada con ácido fosfórico. La mezcla resultante es mezclada con una solución concentrada de nitrato de hierro trivalente en ácido nítrico concentrado, es secada por pulverización y es sinterizada. Las ventajas de este modo de trabajo son explicadas en la citada memoria de publicación alemana. Allí, en la página 4, párrafo 3, de modo similar a como ya se indicó en la memoria de patente alemana número 1.243.175, se especifica que la capacidad de rendimiento de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico que contiene hierro se encuentra considerablemente por encima de la capacidad de un mismo catalizador pero exento de hierro. En las páginas 2 a 4 de la memoria de publicación alemana 2.044.830 se exponen además en toda su amplitud las grandes dificultades con que ha de luchar el técnico en la materia cuando quiera preparar un catalizador consistente en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo

403075

- 3 -



sobre ácido silícico en calidad de soporte que deba satisfacer todas las exigencias técnicas en cuanto a resistencia a la abrasión así como a elevados grados de transformación y elevados rendimientos en los procedimientos catalizados con su ayuda.

5 De la descripción del invento en la memoria de publicación citada se desprende además siempre de nuevo que se puede llegar en la práctica a catalizadores útiles sólo si se sigue el modo de trabajo allí explicado y reivindicado. A pesar de los prejuicios generales de los especialistas en la materia, que allí se citan, se ha
10 llegado sorprendentemente, de acuerdo con el invento, a elaborar un procedimiento especialmente sencillo y económico para la preparación de un catalizador en forma de polvo consistente en una mezcla de los óxidos de Fe, Bi, Mo y P sobre SiO_2 en calidad de soporte por modificación con hierro de un catalizador previamente
15 formado de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico, el cual procedimiento satisface todas las exigencias que se deben establecer para uno de tales catalizadores.

En particular, el procedimiento del invento está caracterizado porque se impregna de modo homogéneo un catalizador
20 de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, con la solución acuosa de una sal de hierro, preferiblemente nitrato de hierro trivalente, empleándose una cantidad volumétrica de solución tal que corresponda aproximadamente a 1 hasta 2,5 veces el volumen de poros previamente
25 determinado del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico; porque se seca lentamente el catalizador que contiene hierro húmedo, a aproximadamente 120 hasta 250°C con simultánea descomposición de la sal de hierro para formar óxido de hierro;

403075



y porque se sinteriza el catalizador secado a aproximadamente 600 hasta 700°C.

Además de ello, el procedimiento puede estar caracterizado a elección por el hecho de que

- 5 a) por cada 1 kilogramo de catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se emplean 100 hasta 600 ml, preferiblemente 300 hasta 450 ml de la solución acuosa de sal de hierro;
- b) se emplean soluciones acuosas de sal de hierro de 0,1 hasta 10 4 moles, preferiblemente de 0,25 hasta 2,5 moles;
- c) la impregnación homogénea del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se efectúa incorporando por amasado la solución acuosa de nitrato de hierro trivalente;
- d) se satura el catalizador que contiene hierro húmedo, antes 15 del secado y de la sinterización, en una zona de reacción cerrada, con amoníaco gaseoso, metilamina, dimetilamina, trimetilamina o etilamina;
- e) se sinteriza el catalizador, que contiene hierro secado, a 20 aproximadamente 600 hasta 700°C hasta tanto que se alcance la deseada superficie según BET entre 4 y 20 m²/g;
- f) se emplea un catalizador usado o gastado de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico;
- g) el catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico 25 en forma de polvo, previamente formado, tiene un tamaño medio de partículas de 0,04 hasta 0,1 mm;
- h) se emplea un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, con una superficie según BET entre 6 y 60 m²/g;

403075



- i) se emplea un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, que ha sido llevado por sinterización a aproximadamente 600 hasta 700°C hasta una superficie según BET homogénea entre 10 y 30 m²/g;
- 5 j) el catalizador en forma de polvo preparado, consistente en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo sobre ácido silícico en calidad de soporte, tiene un tamaño medio de partículas de 0,04 hasta 0,1 mm.

Para la preparación de un catalizador activo del tipo
10 po citado es de gran importancia que los componentes activos del catalizador, Bi, Mo, Fe y P, estén repartidos en la masa del catalizador del modo más homogéneo que sea posible. Investigaciones con la microsonda indican que en el catalizador comercial de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico ya se presenta una muy buena distribución de los componentes activos Bi,
15 Mo y P. El procedimiento de preparación de acuerdo con el invento hace posible, de modo sorprendente, que a partir de las soluciones de nitrato de hierro trivalente, el nitrato de hierro trivalente o, después de la descomposición de éste, el óxido
20 de hierro no sea adsorbido selectivamente sobre la superficie del catalizador de fosfomolibdato de bismuto previamente formado, sino que éste último se impregne a fondo de modo homogéneo con solución de nitrato de hierro trivalente o que, después de la descomposición del nitrato, esté totalmente impregnado con
25 óxido de hierro. Asimismo es importante que también durante el proceso de impregnación y el subsiguiente secado se conserve la distribución homogénea existente de los componentes activos en el catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico

403075



previamente formado, de modo especial en sus superficies interiores. Se debe evitar que las superficies activas del catalizador sean cubiertas de modo heterogéneo durante el proceso de secado por una deposición irregular de nitrato de hierro trivalente y/o por una extracción por disolución primaria y una deposición subsiguiente de componentes del catalizador, predominantemente del molibdeno. En efecto, caso de que por uno de los caminos citados se provocase sobre las superficies interiores del catalizador - incluso en capas relativamente delgadas - una distribución heterogénea de los componentes activos, se empeora la calidad del catalizador obtenido.

Siguiendo con exactitud la prescripción de preparación de acuerdo con el invento se logra una distribución homogénea de los componentes activos. En la práctica, se determina convenientemente en primer lugar la capacidad de absorción de líquido del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico con ayuda de una pequeña muestra con agua. Caso de que el catalizador que ha de ser modificado con hierro ya contenga agua, debe ser secado de modo previo. En una determinada cantidad del catalizador de partida seco se incorpora por amasado una cantidad de agua tal que el producto aparezca uniformemente humedecido y ligeramente pegajoso, pero no aparezca húmedo superficialmente. De acuerdo con la experiencia, para humedecer 1 kg de catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se necesitan 100 hasta 600 gramos, la mayor parte de las veces 300 hasta 450 gramos de agua, es decir para impregnar 1 kg de catalizador de partida se necesita una cantidad de líquido de 100 hasta 600 ml de solución de sal de hierro, lo cual corresponde aproxima-

403075



damente a una cantidad de 1 hasta 2,5 veces el volumen de poros que se puede determinar de manera de por sí conocida. La impregnación con la solución de sal de hierro se puede llevar a cabo manualmente a pequeña escala y en máquinas amasadoras a gran

5 escala. Para la realización de esta medida la técnica ofrece una gran cantidad de aparatos apropiados con cualesquiera dimensiones deseadas. Algunos tipos son susceptibles de ser calentados y pueden ser hechos funcionar bajo vacío. Tales aparatos pueden ser utilizados con éxito tanto para la impregnación como

10 también para el subsiguiente secado del catalizador. No obstante, el catalizador todavía húmedo procedente de la impregnación puede ser secado también en un horno tubular rotatorio. También se pueden aplicar otros métodos de secado usuales y de por sí conocidos, siempre que con ellos no aparezcan heterogeneidades

15 de la superficie del catalizador. Esto significa que el secado debe efectuarse de manera relativamente lenta y de ningún modo se puede efectuar como un secado por pulverización. En general, el agua contenida en el catalizador es evaporada lentamente en primer lugar a temperaturas alrededor de 120°C y eventualmente

20 haciendo pasar aire por encima de aquél. Luego, a temperaturas crecientes y eventualmente bajo presión reducida, se efectúa la descomposición gradual del nitrato de hierro trivalente para formar óxido de hierro trivalente (Fe_2O_3). En este proceso la temperatura final debe encontrarse entre 200 y 250°C.

25 Las composiciones cuantitativas, tanto del catalizador empleado de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico como también del catalizador modificado con hierro preparado, se pueden hacer variar enteramente a deseo o de modo correspondiente

403075

- 8 -



a las particularidades de la posterior utilización del catalizador terminado. Por ejemplo se puede partir de catalizadores que contienen los componentes activos en la proporción atómica de $\text{Bi}_{1-15}\text{Mo}_{15}\text{P}_{0,03-3}$ y, mediante la adición de acuerdo con el invento de soluciones acuosas de sal de hierro con una concentración cualquiera, preparar catalizadores que consisten en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo sobre ácido silícico como soporte, y que contienen los componentes activos en una proporción atómica de por ejemplo $\text{Fe}_{0,5-15}\text{Bi}_{1-15}\text{Mo}_{15}\text{P}_{0,03-3}$. Tanto los catalizadores empleados como los catalizadores preparados de acuerdo con el invento pueden contener por ejemplo 30 hasta 95% en peso, preferiblemente 50 hasta 80% en peso, de ácido silícico en calidad de soporte. Así, por ejemplo, es posible de acuerdo con el invento preparar un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en una proporción atómica de $\text{Bi}_{10}\text{Mo}_{15}\text{P}_{1,2}$ por impregnación con soluciones acuosas de sal de hierro con diferentes concentraciones para formar catalizadores muy activos con proporciones atómicas de por ejemplo $\text{Bi}_{10}\text{Mo}_{15}\text{Fe}_1$; 2,5; 5; $10\text{P}_{1,2}$ debiéndose ajustar, de acuerdo con la solicitud de patente alemana P 21 04 223,9, el catalizador con el contenido de hierro más elevado a una superficie según BET más pequeña y el catalizador con el contenido de hierro más reducido a una superficie según BET más elevada. Las superficies según BET pretendidas varían en este caso preferiblemente dentro de un margen de aproximadamente 4 y 20 m^2/g . Bajo condiciones de sinterización constantes se debe sinterizar durante un tiempo tanto más largo cuanto menor deba ser el valor según BET de la superficie del catalizador. En el presente caso, hay que tener



403075

en cuenta que, independientemente de la cantidad de hierro a aplicar, es decir independientemente de la concentración de la solución acuosa de sal de hierro, debe ser constante la cantidad volumétrica de la solución acuosa de sal de hierro necesaria para la impregnación de un determinado catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico. La cantidad exacta de líquido debe ser determinada siempre de nuevo dependiendo del material de partida, tal como ya se ha citado arriba. La utilización de cantidades de líquido demasiado grandes o demasiado pequeñas en la impregnación del catalizador de partida conduciría a una distribución heterogénea de los componentes activos en el catalizador preparado, y por consiguiente conduciría a catalizadores de menor calidad.

Tal como ya se ha indicado en la memoria de publicación alemana número 2.044.830, también en el procedimiento del presente invento se pueden emplear ventajosamente como material de partida catalizadores de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico tanto usados o gastados como también de nueva aportación, es decir adquiridos en el comercio o recientemente preparados.

Los catalizadores preparados de acuerdo con el invento son apropiados en general para la realización de reacciones de amoxidación, especialmente para la síntesis de nitrilo de ácido acrílico, partiendo de propileno, amoníaco y oxígeno, y poseen, en comparación con los catalizadores hasta ahora conocidos, la ventaja de que mejoran considerablemente el grado de transformación del propileno, del amoníaco y del oxígeno.

Se obtienen catalizadores con una calidad especialmente buena y uniforme, si el material de fosfomolibdato de

403075



bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, antes de efectuar la impregnación con una sal de hierro, es sintetizado a temperaturas entre 600 y 700°C hasta tanto que toda la masa del catalizador alcance una superficie según BET uniforme entre 10 y 30 m²/g.

De acuerdo con el invento, se puede amasar o mezclar con agitación el catalizador, que contiene hierro húmedo, preferiblemente a la temperatura ambiente en presencia de amoníaco gaseoso en un recipiente cerrado, iniciándose una hidrólisis de la sal de hierro con coloración de pardo. En lugar de amoníaco se pueden emplear también otras bases volátiles a la temperatura ambiente. La hidrólisis de la sal de hierro mediante amoníaco gaseoso se lleva a cabo en la práctica en la misma máquina amasadora en la cual previamente ha tenido lugar la impregnación homogénea, y por lo tanto no exige ningún gasto técnico especial.

Ejemplo 1.

a) Determinación de la absorción de líquido.

1 kg de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico seco, recientemente preparado, con la composición de 24,5% en peso de Bi₂O₃, 21,3% en peso de MoO₃, 0,9% en peso de P₂O₅ y 52,7% en peso de SiO₂ con una superficie según BET de 58 m²/g y un tamaño medio de granos de 0,04 a 0,08 mm, que contenía los elementos activos Mo : Bi : P en la proporción atómica de 15 : 10 : 1,2, fue llevado al grado de humedad óptimo mediante incorporación de agua por amasado. Para ello por cada 1 kg de catalizador (masa seca) se necesitaron 400 g (ml) de agua, es decir para la impregnación del catalizador se necesitaron, por cada 1 kg de éste, en cada caso 400 ml de solución de nitrato de hierro trivalente de concentración variable.

403075



b) Preparación de un catalizador con un contenido de los componentes activos Mo : Bi : Fe : P en la proporción atómica de 15:10:10:1,2.

En 1 kg del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/
5 ácido silícico con la composición citada en a) se incorporó por
amasado una solución de 404 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en 238 g de
agua (400 ml de solución 2,5 molar de nitrato de hierro triva-
lente). Después de una duración del amasado de algunos minutos
se logró una amplia homogeneidad de la masa de catalizador im-
10 pregnada. El catalizador húmedo fue secado primero a 120 hasta
150°C en una estufa de secado haciendo pasar a su través aire.
A continuación, el catalizador fue calentado a 200°C hasta que
la masa total no contenía ya nada de humedad y el nitrato de
hierro trivalente se había descompuesto para formar óxido de
15 hierro. Ya que el proceso de secado depende del espesor de ca-
pa de la masa de catalizador, del aire hecho pasar a través, de
la superficie, etc., es decir de equipos y dispositivos de apa-
ratos, en el presente caso la duración de secado no puede ser
considerada como aspecto característico del procedimiento de
20 preparación. El catalizador secado fue sinterizado a continua-
ción a temperaturas entre 650 y 700°C hasta que la superficie
según BET había disminuído a $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Después de la sinteriza-
ción, el catalizador tenía un color amarillo limón. El tamaño
medio de partículas de los granos de catalizador se encontraba
25 inalterado entre 0,04 y 0,08 mm.

En una investigación del catalizador así preparado con la microsonda no se pudo comprobar ninguna heterogeneidad en la distribución de los elementos, especialmente del hierro.

403075

- 12 -



Ejemplo 2.

Catalizador con una proporción atómica de Mo : Bi : Fe : P =
15 : 10 : 5 : 1,2.

5 1 kg del mismo material de partida que en el Ejemplo 1
fue amasado con una solución de 202 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en
319 g de agua (400 ml de solución 1,25 molar de nitrato de hie-
rro trivalente) para formar una masa homogénea. El catalizador
impregnado fue secado igual que en el Ejemplo 1 y fue sinteri-
zado a temperaturas entre 650 y 700°C hasta que la superficie
10 según BET hubo disminuído a 10 hasta 12 m^2/g . El tamaño medio
de granos del catalizador terminado se encontraba inalterado
entre 0,04 y 0,08 mm.

Ejemplo 3.

15 Catalizador con una proporción atómica de Mo : Bi : Fe : P =
15 : 10 : 2,5 : 1,2.

1 kg del mismo material de partida que en los Ejemplos
1 y 2 fue amasado con una solución de 101 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
en 359,5 g de agua (400 ml de solución 0,625 molar de nitrato
de hierro trivalente) para formar una masa homogénea. El cata-
lizador impregnado, que contenía agua, fue secado igual que en
20 los precedentes Ejemplos y a continuación fue sinterizado a tem-
peraturas entre 650 y 700°C hasta que la superficie según BET
hubo alcanzado un valor de 12 a 14 m^2/g .

Ejemplo 4.

25 Catalizador con una proporción atómica de Mo : Bi : Fe : P =
15 : 10 : 1 : 1,2.

1 kg del mismo material de partida que en los prece-
dentes Ejemplos fue amasado con una solución de 40,4 g de

403075



5 Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O en 383,8 g de agua (400 ml de solución 0,25 molar de nitrato de hierro trivalente) para formar una masa homogénea. El catalizador obtenido fue secado igual que en los restantes Ejemplos y fue sinterizado a 650 hasta 700°C hasta que la superficie según BET hubo alcanzado un valor de 14 a 16 m²/g.

Ejemplo 5.

Preparación de un catalizador con una proporción atómica de Mo : Bi : Fe : P = 15 : 5 : 1,2 en un aparato técnico.

10 En calidad de material de partida se utilizó un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico con una composición y un tamaño de granos que correspondían a los del Ejemplo 1a), pero con una superficie según BET de 52 m²/g. Su capacidad de absorción de agua era como máximo de 400 ml/kg. 50 kg de este material de partida fueron cargados en una máquina amasadora habitual en la técnica y fueron amasados con una solución
15 de 10,8 kg de Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O en 15,6 kg de agua (20 litros de solución) en el espacio de 20 minutos para formar una masa homogénea. La masa de catalizador impregnada fue secada en un horno tubular rotatorio de 5 m de longitud con una temperatura de entrada de 120°C y una temperatura de salida de 200°C. La sinterización del catalizador se llevó a cabo también en un horno tubular rotatorio a temperaturas entre 620 y 700°C. La duración de la sinterización se ajustó de tal modo que el catalizador obtenido tenía finalmente una superficie según BET de 12 m²/g. Por
20 medio de una investigación con la microsonda no se pudo comprobar en la masa del catalizador una distribución heterogénea de los componentes activos, especialmente del hierro.

25 Ejemplos del ennoblecimiento de catalizadores de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico gastados:

403075

- 14 -



Ejemplo 6.

Como material de partida se utilizó un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico inactivado con una composición y un tamaño de granos que correspondían a los del Ejemplo 1a), con una superficie según BET de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y una capacidad de absorción de agua de 380 ml/kg . 1 kg de este catalizador fue
5
amasado con una solución de 202 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ y 299 g de agua (380 ml de solución 1,32 molar de nitrato de hierro trivalente) para formar una masa homogénea, fue secado igual que en
10
el Ejemplo 2 y fue sinterizado a 650 hasta 700°C hasta establecer una superficie según BET de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. En el catalizador terminado los elementos Mo : Bi : Fe : P se encontraban en la proporción atómica de 15 : 10 : 5 : 1,2. La distribución también era muy homogénea.

15 Ejemplo 7.

50 kg del material de partida arriba citado, (Ejemplo 6) fueron cargados igual que en el Ejemplo 5 en una máquina amasadora, fueron amasados con una solución de 10,8 kg de
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ en 14,6 kg de agua (19 litros de solución) en
20
el espacio de 20 minutos para formar una masa homogénea y fueron secados y sinterizados del modo descrito en el Ejemplo 5. El catalizador obtenido en el caso presente tenía una superficie según BET de $12,4 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribución de los componentes activos tenía la misma homogeneidad que en todos los otros catalizadores preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 a 6. En el catalizador terminado los elementos Mo : Bi : Fe : P se encontraban
25
en la proporción atómica de 15 : 10 : 5 : 1,2.

De acuerdo con los Ejemplos 1 a 7 se obtienen de manera

403075



muy sencilla, partiendo de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico de reciente preparación o inactivado, mediante mezclado con diferentes cantidades de hierro, catalizadores de lecho fluidificado que, a causa de las temperaturas de sinterización más elevadas que para el catalizador de fosfomolibdato de bismuto de acuerdo con la memoria de patente alemana número 1.127.351 son usualmente al menos igual de resistentes mecánicamente a la abrasión que el material de partida utilizado. Por el modo de trabajo de acuerdo con el invento se pueden preparar catalizadores que contienen los elementos Mo : Bi : Fe : P no sólo en diferentes proporciones, sino también en una distribución muy buena. El hecho de que el modo de preparación propuesto influye de modo especialmente favorable sobre las propiedades catalíticas lo muestran los siguientes Ejemplos 8 a 14.

Ejemplos 8 a 14.

En cada caso 1000 cm³ del catalizador preparado de acuerdo con los Ejemplos 1 a 7 con un tamaño medio de partículas de 0,04 a 0,08 mm fueron empleados en un reactor de lecho fluidificado de 150 cm de altura y 5 cm de diámetro. Los reactivos propileno, amoníaco y aire fueron introducidos en el reactor en la proporción volumétrica de 1 : 1,25 : 9,5-10 con una velocidad de circulación de 10 cm/segundo. La temperatura era de 470 a 485°C, la presión era de 1,15 atmósferas absolutas, y el tiempo de permanencia, referido al espacio de reacción, era de 15 segundos y, referido al volumen del catalizador, era de 5 segundos. La conducción de la reacción y el tratamiento del producto de reacción se efectuaron de manera conocida, por ejem-



23 MAY 1972

403075

plo tal como se describe en los Ejemplos de la memoria de patente alemana número 1.243.175. Los resultados logrados de este modo están recopilados en la siguiente tabla.

TABLA

Ejemplo	Catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo	Superficie según BET (m ² /g)	Grado de transformación de propileno (%)	Grado de transformación de NH ₃ (%)	Rendimiento de acrilonitrilo en %, referido a propileno reaccionado	
8	1	7,3	91,0	94,2	75,2	68,5
9	2	12	92,5	91,8	81	75
10	3	13	91,5	92,0	82,1	75,2
11	4	15,8	91,1	93,7	80,9	73,7
12	5	12	92,5	91,4	82,5	76,3
13	6	10	91,5	92,5	82,2	75,2
14	7	12,4	92,5	91,5	82,6	76,5

Ejemplo 15.

5 a) Tratamiento previo

5 kg de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto /ácido silícico con la composición de 25,3% en peso de Bi₂O₃, 21,6 % en peso de MoO₃, 0,9% en peso de P₂O₅ y 52,5% en peso de SiO₂, con una superficie según BET de 52 m²/g y un tamaño medio de granos de 0,04 hasta 0,08 mm, que contiene los elementos activos Mo : Bi : P en la proporción atómica de 15:10:1,2, es sinterizado en un horno de mufla durante 1 hora a 680°C, con

403075



lo que la superficie según BET disminuye a $17 \text{ m}^2/\text{g}$.

b) La capacidad de absorción de líquido de este catalizador es de 400 ml/kg.

c) Preparación de un catalizador con un contenido de los componentes activos Mo : Bi : Fe : P en la proporción atómica de 15 : 10 : 5 : 1,2.

5 kg de este material de partida son cargados en una máquina amasadora habitual en la técnica y son amasados con una solución de 1.080 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en 1,56 kgde agua (2 litros de solución 1,34 molar de nitrato de hierro trivalente), en el espacio de 20 minutos para formar una masa homogénea. A continuación, en la máquina amasadora estancia a los gases se introduce, mientras se prosigue el amasado, a partir de una botella de acero, amoníaco gaseoso hasta la saturación de la masa húmeda de catalizador. La hidrólisis que se establece del nitrato de hierro trivalente se puede reconocer en el hecho de que el catalizador de color amarillo claro se colorea gradualmente de pardo rojo. Después de aproximadamente 20 minutos, el amoníaco en exceso es desplazado por nitrógeno y el catalizador es secado a 120 hasta 200°C y es sinterizado de modo y manera conocidos a temperaturas entre 620 y 700°C. La duración de la sinterización se hubo de ajustar de tal modo que el catalizador obtenido tuviese una superficie según BET de $10,1 \text{ m}^2/\text{g}$. El tamaño medio de partículas de los granos del catalizador se encuentra inalterado entre 0,04 y 0,08 mm.

Ejemplo 16.

a) 5 kg de una mezcla de cinco diferentes catalizadores gastados (inactivados) de fosfomolibdato de bismuto/ácido

403075



silícico con diferentes superficies según BET, una composición en promedio de 25% en peso de Bi_2O_3 , 21,2% en peso de MoO_3 , 0,9% en peso de P_2O_5 y 52,9% en peso de SiO_2 (proporción atómica Mo : Bi : P = 15 : 10 : 1,2) y un tamaño medio de granos de 0,04 a 0,08 mm, son sinterizados en un horno tubular rotatorio durante 1 hora a 680°C, obteniéndose un material de partida con una superficie según BET uniforme de 14 m²/g.

b) La capacidad de absorción de líquido de este catalizador es de 380 ml/kg.

c) 5 kg del material de partida previamente tratado son amasados con una solución de 1.010 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en 1.495 g de agua (1,9 litros de solución 1,32 molar de nitrato de hierro trivalente) y son tratados, igual que en el Ejemplo 15, con amoníaco gaseoso, a continuación son secados a temperaturas entre 120 y 250°C y son sinterizados a 650 hasta 700°C en el horno tubular rotatorio hasta el establecimiento de una superficie según BET de 9,2 m²/g. En el catalizador terminado, los elementos Mo : Bi : Fe : P están presentes en la proporción atómica de 15 : 10 : 5 : 1,2.

Ejemplo 17.

a) 5 kg del mismo catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico que en el Ejemplo 15 son secados con el fin de determinar la capacidad de absorción de líquido, pero no son sinterizados, de modo que se conserva la superficie según BET del catalizador de 52 m²/g.

b) La capacidad de absorción de líquido de este catalizador es de 400 ml/kg.

c) 5 kg de este material de partida son impregnados

403075



5 con la misma cantidad de solución de nitrato de hierro triva-
lente igual que en el Ejemplo 15 y son tratados análogamente
con amoníaco gaseoso, pero con la misma duración de sinteriza-
ción se obtiene un catalizador con una superficie según BET de
10,6 m²/g.

El hecho de que el modo de preparación propuesto in-
fluye de modo especialmente favorable sobre las propiedades ca-
talíticas, lo muestran los siguientes Ejemplos 18 a 20:

Ejemplos 18 a 20:

10 En cada caso 1000 cm³ del catalizador preparado de
acuerdo con los Ejemplos 15 a 17, con un tamaño medio de partí-
culas de 0,04 hasta 0,08 mm, son empleados en un reactor de le-
cho fluidificado de 150 cm de altura y 5 cm de diámetro. Los
reactivos propileno, amoníaco y aire son introducidos en el reac-
15 tor en la proporción volumétrica de 1 : 1,25 ; 9,5 hasta 10 con
una velocidad de circulación de 10 cm/segundo. La temperatura
es de 470 hasta 485°C, la presión es de 1,15 atmósferas absolu-
tas y el tiempo de permanencia, referido al espacio de reacción ,
es de 15 segundos, y referido al volumen del catalizador, es de
20 5 segundos. La conducción de la reacción y el tratamiento del
producto de reacción se efectúan de manera conocida, por ejem-
plo tal como se describe en los Ejemplos de la memoria de paten-
te alemana número 1.243.175. Los resultados aquí logrados están
recopilados en la siguiente tabla.



403075

TABLA

Ejemplo		18	19	20
Catalizador según el ejemplo		15	16	17
Superficie según BET	(m ² /g)	10,1	9,2	10,6
Grado de transformación de propileno	(%)	93,5	92,5	92,0
Grado de transformación de NH ₃	(%)	95,5	96,1	95,3
Grado de transformación de O ₂	(%)	100	100	100
Rendimiento de nitrilo de ácido acrílico en %, referido al propileno reaccionado		81,5	82,6	81,5

---- N O T A ----

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para la preparación de un catalizador en forma de polvo, consistente en una mezcla de óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo sobre ácido silícico en calidad de soporte,
5 por modificación con hierro de un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico previamente formado, caracterizado por que se impregna de modo homogéneo un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente
10 formado, con la solución acuosa de una sal de hierro, preferiblemente nitrato de hierro trivalente, empleándose una cantidad volumétrica de solución tal que corresponda a aproximadamente 1 hasta 2,5 veces el volumen de poros previamente determinado del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico;
15 porque se seca lentamente el catalizador que contiene hierro

A handwritten signature in dark ink, consisting of several fluid, connected strokes. The signature is located at the bottom left of the page, below the main text.



403075

húmedo, a aproximadamente 120 hasta 250°C con simultánea descomposición de la sal de hierro para formar óxido de hierro; y porque se sinteriza el catalizador secado a aproximadamente 600 hasta 700°C.

- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por cada 1 kg de catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se emplean 100 hasta 600 ml, preferiblemente 300 hasta 450 ml, de la solución acuosa de sal de hierro.
- 10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se emplean soluciones acuosas de sal de hierro de 0,1 hasta 4 molares, preferiblemente de 0,25 hasta 2,5 molares.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la impregnación homogénea del catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico se efectúa incorporando por amasado la solución acuosa de nitrato de hierro trivalente.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se satura el catalizador que contiene hierro húmedo, antes de efectuar el secado y la sinterización, en una zona de reacción cerrada, con amoníaco gaseoso, metilamina, dimetilamina, trimetilamina o etilamina.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador que contiene hierro secado, se sinteriza a aproximadamente 600 hasta 700°C hasta tanto que se alcanza la deseada superficie según BET entre 4 y 20 m²/g.



403075

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se emplea un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico usado o gastado.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, tiene un tamaño medio de partículas de 0,04 a 0,1 mm.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se emplea un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, con una superficie según BET entre 6 y 60 m²/g.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se emplea un catalizador de fosfomolibdato de bismuto/ácido silícico en forma de polvo, previamente formado, que ha sido llevado por sinterización a aproximadamente 600 hasta 700°C hasta una superficie según BET uniforme entre 10 y 30 m²/g.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el catalizador en forma de polvo preparado, consistente en una mezcla de los óxidos de hierro, bismuto, molibdeno y fósforo sobre ácido silícico en calidad de soporte tiene un tamaño medio de partículas de 0,04 a 1 mm.
12. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR EN FORMA DE POLVO:

403075



Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 MAY. 1972

GARCÉS FERNÁNDEZ CANDELA