



415208

Int. Cl.: C07C, B01J

F.C. 10 - XI - 75

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de registro de una Patente de Invención por veinte años, en España, por "PROCEDIMIENTO PARA LA AMOXIDACION CATALITICA DE PROPILENO O ISOBUTILENO", a favor de la entidad "UBE INDUSTRIES, LTD." de nacionalidad japonesa, residente en Yamaguchi-Ken -- (Japón), con domicilio en 12-32, Nishihonmachi 1-chome, Ube-shi.

- - -

5. La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la amoxidación catalítica de propileno o isobutileno a acrilonitrilo o metacrilonitrilo, respectivamente, en el que propileno o isobutileno, amoníaco y oxígeno se ponen en contacto, en una fase de vapor, con un catalizador.

10. Hasta ahora se han propuesto diversos catalizadores para ser usados en una amoxidación catalítica, en fase de vapor, de olefinas, para producir los correspondientes nitrilos no saturados con vistas a mejorar la

**POOR
QUALITY**

- 415208



- selectividad para un nitrilo no saturado deseado, sin -
reducir la conversión de la alimentación de olefina. Los
catalizadores de amoxidación conocidos incluyen, en general
una combinación de óxidos de dos o más metales, por ejem-
5. plo, un sistema de óxido Mo-Bi(P)- descrito en la publica-
ción de patente japonesa 5870/1.961, un sistema Sn-Sb des-
crito en la publicación de patente japonesa 13966/1.962,
un sistema U-Sb descrito en la publicación de patente ja-
ponesa 24367/1.965 y un sistema Fe-Sb descrito en la pu-
10. blicación de patente japonesa 19111/1.963.

- Por lo general, sin embargo, ha sido difícil -
obtener tanto una alta selectividad para el nitrilo no -
saturado deseado como una alta conversión de olefina, es
decir, que ha habido necesidad de controlar la conversión,
15. con el fin de obtener una alta selectividad. Con estos -
catalizadores conocidos, la producción de nitrilo no satu-
rado es, como máximo, de aproximadamente el 70 por ciento.
En general, como se requieren un largo tiempo de contacto
y una alta temperatura, por ejemplo, de aproximadamente -
20. 450° C o más, la producción de nitrilo no saturado por -
peso de catalizador es inevitablemente reducido y la vida
del catalizador se acorta.

- El principal objeto de la presente invención es
proporcionar un procedimiento de amoxidación catalítica -
25. perfeccionado que haga posible la fabricación de acriloni-
trilo o metacrilonitrilo a una temperatura de reacción re-
lativamente baja, en un tiempo de contacto relativamente
corto y con altas conversión y selectividad.

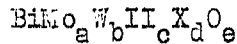
- Otros objetos y ventajas de la invención se ha-
30. rán evidentes a través de la descripción que de ella se -



hace a continuación y se incluye distintos ejemplos prácticos.

De conformidad con la invención, se utiliza para la amoxidación de propileno o isobutileno a acrilonitrilo

- 5. o metacrilonitrilo, respectivamente, un catalizador que tiene una composición correspondiente a la fórmula empírica



- 10. en la que II es, por lo menos, un metal seleccionado de los Grupos II de la Tabla Periódica, X es por lo menos un metal seleccionado del grupo consistente en aluminio, titanio, zirconio, niobio, tántalo, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel, y a, b, c, y d son, cada una un número que expresa una relación atómica del metal respectivo a bismuto y que queda dentro de los siguientes órdenes: a = 0,3 a 10, b = 0,05 a 3,0, c = 0 a 6,0, d = 0 a 5,0 y c + d = 0,005 a 11,0, y e es un número que satisface la valencia media de los metales.

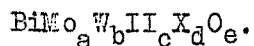
- 15.
- 20. Además, el procedimiento para la fabricación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo a partir de propileno o isobutileno comprende la puesta en contacto, en la fase de vapor y a una temperatura elevada, de una mezcla de propileno o isobutileno, amoníaco y oxígeno con un catalizador que tenga la composición particular que anteriormente se define.

- 25.
- 30. En comparación con el uso de un catalizador convencional de amoxidación, el catalizador anteriormente definido a una temperatura de reacción más baja, tal como de 400° C aproximadamente, y durante un tiempo de contacto más corto, produce un rendimiento inesperadamente bueno del 80 por ciento o más, considerando las mencionadas



condiciones del procedimiento.

El catalizador según la invención tiene la composición correspondiente a la fórmula empírica



5. En esta fórmula empírica, "II" significa por lo menos un metal seleccionado del Grupo II de la Tabla Periódica. El metal II incluye preferentemente calcio, bario, zinc, cadmio, estroncio, magnesio y mercurio. De estos, - el calcio, el bario y el zinc son los más preferibles. -
10. "X" significa por lo menos un metal seleccionado entre - aluminio, titanio, zirconio, niobio, tántalo, vanadio, - cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel.

15. Las relaciones atómicas de los diversos metales a bismuto, que se indican con a, b, c y d en la fórmula empírica, son los siguientes:

$$a = 0,3 - 10, \text{ preferentemente } 0,5 - 3,0$$

$$b = 0,05 - 3,0, \text{ preferentemente } 0,5 - 1,5$$

$$c = 0 - 6,0, \text{ preferentemente } 0 - 5,0$$

$$d = 0 - 5,0, \text{ preferentemente } 0,1 - 4,0$$

20. $c + d = 0,005$ a $11,0$, preferentemente $0,1 - 9,0$
e es un número tomado para satisfacer la valencia media de los metales empleados, y en general queda dentro del orden de $3,2$ a $61,5$.

25. En el caso de que el catalizador contenga cromo en una cantidad tal que la relación atómica de cromo a bismuto esté dentro del orden de $0,1$ a $3,0$, el catalizador presenta una estabilidad dimensional y unas propiedades mecánicas excelentes si se lo compara con un catalizador que no contenga cromo y, en especial, con un catalizador convencional.
- 30,

Estos ingredientes metálicos pueden estar pre-

415208



sentas en la composición del catalizador como mezcla de los óxidos de metal I en estado ligado.

A continuación se ilustran los procedimientos típicos para la fabricación de algunos de los catalizadores.

5.

Catalizador Bi-Mo-W-II-O

Se disuelve una cantidad determinada de paratungstato de amonio en agua caliente. Se disuelve una cantidad determinada de nitrato de calcio en la solución acuosa.

10.

Sucesivamente se añaden a la mencionada solución, gota a gota y al mismo tiempo, una solución de una cantidad determinada de nitrato de bismuto en ácido nítrico y una solución de una cantidad determinada de molibdato de amonio - en amoniaco acuoso, agitándose la solución y formando de

15.

este modo un precipitado. Después de dejar pasar la noche el precipitado es lavado por decantación repetida, filtrado, secado y, finalmente calcinado. El producto calcinado se pulveriza, dándosele la forma de pastillas o partículas de la forma y tamaño deseados. De igual forma se

20.

pueden preparar catalizadores que contengan bario, zinc u otros metales del Grupo II de la Tabla Periódica en sustitución del calcio.

Catalizador Bi-Mo-W-II-X-O (1)

25.

Se disuelve una cantidad determinada de paratungstato de amonio en agua caliente y, a continuación, se añade pentaóxido de niobio. En esta solución se disuelve una cantidad determinada de nitrato de calcio y, sucesivamente, se añaden, gota a gota y al mismo tiempo, una solución de una cantidad determinada de nitrato de bismuto

30.

en ácido nítrico y una solución de una cantidad determinada de molibdato de amonio en amoniaco acuoso, agitando la solución y formando así un precipitado. El precipitado



se trata de manera similar a la descrita en el ejemplo - anterior. También se pueden preparar, por un procedimiento similar, otros catalizadores que contengan bario, zinc u otros metales del Grupo II, en sustitución del calcio, y otros metales clasificados como X, en sustitución del niobio.

Catalizador Bi-Mo-W-II-X-O (2)

Se trata una solución de molibdato de amonio - en amoníaco acuoso con una solución de nitrato de calcio en ácido nítrico, siendo las cantidades de Mo y Ca equimolares, para producir un coprecipitado. El coprecipitado es lavado, filtrado, secado y, a continuación, calcinado. El producto es molibdato de calcio expresado por la fórmula $CaMoO_4$.

Se trata una solución de nitrato de hierro en ácido nítrico con una solución de nitrato de bismuto en ácido nítrico, siendo equimolares las cantidades de Fe y Bi. La solución mezclada es calentada hasta la sequedad, hasta que cesa la generación de óxido de nitrógeno. El sólido obtenido es calcinado para obtener ferrato de bismuto expresado por la fórmula $BiFeO_3$.

El molibdato de calcio ($CaMoO_4$) y el ferrato de bismuto ($BiFeO_3$) son amasados con agua, secados y calcinados, dandosele a continuación la forma de pastillas o particulada.

De manera similar, se pueden preparar otros catalizadores mezclando y amasando, por ejemplo, molibdato de calcio ($CaMoO_4$) con vanadato de bismuto ($BiVO_5$), titanato de bismuto ($Bi_2Ti_2O_7$), tantalato de bismuto ($BiTaO_4$), tungstato de bismuto ($Bi_2O_3 \cdot WO_3$, $Bi_2O_3 \cdot 3WO_3$, $3Bi_2O_3 \cdot 4WO_3$), niobato de bismuto (Bi_2NbO_5 , $BiNbO_4$) y zirconato de bismu



to $\text{Bi}_2(\text{ZrO}_3)_3$.

5. Los procedimientos para la preparación del catalizador no son críticos. El catalizador se puede preparar por procedimientos distintos de los anteriormente ilustrados. Asimismo, las materias primas utilizadas para la preparación del catalizador no son críticas.

10. El catalizador se puede utilizar sólo o en combinación con cualquiera de los vehículos conocidos. Como vehículos se pueden emplear adecuadamente los que producen efectos favorables para la reacción interesada, tales como sílice, alúmina, alúmina-sílice, silicato, tierra de diatomeas y similares, que hayan sido desactivados, por ejemplo, por tratamiento térmico. Estos vehículos se pueden utilizar, por ejemplo, desde un 10 a un 90 por ciento por peso del catalizador.

15. El catalizador se puede utilizar tanto en lecho fluidificado como en lecho fijo, aunque se utiliza con más ventaja en un lecho fijo, ya que la vida del catalizador es extremadamente larga.

20. El tamaño y la configuración del grano del catalizador no son críticos, pero dependen principalmente de si el catalizador se utiliza en lecho fluidificado o en lecho fijo. El catalizador puede también conformarse o granularse por métodos adecuados conocidos, con el fin de proporcionar la resistencia mecánica necesaria.

25. La alimentación de propileno o isobutileno utilizada en el procedimiento de la invención no necesita ser altamente purificada, sino que también se puede usar una mezcla de propileno o isobutileno con hidrocarburos saturados, tales como propano y butano. Sin embargo, se debe excluir de la alimentación para la reacción cualquier

30.

415208



gas que influya esencialmente en la reacción de amoxidación en grado apreciable, bajo las condiciones particulares de reacción, por ejemplo, acetileno, n-butileno y similares, ya que pueden formar subproductos no deseables.

5. Del mismo modo, pueden estar presentes en la mezcla de reacción, sin efecto delétereo, otros diluyentes que no influyan en la reacción de amoxidación. Entre tales diluyentes se incluyen, por ejemplo, vapor, nitrógeno y dióxido de carbono. La cantidad de diluyente en la alimentación para la reacción es, con preferencia, más de 0,5 moles por mol de propileno o isobutileno. El vapor en la mezcla de reacción no sólo actúa como diluyente, sino que también presenta efectos que favorecen la selectividad del catalizador para la formación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo y para hacer duradera la actividad del catalizador. De conformidad con ello, se prefiere generalmente añadir, por lo menos, 0,5 moles de vapor a la alimentación por mol de propileno o isobutileno.
- 10.
- 15.

20. Como fuente del oxígeno que se utiliza en la reacción de amoxidación de la invención se puede utilizar también oxígeno puro y cualquier gas que contenga oxígeno.

- En particular, se puede utilizar ventajosamente el aire. Una proporción relativa adecuada de oxígeno en la alimentación para la reacción es de 0,8 a 4 moles y, preferentemente desde aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,5 moles por mol de propileno o isobutileno. La alimentación de oxígeno en exceso sobre el límite indicado conduce inevitablemente a la formación de subproductos tales como monóxido de carbono y dióxido de carbono. Por el contrario, la alimentación de oxígeno en cantidad menor al orden citado produce una reducción de selectividad del -
- 25.
- 30.



producto final.

5. Una proporción relativa de amoníaco en la alimentación para la mezcla de reacción es adecuada de 0,5 a 3 moles y, preferentemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2 moles por mol de propileno o isobutileno.

10. La reacción de amoxidación es realizada por lo general bajo presión atmosférica, aunque se pueden usar, si se desea, presiones ligeramente superatmosférica o ligeramente reducidas.

15. La reacción se desarrolla de modo adecuado a una temperatura que oscila entre 300° C y 550° C, con preferencia entre 350° C y 500° C. Las temperaturas de reacción que superan el límite máximo dan lugar a la descomposición del propileno o el isobutileno, a la reducción de selectividad y a la promoción de reacciones secundarias. Merece especial mención que la reacción de amoxidación se lleva a cabo ventajosamente a aproximadamente 400° C.

20. Es preferible un tiempo de contacto de 0,3 a 20 segundos, en especial de 0,5 a 15 segundos. Un tiempo de contacto superior al límite máximo produce la descomposición del producto de reacción y otras reacciones secundarias no deseables.

25. Los siguientes ejemplos se dan a efectos ilustrativos de la invención, aunque no deben considerarse como limitativos en ningún sentido. En tales ejemplos -- "% de conversión" y "% de selectividad" se definen como sigue:

30.
$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{moles de propileno o isobutileno consumidos}}{\text{moles de propileno o isobutileno suministrados}}$$



X 100

$$\% \text{ de selectividad} = \frac{\text{moles de propileno o isobutileno convertidos a acrilonitrilo o metacrilonitrilo.}}{\text{moles de propileno o isobutileno consumidos}}$$

X100

y "%" es % por peso.

5. Ejemplos 1 a 6.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca (1)

Se disolvieron 90,6 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$ y 256 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua mantenido a 60° C., mientras se agitaba. A esta solución se añadieron por gotas, al mismo tiempo, una solución de 168,2 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 202 ml. de ácido cítrico al 10%, y una solución de 112,6 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 267 ml. de amoniaco acuoso al 10%.

15. Sucesivamente se añadió amoniaco acuoso al 10% a la mezcla de reacción, ajustando así el pH a 4,0 para formar un precipitado. Después de dejar pasar la noche, el precipitado fue lavado mediante cuatro decantaciones, filtrado y secado. El producto recibió la forma de tabletas de un diámetro de 5 mm. y a continuación se calcinó a 600° C, durante 16 horas, para preparar un catalizador.

Utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación por medio de los procedimientos siguientes:

25. En el ejemplo 1, se introdujeron 20 ml. del catalizador así preparado en un tubo de reacción de cristal, en forma de U, con un diámetro interior de 10 mm. A través del tubo de reacción con el catalizador, mantenido a 420° C, se pasó una mezcla gaseosa de propileno, amoniaco, aire y vapor, con una razón molar de los cuatro componentes de

30.



27:27:300:106, respectivamente, a un regimen de flujo de 460 ml.

por minuto. El tiempo de contacto fue de 2,6 segundos.

5. En el Ejemplo 2, se siguió el procedimiento del Ejemplo 1; la cantidad del catalizador introducida en el tubo de reacción fue de 30 ml., la temperatura de reacción fue de 400° C y el tiempo de contacto fue de 3,9 segundos, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas.

10. En el Ejemplo 3, se siguió el procedimiento del Ejemplo 1; se utilizó isobutileno en sustitución del propileno, siendo las restantes condiciones esencialmente las mismas.

15. En los Ejemplos 4, 5 y 6, se siguió el procedimiento del Ejemplo 1; se emplearon catalizadores conteniendo los cuatro ingredientes metálicos en razones atómicas diversas, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas.

Los resultados se muestran en la Tabla I.

Tabla I.

Ejemplo Nº	Material de alimentación	Producto	Catalizador	Razón atómica	Conversión (%)	Selectividad (%)
1	Propileno	AN 1 ^A	Bi-Mo-W-Ca	1:2:1:3	96,0	89,1
2	"	"	"	"	94,6	88,9
3	Isobutileno	MAN 2 ^B	"	"	97,3	83,2
4	Propileno	AN	"	1:2:1:6	96,3	86,6
5	"	"	"	2:1:2:4	89,3	80,2
6	"	"	"	1:2:1:1	91,2	85,3



Nota: *1 AN: Acrilonitrilo

*2 MAN: Metacrilonitrilo

Ejemplo 7.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca (2)

- 5. Se desolvieron 90,6 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$ y 122,8 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua caliente. A la solución se añadieron 168,2 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ y 112,6 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$
- 10. al mismo tiempo, mientras la solución era agitada vigorosamente. La pasta acuosa así obtenida se calentó hasta la sequedad, en un baño de arena, hasta que cesó la generación de gas NO_2 . Al producto se le añadió un 1,5% de grafito. A continuación, la mezcla se conformó en tabletas con un diámetro de 5 mm. Las tabletas fueron calcinadas a $600^\circ C$ durante 10 horas, para preparar un catalizador.
- 15.

Utilizando el catalizador, se realizó la reacción de amoxidación de propileno por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1. Los resultados se dan en la Tabla

- 20. 2.

Ejemplo 8.

Catalizador Bi-Mo-W-Ba.

- 25. Se desolvieron 90,6 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$ y 146 gr. de nitrato de bario $[Ba(NO_3)_2]$ en 1 l de agua mantenida a $60^\circ C$, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron en gotas, al mismo tiempo, una solución de 168,2 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 202 ml. de ácido nítrico al 10 % y una solución de 112,6 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 267 ml. de amoníaco acuoso al 10 % . Sucesivamente se añadió amoníaco acuoso al 10 % a la mezcla de
- 30.



reacción, ajustando de este modo el pH a 4,0, para formar un precipitado. Después de dejar pasar la noche, el precipitado se lavó mediante cuatro decantaciones, se filtró y se secó. El producto seco se conformó en tabletas y después se calcinó a 600° C durante 16 horas, para preparar un catalizador.

5. Utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno por el mismo procedimiento que el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla II.

Ejemplo 9.

Catalizador Bi-Mo-W-Zn.

10. Se repitió el procedimiento de preparación de catalizador del Ejemplo 8, utilizándose 153,5 gr. de nitrato de cinc $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ en sustitución de los 146 gr. del nitrato de bario, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas, con lo que se preparó un catalizador consistente en molibdeno, bismuto, tungsteno, zinc y oxígeno.

15. Utilizando el catalizador preparado de esta manera se llevó a cabo la reacción de amoxidación por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1. Los resultados se recogen en la Tabla II.

Ejemplo comparativo 1.

25. Catalizador Bi-Mo-Ca.

30. Se disolvieron 245,6 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua mantenida a 60°C. A esta solución se añadieron en gotas, al mismo tiempo, una solución de 168,2 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 202 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 122,6 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 267 ml.



de amoniaco acuoso al 10%. A continuación se añadió amoniaco acuoso a la mezcla de reacción ajustando de este modo el pH a 4,0 para formar un precipitado. El precipitado así formado se trató de la misma forma que el del Ejemplo 1, - para preparar un catalizador.

5. Utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación d propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla II.

10. Ejemplo comparativo 2.

Catalizador Bi-Mo-W.

Se mezclaron óxido de bismuto $[Bi_2O_3]$, óxido de molibdeno $[MoO_3]$ y óxido de tungsteno $[WO_3]$ a una razón - molar de $Bi_2O_3:MoO_3:WO_3 = 2:1:2$ La mezcla fue amasada junto con una pequeña cantidad de agua, y después se seco entre 120 a 130° C. El producto seco fue calcinado a 540° C durante 16 horas, para preparar un catalizador.

15. Utilizando el catalizador preparado de esta forma, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno por el mismo procedimiento que el del ejemplo 1.

20.

Tabla II

Ejemplo Nº	Material de alimentación	Producto	Catalizador	Razón atómica	Conver sión (%)	Selecti vidad (%)
7	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca	1:2:1:1:5	93,5	87,1
8	"	"	Bi-Mo-W-Ba	"	97,2	85,3
9	"	"	Bi-Mo-W-Zn	"	97,2	85,3
Compara- tivo 1	"	"	Bi-Mo-Ca	1:2:3	70,3	73,8
Compara- tivo 2	"	"	Bi-Mo-W	4:1:2	85,6	75,6



Ej mplos 10 - 16.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Nb (1)

- Se disolvieron 74,1 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 9,4 gr. de pentaóxido de niobio $[Nb_2O_5]$ y 251,3 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua mantenida a 60°, d, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron en gotas, al mismo tiempo, una solución de 172,2 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 207 ml. de ácido nítrico al 10%, y una solución de 125,5 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 298 ml. de amoniaco acuoso al 10%. Sucesivamente se añadió amoniaco acuoso al 10% a la mezcla de reacción, ajustando de este modo el pH a 4,0 para formar un precipitado. El precipitado fue tratado de la misma manera que el Ejemplo 1 para preparar un catalizador.

En el Ejemplo 10, utilizando el catalizador preparado de esta forma, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.

En los Ejemplos 11 y 12, se siguió el procedimiento del Ejemplo 10, variandose las condiciones del procedimiento tal como sigue y permaneciendo esencialmente iguales las restantes.

	Ejemplo 11	Ejemplo 12
25. Cantidad de catalizador	30 ml.	10 ml
Temperatura de reacción	400° C	450° C
Tiempo de contacto	3,9 segundos	1,3 segundos

En el Ejemplo 13, la reacción de amoxidación de isobutileno fue realizada por el mismo procedimiento que en el Ejemplo 10, con la excepción de que se empleó isobutileno en sustitución de propileno.



En los Ejemplos 14, 15 y 16 se siguió el procedimiento del Ejemplo 10, utilizandose catalizadores - que contenian los cinco ingredientes metálicos en razones atómicas variadas y permaneciendo esencialmente iguales todas las restantes condiciones. Los resultados de los Ejemplos 10 - 16 se muestran en la Tabla III.

Ejemplo 17.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Nb (2)

Se desolvieron 74,1 gr. de paratungstat de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 9,4 gr. de pentaóxido de niobio $[Nb_2O_5]$ y 125,7 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua caliente. A la solución se añadieron 172,2 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ y 125,5 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ al mismo tiempo, mientras se agitaba vigorosamente. La pasta acuosa obtenida de esta forma se calentó hasta la sequedad en un baño de arena hasta que cesó la generación de gas NO_2 . A partir de este producto seco se preparó un catalizador en tabletas, de la misma forma que en el Ejemplo 7.

Utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 10. Los resultados se muestran en la Tabla III.



Tabla III

Ejemplo Nº	Material de alimentación	Producto	Catalizador	Razón atómica	Conver- sión (%)	Selec- tivi- dad (%)
10	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca-Nb	1:2:0,8: :3:0,2	96,5	90,0
5. 11	"	"	"	"	95,0	89,8
12	"	"	"	"	94,0	88,5
13	Isobutileno	MAN	"	"	98,0	84,3
14	Propileno	AN	"	1:2:0,5: :3:0,5	96,3	89,6
15	"	"	"	1:1,8:0,3 :6:0,7	95,5	87,5
10. 16	"	"	"	1:1,8:0,9 :6:0,1	96,5	88,5
17	"	"	"	1:2:0,8: 1,5:0,2	94,0	90,2

Ejemplos 18 - 24.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Ti (1)

15.

Se disolvieron 75,1 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 5,75 gr. sw sióxido de titanio $[TiO_2]$ y 254,5gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 ℓ de agua mantenida a 60° C, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron en gotas, al mismo tiempo, una solución

20.

de 174,4 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 210 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 301 ml. de amoniaco acuoso al 10%. Sucesivamente se añadió amonio acuoso al 10% a la mezcla de reacción, ajustando así el pH a 4,0, para formar

25.

un precipitado. El precipitado fue tratado de la misma mane-
ra que en el Ejemplo 1 para preparar el catalizador.

En el Ejemplo 18, utilizando el catalizador así -
preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de

415208 2^a



propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.

En los Ejemplos 19 y 20 se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 18, variandose las condiciones del proceso que a continuación se expresan y permaneciendo las restantes condiciones esencialmente iguales.

5.

	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Cantidad de catalizador	30 ml.	10 ml.
Temperatura de reacción	400° C	450° C
Tiempo de contacto	3,9 segs.	1,3 segs.

10.

En el Ejemplo 21 se realizó la reacción de amoxidación de isobutileno por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 18, con la excepción de que se utilizó isobutileno en lugar de propileno.

15.

En los Ejemplos 22, 23, y 24 se siguió el procedimiento del Ejemplo 18, empleandose catalizadores que contenían los cinco ingredientes metálicos en razones atómicas variadas y siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas. Los resultados de los Ejemplos 18 - 24 se muestran en la Tabla IV.

20.

Ejemplo 25.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Ti (2)

Se preparó un catalizador a base de los siguientes compuestos, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 17.

25.

Paratungstato de amonio	$[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.5H_2O]$	75,1gr.
Dióxido de titanio	$[TiO_2]$	5,75gr.
Nitrato de calcio	$[Ca(NO_3)_2.4H_2O]$	127,3gr.
Nitrato de bismuto	$[Bi(NO_3)_3.5H_2O]$	174,4gr.
Molibdato de amonio	$[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$	127,1gr.

30.

Utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por



el mismo procedimiento que el del Ejemplo 10, siendo todas las demás condiciones esencialmente iguales. Los resultados se muestran en la Tabla IV.

Ejemplos 26 - 29

5. Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Ta.

Se disolvieron 72,6 grs. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 15,4 grs. de pentaóxido de tántalo $[Ta_2O_5]$ y 246,2 grs. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l. de agua mantenida a 60° C, mientras se agitaba. A la solución se añadieron en gotas, al mismo tiempo,

10. una solución de 168,7 gr. de nitrato de bismuto $(Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O)$ en 203 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 122,9 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 291 ml. de amoníaco acuoso al 10%. A continuación se añadió

15. un 10% de amoníaco acuoso a la mezcla de reacción, ajustando así el pH a 4,0 para formar un precipitado. El precipitado se trató de la misma manera que el del Ejemplo 1, para preparar un catalizador.

20. En los Ejemplos 26 y 27, utilizando el catalizador preparado de esta forma, se llevaron a cabo las reacciones de oxidación de propileno e isobutileno, respectivamente, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.

25. En los Ejemplos 28 y 29, se siguió el procedimiento del Ejemplo 26, en el que se utilizaron los catalizadores que contenían los cinco ingredientes metálicos, en razones atómicas variadas, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas. Los resultados de los Ejemplos 26 a 29 se muestran en la Tabla IV.

Ejemplos 30 - 33

30. Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Zr.

Se disolvieron 74,3 gr. de paratungstato de amonio

415208 25



5. nio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 19,0 gr. de nitrato de zirconio $[ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ y 251,9 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua mantenida a 60° C, mientras se agita. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 172,6 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 207 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 125,8 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en amoniaco acuoso al 10%. Sucesivamente, se añadió amoniaco acuoso al 10%, ajustando de este modo el pH a 4,0, para formar un precipitado. El precipitado se trató de la misma manera que en el Ejemplo 1, para preparar un catalizador.
- 10.

15. En los Ejemplos 30 y 31, utilizando el catalizador preparado de esta manera, se llevarón a cabo las reacciones de amoxidación de propileno e isobutileno, respectivamente, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.

20. En los Ejemplos 32 y 33, se siguió el procedimiento del Ejemplo 30, empleandose catalizadores que contenían los cinco ingredientes metálicos, en razones atómicas variadas y siendo todas las demás condiciones esencialmente iguales. Los resultados de los Ejemplos 30 - 33 se muestran en la Tabla IV.



Tabla IV

Ejemplo No	Material de alimentación	Producto	Catalizador	Razón atómica	Conversión (%)	Selectividad (%)	
5.	18	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca-Ti	1:2:0,8: 3:0,2	96,0	89,5
	19	"	"	"	"	94,4	89,1
	20	"	"	"	"	93,5	88,0
	21	Isobutileno	MAN	"	"	97,5	83,8
	22	Propileno	AN	"	1:2:0,5: 3:0,5	95,7	89,1
10.	23	"	"	"	1:1,8:0,3 6:0,7	95,0	86,8
	24	"	"	"	1:1,8:0,9 6:0,1	95,9	88,1
	25	"	"	"	1:2:0,8: 1,5:0,2	93,5	89,0
	26	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Ta	1:2:0,8: 3:0,2	95,7	88,3
	27	Isobutileno	MAN	"	"	97,0	82,0
15.	28	Propileno	AN	"	1:2:0,5: 3:0,5	95,4	87,9
	29	"	"	"	1:1,8:0,9 :6:0,1	95,6	87,0
	30	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Zr	1:2:0,8: 3:0,2	95,5	87,5
	31	Isobutileno	MAN	"	"	97,0	82,2
20.	32	Propileno	AN	"	1:2:0,5: 3:0,5	95,3	87,0
	33	"	"	"	1:1,8:0,9 6:0,1	95,5	86,0

Ejemplo 34 - 40.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Fe (1)

25. Se disolvieron 75,1 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 29,0 de nitrato férrico $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y 254,5 gr. de nitrato de calcio $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ en 1 l de agua mantenida a 60° C, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo



5. tiempo, una solución de 174,4 gr. de nitrato de bismuto $[\text{BiNO}_3]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 210 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 127,0 gr. de molibdato de amonio en 302 ml. de amoniaco acuoso al 10%. A continuación se añadió amoniaco acuoso al 10% ajustando de este modo el pH a 4,0 para formar un precipitado. El precipitado fue tratado de la misma manera que en el Ejemplo 1, para preparar un catalizador.

10. En los Ejemplos 34 y 37, utilizando el catalizador así preparado, se llevarón a cabo las reacciones de amoxidación de propileno e isobutileno, respectivamente por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.

15. En los Ejemplos 35 y 36, se siguió el procedimiento del Ejemplo 10, variandose las condiciones de procedimiento tal como sigue y siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas.

	Ejemplo 35	Ejemplo 36
Cantidad de catalizador	30 ml.	10 ml.
Temperatura de reacción	400° C	450° C
20. Tiempo de contacto	3,9 segundos	1,3 segundos

25. En los Ejemplos 38, 39 y 40, se siguió el procedimiento del Ejemplo 34, empleandose catalizadores que contenian los cinco ingredientes metálicos, en razones atómicas variadas, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas.

Los resultados de los ejemplos 34 - 40 se muestran en la Tabla V.

Ejemplo 41.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Fe (2)

30. Se disolvieron 49,6 gr. de paratungstato de amonio $(\text{NH}_4)_{10} \text{W}_{12} \text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 76,8 gr. de nitrato férrico



5. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 269,2 gr. de nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 1 l de agua caliente . A esta solución se añadieron al mismo tiempo 184,4 gr. de nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 134,4 gr. de molbdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mientras se agitaba vigorosamente. La pasta acuosa así obtenida se calentó hasta su sequedad, en un baño de arena, hasta que cesó la generación de gas NO . Al producto seco se añadió un 1,5% de grafito. A continuación, la mezcla fue hecha tabletas de 5mm. de diámetro. Las tabletas fueron calcinadas a 600°C - 10 horas, para preparar un catalizador.

Utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 34. Los resultados se muestran en la Tabla V.

15. Ejemplos 42 - 45
Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Co.

Se disolvieron 49,8 gr. de paratungstato de amonio $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 55,5 gr. de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 270,1 gr. de nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 1 l de agua matenida a 60°C . A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 185,0 gr. de nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 222 ml. de ácido nítrico de 10% y una solución de 134,8 gr. de molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 320 ml. de amoniaco acuoso al 10%. Sucesivamente, se añadió amóniaco acuoso al 10%, ajustando de este modo el pH a 4,0 para formar un precipitado. El precipitado fue tratado de la misma manera que en el Ejemplo 1, para preparar un catalizador.

30. En el Ejemplo 42, utilizando el catalizador -



así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.

5. En los Ejemplos 43, 44 y 45, se siguió el procedimiento del Ejemplo 42, en el que se emplearon catalizadores que contenían los cinco ingredientes metálicos en razones atómicas variadas, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas.

10. Los resultados de los ejemplos 42 - 45 se muestran en la Tabla V.

Ejemplos 46 - 49.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Ni.

15. Se disolvieron 49,8 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 270, 1 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ y 55,5 gr. de nitrato de níquel $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ en 1 l de agua mantenida a 60° C, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 185,1 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 222 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 134,9 gr. de molibdato de amonio --
20. $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 320 ml. amoniaco acuoso al 10%.
25. Sucesivamente, se añadió amoniaco acuoso al 10%, ajustando de este modo el pH a 4,0, para formar un precipitado. El precipitado fue tratado de la misma manera que en el Ejemplo 1, para preparar un catalizador.

En el Ejemplo 46, utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.

30. En los Ejemplos 47 - 49, se siguió el procedimiento del Ejemplo 46, empleandose catalizadores que contenían cinco ingredientes metálicos, a razones atómicas variadas,



siendo el resto de las condiciones esencialmente las mismas.

Los resultados de los ejemplos 46 - 49 se muestran en la Tabla V.

5. Ejemplos 50 - 53.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Cr.

Se disolvieron 49,8 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 76,3 gr. de nitrato de cromo $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ y 269,9 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua mantenida a 60° C, mientras se sometia a agitación. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 184,9 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 222 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 134,7 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 319 ml. de amoniaco acuoso al 10%. Sucesivamente se añadió amoniaco acuoso al 10%, ajustando de esta manera el pH 4,0, para formar un precipitado. El precipitado se trató de la misma forma en el Ejemplo 1 para preparar un catalizador.

20. En el Ejemplo 50, utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.

25. En los ejemplos 51, 52 y 53 se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 50, utilizandose catalizadores que contenian los cinco ingredientes metálicos a razones atómicas variadas, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas.

30. Los resultados de los ejemplos 50 - 53 se muestran en la Tabla V.

Ejemplos 54 - 57.



Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Mn.

- Se disolvieron 49,9 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 90,0 gr. de nitrato de manganeso $[Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ y 270,8 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 ℓ de agua mantenida a 60° C, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 185,5 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 223 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 135,2 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 321 ml. de amoníaco acuoso al 10%. Sucesivamente, se añadió amoníaco acuoso al 10%, ajustando así el pH a 4,0, para formar un precipitado. El precipitado fue tratado de la misma manera que en el Ejemplo 1, para preparar un catalizador.
- En el Ejemplo 54, utilizando el catalizador así obtenido, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1.
- En los Ejemplos 55, 56 y 57, se siguió el procedimiento del Ejemplo 54, empleándose catalizadores que contenían los cinco ingredientes metálicos a razones atómicas variadas y siendo las restantes condiciones esencialmente las mismas.
- Los resultados de los Ejemplos 54 - 57 se muestran en la Tabla V.

415208



Tabla V.

Ejem plo Nº	Producto de alimentación	Produc to	Catalizador	Razón atómica	Conver sión (%)	Selec tividad (%)	
5.	34	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca-Fe	1:2:0,8: 3:0,2	98,7	89,0
	35	"	"	"	"	96,6	88,6
	36	"	"	"	"	95,2	87,6
	37	Isobuti- leno	MAH.	"	"	99,0	81,6
10.	38	Propileno	AN	"	1:1,5: 0,5:3:0,2	97,4	87,0
	39	"	"	"	1:1,8: 0,3:6:0,5	98,8	86,3
	40	"	"	"	1:1:1:6: 0,3	94,2	88,1
	41	"	"	"	1:2:0,5: 3:0,5	96,9	85,6
15.	42	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Co	1:2:0,5 :3:0,5	98,6	85,0
	43	"	"	"	1:1,5:0,5 :3:0,3	97,8	88,0
	44	"	"	"	1:2:1:3: 0,2	97,6	86,5
	45	"	"	"	1:2:1:6: 0,5	99,0	86,2
20.	46	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Ni	1:2:0,5: 3:0,5	96,7	87,6
	47	"	"	"	1:1,5:0,2 :6:0,2	90,1	87,7

415208



Ejem- plo Nº	Producto de alimentación	Produc- to	Catalizador	Razón atómica	Conver- sión (%)	Selec- tividad (%)	
5.	48	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca-Ni	1:1,8:1: :4:1	91,7	87,6
	49	"	"	"	1:2,0:0,8 :3:0,8	97,9	85,5
	50	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Cr	1:2:0,5: 3:0,5	96,5	80,2
10.	51	"	"	"	1:1:0,5:2 0,8	96,7	86,7
	52	"	"	"	1:2:0,2: 3:1,0	90,9	88,2
	53	"	"	"	1:3:1,0: 6:0,2	92,3	84,9
	54	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Mn	1:2:0,5: 3:0,8	94,3	89,2
15.	55	"	"	"	1:0,5:1,0 :3:0,5	92,2	87,4
	56	"	"	"	1:1:0,5: 3:0,2	94,4	88,6
	57	"	"	"	1:3:0,8: 3:0,8	93,1	87,6

20.

Ejemplos 58 - 61

Catalizador Bi-Mo-W-Ca. (3)

Se disolvieron 236 gr. de nitrato de calcio - $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ en 1 l de agua. A la solución se añadieron a gotas 214 ml. de una solución de 378 gr. de molibdato de amonio $(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en amoníaco acuoso al 9,3% (la concentración de molibdato de amonio: 0,307 mol/l). Inmediatamente después se añadió un 13,8% de ácido nítrico a la solución mezclada, ajustando así el

25.



pH a 5 - 5,5, seguido de agitación. Después de dejar -
transcurrir la noche a temperatura ambiente,, se retiró
un coprecipitado sedimentado. El coprecipitado fue la-
vado suficientemente y después secado, a una temperatu-
ra de 120° a 130° C, durante 16 horas. Sucesivamente, el
5. coprecipitado fué calcinado a 540° C durante 16 horas,
mientras que se soplaba aire. Así se preparó molibdato
de calcio CaMoO_4 . El molibdato de calcio fue identi-
ficado por los resultados del diagrama de difracción -
10. de rayos X.

240 ml. de una solución de 83,3 gr. de ácido
túngstico $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disueltos en un 9,3% de amoniaco
acuoso así la solución es una solución de tungstato de
amonio con una concentración de 0,66 mol/l), y 320 ml.
15. de una solución 485,1 gr. de nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
en 13,8% de ácido nítrico (la concentración de
nitrato de bismuto: 1,0 mol/l), se mezclaron entre sí
mientras se agitaba. La solución mezclada fue calentada
hasta la sequedad, hasta que cesó la generación de ni-
trato de amonio y de óxido de nitrógeno. Se añadió una
20. pequeña cantidad de agua al sólido seco, seguida por el
amasamiento durante dos horas. Después de secar entre
120° y 130° C durante 16 horas, el sólido seco fué cal-
cinado a 540° C, durante 16 horas, mientras se soplaba
aire. De este modo se preparó tungstato de bismuto -
25. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$. El tungstato de bismuto fué identificado
por medio de los resultados del diagrama de difracción
de rayos X.

El molibdato de calcio y el tungstato de bismuto
30. preparados de esta forma, se mezclaron y amasarón juntos
con una pequeña cantidad de agua, durante 3 horas. La



5. pasta fue secada a una temperatura de 120 a 130° C durante 16 horas, y despues se calcinó a 540° C. durante 16 horas, mientras se soplab a aire. El sólido calcinado fue preparado en grano de 14 a 20 de malla (Tamiz standard de Tyler), que se empleó como catalizador.

10. 4 ml. del catalizador se introdujeron en un tubo de reacción de acero inoxidable, en forma de U, con un diámetro interior de 8 mm. A través del tubo de reacción con el catalizador, mantenido a 420° C, y a un régimen de flujo de 80,5 ml/minuto, se pasó una mezcla gaseosa de olefina (propileno en los ejemplos 58 y 60) e isobutileno en los ejemplos 59 y 61), amoniaco, vapor y aire, siendo la razón molar de los cuatro componentes - 1:1:2:7,5, respectivamente. El tiempo de contacto fue de 3 segundos. Los resultados se muestran en la Tabla VI.

15.

Tabla VI

Ejemplo N°	Material de alimentación	Producto	Catalizador	Razón atómica	Conversión (%)	Selectividad (%)
20. 58	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca	2:3:1:3	92,7	87,1
59	Isobutileno	MAN	"	"	93,1	86,3
60	Propileno	AN	"	2:1:1:1	92,9	88,1
25. 61	Isobutileno	MAN	"	"	93,9	85,8

Ejemplos 62 - 69.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Nb, Ti, V, Fe, Zr o Ta.

30. Por procedimientos similares a los de preparación de tungstato de bismuto en el ejemplo 58, se prepara



5. rón niobato de bismuto $[BiNbO_4]$, titanato de bismuto -- $[Bi_2Ti_2O_7]$, vanadato de bismuto $[BiVO_4]$, ferrato de bismuto $[BiFeO_3]$, zirconato de bismuto $[Bi_2(ZrO_3)_3]$ y tantalo de bismuto $[BiTaO_4]$, utilizandose, respectivamente, una solución de nitrato de bismuto en ácido nítrico; y - pentaóxido de niobio $[Nb_2O_5]$, dióxido de titanio $[TiO_2]$, una solución de metavanadato de amonio $[NH_4VO_3]$ en ácido oxálico, una solución acuosa de nitrato férrico $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, una solución acuosa de nitrato de zirconio $[ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ y pentaóxido de tantalio $[Ta_2O_5]$. Estos seis compuestos fueron identificados por los resultados de los diagramas de difracción de rayos X.

15. A partir de cada uno de estos seis compuestos y del molibdato de calcio mencionado en el Ejemplo 58, y del tungstato de bismuto que se menciona en el Ejemplo 58, se preparó un catalizador de la misma manera que en el - Ejemplo 58.

20. Utilizando el catalizador así preparado, se - llevaron a cabo las reacciones de amoxidación de propileno e isobutileno por el mismo procedimiento que en el Ejemplo 58. Los resultados se muestran en la Tabla VII.

Ejemplos 70 y 71.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Ti-Nb-o Zr.

25. A partir del molibdato de calcio del Ejemplo 58 del tungstato de bismuto del Ejemplo 58, del titanato de bismuto del Ejemplo 65, del niobato de bismuto del Ejemplo 62 y del zirconato de bismuto del Ejemplo 68, se prepararon dos catalizadores de la misma manera que en el Ejemplo 58.

30. Utilizando los catalizadores, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el mismo -

415208



procedimiento que en el Ejemplo 58. Los resultados se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII

Ejem plo Nº	Material de alimentación	Produc- to	Catalizador	Razón atómica	Conver- sión (%)	Selecc- tividad (%)
5.	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca-Nb	3:2:1:2:1	93,2	88,8
10.	Isobuti- leno	MAN	"	"	93,4	87,3
	Propileno	AN	"	3:1:1:1:1	93,0	89,3
	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Ti	4:1:1:1:2	92,9	89,4
	"	"	Bi-Mo-W-Ca-V	3:1:1:1:1	93,1	86,9
	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Fe	3:1:1:1:1	93,1	90,7
15.	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Zr	4:1:1:1:3	93,3	90,4
	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Ta	3:1:1:1:1	92,9	87,1
	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Ti -Nb	5:1:1:1:2: 1	94,0	87,3
20.	"	"	Bi-Mo-W-Ca-Ti -Zr.	7:1:1:1:2: 3	94,1	86,6

Ejemplos 72 - 77

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Cr-Ti-

25. Se disolvieron 32,4 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 49,7 gr. de nitrato de cromo - $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 9,9 gr. de dióxido de titanio $[TiO_2]$ y 220,0 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua mantenida a 60° C, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 150,6 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en -
30. 181 ml. de ácido nítrico al 10%, y una solución de 109,7 gr

415208 25



- de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 260 ml. de amoniaco acuoso al 10%. Inmediatamente después se añadió amoniaco acuoso al 10% a la solución mezclada, ajustando de esta manera el pH a 4,0, para formar un precipitado. Después de dejar transcurrir la noche, el precipitado se lavó por decantación repetida, se filtró y después se secó. El sólido seco se hizo tabletas de 5 mm, de diámetro y aproximadamente 5 mm. de altura. Las tabletas fueron calcinadas a $650^{\circ} C$ durante 10 horas - (la tasa de incremento de temperatura fue de $20^{\circ} C$ por hora), para preparar un catalizador.
- 5.
- 10.

- Se introdujeron 20 ml. del catalizador en un tubo de reacción de vidrio, en forma de U, con un diámetro interior de 10 mm. A través del tubo de reacción con el catalizador, mantenido a $420^{\circ} C$, se hizo pasar una mezcla gaseosa de olefina (propileno en el Ejemplo 72 e isobutileno en el Ejemplo 73), amoniaco, aire y vapor, siendo la razón molar de los cuatro componentes - 27:27:300:106, respectivamente, a un régimen de flujo de 460 ml. por minuto. El tiempo de contacto fué de 2,6 - segundos.
- 15.
- 20.

- En los ejemplos 74, 75, 76 y 77 la reacción de amoxidación de propileno se llevó a cabo por el mismo procedimiento descrito anteriormente, con la excepción de que se utilizaron catalizadores que contenían los seis ingredientes metálicos a razones atómicas variadas. Los resultados se muestran en la Tabla VIII.
- 25.



Tabla VIII

Ejem plo Nº	Material de alimentación	Produc to	Cataliza- dor	Razón atómica	Conver sión (%)	Selecc tividad (%)
5. 72	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca- Cr-Ti	1:2,0:0,4 3:0,4:0,4	95,3	87,1
73	Isobuti- leno	MAN	"	"	95,7	87,1
74	Propileno	AN	"	1:2:0,2:3: 0,4:0,4	92,8	85,3
75	"	"	"	1:2:0,4:3: 0,8:0,4	91,5	86,8
10. 76	"	"	"	1:1,5:0,8: 3:0,2:0,4	95,2	84,4
77	"	"	"	1:2:0,2:3: 0,8:0,8	93,4	87,0

15. Con el fin de valorar la estabilidad dimensio-
nal y las propiedades mecánicas de los catalizadores em-
pleados, se determinaron la resistencia a la trituración
y el diámetro de los catalizadores en tabletas. La deter-
minación se hizo sobre catalizadores., especímenes, antes
y después de ser utilizados en la conversión de olefina a
20. nitrilo, con arreglo al siguiente procedimiento. Se intro-
dujeron 10 ml. de un catalizador espécimen de 5 mm. d. -
diámetro y aproximadamente 5 mm. de altura en un tubo de
reacción de vidrio, en forma de U. A través del tubo de
reacción con el catalizador, mantenido a 500° C, se pasó
25. una mezcla gaseosa de propileno, amoniaco, aire y vapor,
siendo la razón molar de los cuatro componentes 10:10:
100:10, respectivamente, a un régimen de flujo de 130 ml.
por minuto, durante un periodo de 200 horas. La medición

415208



de la resistencia a la trituración y del diámetro se hizo en aproximadamente 50 catalizadores especímenes en tabletas, y se calcularón los valores medios. En la determinación de la resistencia a la trituración se utilizó un probador de dureza tipo KIYA.

Los resultados se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX

Ejemplo Nº	Resistencia a la trituración (Kgs)		Diámetro (mm)	
	Antes del uso	Despues del uso	Antes del uso	Despues del uso
72	15,3	15,5	4,77	4,77
74	13,7	13,9	4,79	4,78
75	13,6	13,3	4,78	4,78
76	15,8	15,6	4,75	4,74
77	16,5	16,7	4,80	4,81

Ejemplos 78 y 79

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-Cr-Zr.

Se disolvieron 75,1 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 28,8 gr. de nitrato de cromo - $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 19,0 gr. de nitrato de zirconio $[ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ y 254,8 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua mantenida a 60° C, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 174,5 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 210 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 127,2 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 302 ml. de amoniaco acuoso al 10%. Inmediatamente después se añadió amoniaco acuoso al 10% a la solución mezclada, ajustando así el pH a 4,0 para formar un precipitado. El



precipitado fue tratado en la misma forma que en el Ejemplo 72, para preparar un catalizador en tabletas.

Utilizando el catalizador preparado de este modo se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el procedimiento del Ejemplo 72.

5. En el Ejemplo 79 se siguió el procedimiento anterior, empleándose un catalizador que contenía los seis ingredientes metálicos a una razón atómica variada, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas. Los resultados se muestran en las Tablas X y XI.
10. Ejemplos 80 - 83
Se disolvieron 48,0 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$, 28,6 gr. de nitrato de cromo - $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 9,4 gr. de pentaóxido de niobio $[Nb_2O_5]$ y 251,3 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 1 l de agua mantenida a 60° C, mientras se agitaba. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 172,2 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 207 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 125,5 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 298 ml. de amonio acuoso al 10%. Inmediatamente después se añadió amoníaco acuoso al 10% a la solución mezclada, ajustando de esta forma el pH a 4,0 para formar un precipitado. El precipitado se trató de la misma forma que el del Ejemplo 72 para preparar un catalizador en tabletas.
15. Utilizando el catalizador preparado de este modo, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el procedimiento del Ejemplo 72.
20. En los Ejemplos 81, 82 y 83 se siguió el procedimiento anterior, utilizándose catalizadores que contenían los seis ingredientes metálicos en razones atómicas variadas, siendo las demás condiciones esencialmente las mismas. Los resultados se muestran en las Tablas X y XI.
25. Utilizando el catalizador preparado de este modo, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el procedimiento del Ejemplo 72.
30. En los Ejemplos 81, 82 y 83 se siguió el procedimiento anterior, utilizándose catalizadores que contenían los seis ingredientes metálicos en razones atómicas variadas, siendo las demás condiciones esencialmente las mismas. Los resultados se muestran en las Tablas X y XI.



Tabla X

Ejemplo No	Material de alimentación	Producto	Catalizador	Razón atómica	Conver- sión (%)	Selecc- tividad (%)
5. 78	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ca- Cr-Zr	1:2:0,8:3 :0,2:0,2	94,4	85,6
79	"	"	"	1:2:0,5:3 :0,5:0,5	97,2	86,1
80	"	"	Bi-Mo-W-Ca- Cr-Nb	1:2:0,5:3 :0,2:0,2	95,7	85,7
81	"	"	"	1:2:0,8:3 :0,2:0,6	93,2	86,3
10. 82	"	"	"	1:1,5:0,2 :2:0,8:0,4	92,8	87,2
83	"	"	"	1:1:0,4:6 :0,4:0,4	96,2	83,8

15.

Tabla XI

Ejemplo No	Resistencia a la trituración (Kgs)		Diámetros (mm)	
	Antes del uso	Despues del uso	Antes del uso	Despues del uso
20. 78	17,0	16,3	4,80	4,79
79	16,3	15,4	4,79	4,78
80	15,9	15,1	4,80	4,80
81	13,2	13,6	4,76	4,75
82	10,9	16,1	4,77	4,77
25. 83	14,3	14,0	4,76	4,76

415208



Ejemplos 84 - 89

Catalizador Bi-Mo-W-Zn-V.

- Se disolvieron 27,0 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$ en 2 l de agua mantenidos de 70 a 80° C, mientras se agitaba. A continuación, se añadieron 11,7 gr. de metavanadato de amonio $[NH_4VO_3]$ a la solución. Después de la disolución del metavanadato, una solución de 89,2 gr. de nitrato de zinc $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ en 300 ml. de agua se añadió a la solución. A esta solución se añadieron en gotas, al mismo tiempo, una solución de 145,5 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 300 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 17,7 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 130 ml. de amoníaco acuoso al 10%. Inmediatamente después, se añadió amoníaco acuoso al 10%, ajustando así el pH a 4,0 para formar un precipitado. Después de dejar transcurrir la noche, se lavó el precipitado mediante cuatro decantaciones se filtró y, a continuación, se secó. El producto fue calcinado a 550° C durante 16 horas, para preparar un catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En el ejemplo 84, utilizando el catalizador preparado de este modo, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 1, con la excepción de que la temperatura de reacción fue de 400° C en lugar de 420° C.
- 25.

- En los Ejemplos 85 y 86, se siguió el procedimiento del Ejemplo 84 anteriormente mencionado, variando las condiciones de procedimiento como sigue y permaneciendo las demás condiciones iguales en esencia.
- 30.



	Ejemplo 85	Ejemplo 86
Cantidad de catalizador	10 ml.	30 ml.
Temperatura de reacción	420° C	380° C
Tiempo de contacto	1,3 segundos	3,9 segundos

5. En el ejemplo 87 se llevó a cabo la reacción - de amoxidación de isobutileno por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 84.

10. En los Ejemplos 88 y 89 se siguió el procedimiento del Ejemplo 84, utilizandose catalizadores que contenían los cinco ingredientes metálicos a razones atómicas variadas y siendo esencialmente iguales las demás condiciones.

Los resultados se muestran en la Tabla XII.

Ejemplos 90 - 94.

15. Catalizador Bi-Mo-W-Cd-V (1)

20. Se disolvieron 27,0 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$ en 2 l de agua mantenidos entre 70 y 80° C. A continuación, se añadieron a la solución - 11,7 gr. de metavanadato de amonio $[NH_4VO_3]$. Una vez disuelto el metavanadato, se añadió una solución de 92,54 gr de nitrato de cadmio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 300 ml. de agua. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 145,5 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 300 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 25. 17,7 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 130 ml. de amoníaco acuoso al 10%. Inmediatamente después se añadió amoníaco acuoso al 10%, ajustando de este modo el pH a 4,0 para formar un precipitado. El precipitado se trató de la misma forma que el del Ejemplo 84, para preparar un catalizador.

30.

En los Ejemplos 90 y 94, utilizando el cataliza-



dor preparado de esta forma, se llevarón a cabo las reacciones de oxidación de propileno e isobutileno, respectivamente, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 84.

5. En los ejemplos 91 y 92 se siguió el procedimiento del Ejemplo 90, variandose las condiciones del procedimiento tal como sigue y permaneciendo las restantes esencialmente iguales.

	Ejemplo 91	Ejemplo 92
10. Cantidad de catalizador	10 ml.	30 ml.
Temperatura de reacción	420° C	380° C
Tiempo de contacto	1,3 segundos	3,9 segundos

15. En el Ejemplo 93 se siguió el procedimiento del Ejemplo 90, en el que la razón molar de propileno, amoniaco, aire y vapor era 15:27:312:106, permaneciendo el resto de las condiciones iguales en esencia.

Los resultados se muestran en la Tabla XII.

Ejemplos 95 - 98.

Catalizador Bi-Mo-W-Cd-V (2)

20. Se disolvieron 27,0 gr. de paratungstato de amonio $[(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O]$ en 2 l de agua mantenida entre 70 y 80° C, mientras se agitaba. A continuación se añadieron a la solución 11,7 gr. de metavanadato de amonio $[NH_4VO_3]$. Después de haberse disuelto el metavanadato,

25. una solución de 92,54 gr. de nitrato de cadmio $[Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en 200 ml. de agua se añadió a la solución. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 145,5 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en 300 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de

30. 17,7 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 130 ml. de amoniaco acuoso al 10%. La solución mezclada



se calentó mientras se agitaba, hasta la sequedad, en una fuente de evaporación en un baño de arena, y a continuación se calcinó a 550° C, durante 16 horas.

5. En el Ejemplo 95, utilizando el catalizador - preparado de esta forma, se siguió el procedimiento del Ejemplo 84.

10. En los Ejemplos 96, 97, y 98 se siguió el procedimiento del Ejemplo 95, utilizándose catalizadores que contenían los cinco ingredientes metálicos, a razones variadas.

Los resultados se muestran en la Tabla XII.

Ejemplo 99.

Catalizador Bi-Mo-W-Ca-V.

15. Se siguió para la preparación de catalizador el procedimiento del Ejemplo 84, en el que las cantidades de paratungstato de amonio y de molibdato de amonio utilizadas fueron de 13,5 gr. en lugar de 27 y de 53,1 gr en lugar de 17,7 gr., respectivamente, y se usaron 23,6 gr. de nitrato de calcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ en lugar de los 20. 89,2 gr. de nitrato de zinc, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas.

25. Utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno - por el procedimiento del Ejemplo 84. Los resultados se muestran en la Tabla XII.

Ejemplo 100.

Catalizador Bi-Mo-W-Sr-V.

30. Se siguió para la preparación del catalizador el procedimiento del Ejemplo 84, en el que se utilizaron 85,1 gr. de nitrato de estroncio $(Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ en lugar de los 89,2 gr. de nitrato de zinc siendo todas las

415208



demás condiciones esencialmente las mismas.

Utilizando el catalizador así preparado, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno por el procedimiento del Ejemplo 84. Los resultados se muestran en la Tabla XII.

5.

Ejemplos 101 y 102.

Catalizador Bi-Mo-W-Ba-V.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 84 para la preparación de catalizador, utilizándose 78,4 gr. de nitrato de bario $[Ba(NO_3)_2]$ en lugar de los 89,2 gr. de nitrato de zinc y permaneciendo todas las demás condiciones esencialmente iguales.

10.

Utilizando el catalizador así preparado, se llevarón a cabo las reacciones de amoxidación de propileno (Ejemplo 101) y de isobutileno (Ejemplo 102), respectivamente, por el procedimiento del Ejemplo 84. Los resultados se muestran en la Tabla XII.

15.

Ejemplo 103.

Catalizador Bi-Mo-W-Ni-V.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 84 para la preparación de catalizador, utilizándose una solución de 87,2 gr. de nitrato de níquel $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ en 100 ml. de agua, en lugar de la solución de 89,2 gr. de nitrato de zinc en 300 ml. de agua, siendo todas las demás condiciones esencialmente las mismas.

20.

Utilizando el catalizador preparado de este modo, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el procedimiento del Ejemplo 84. Los resultados se muestran en la Tabla XII.

25.

Ejemplos 104 y 105.

Catalizador Bi-Mo-W-Mn-V.

30.

415208



5. Se siguió para la preparación de catalizador el procedimiento del Ejemplo 84, en el que se utilizó una solución de 86,1 gr. de nitrato de manganeso $\sqrt{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ en 600 ml. de agua, en lugar de la solución de 89,2 gr. de nitrato de zinc en 300 ml. de agua, siendo todas las demás condiciones iguales en esencia.

10. En el ejemplo 104, utilizando el catalizador preparado de esta manera, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por el procedimiento del Ejemplo 84. Los resultados se muestran en la Tabla XII.

En el Ejemplo 105, se siguió el procedimiento del Ejemplo 104, utilizándose un catalizador que contenía los cinco ingredientes metálicos a razones atómicas variadas.

15. Los resultados se muestran en la Tabla XII.

Ejemplo comparativo 3.

Catalizador Bi-Mo-V.

20. Se disolvieron 11,7 gr. de metavanadato de amonio $\sqrt{\text{NH}_4\text{VO}_3}$ en 500 ml. de agua mantenida entre 70 y 80° C. A esta solución se añadieron a gotas, al mismo tiempo, una solución de 97,0 gr. de nitrato de bismuto $\sqrt{\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ en 200 ml. de ácido nítrico al 10% y una solución de 17,7 gr. de molibdato de amonio $\sqrt{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$ en 130 ml. de amoníaco acuoso al 10%. Inmediatamente después, se añadió amoníaco acuoso al 10%, ajustando así el pH a 4,0 para formar un precipitado. El precipitado se trató de la misma manera que el del Ejemplo 84, para preparar un catalizador.

30. Utilizando el catalizador preparado de esta forma, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno, por medio del procedimiento del Ejemplo 84. Los resultados se muestran en la Tabla XII.



Tabla XII

Ejemplo Nº	Material de alimentación	Produc to	Catalizador	Razon atomica	Conver sion (%)	Selec tividad (%)	
5.	84	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Zn-V	3:1:1:3:1	93,8	86,7
	85	"	"	"	"	96,0	85,1
	86	"	"	"	"	89,5	87,1
10.	87	Isobuti- leno	MAN	"	"	97,3	85,5
	88	Propileno	AN	"	1:1:1:3:1	91,1	85,0
	89	"	"	"	3:1,5:0,5 :2:0,5	94,5	86,1
	90	"	"	Bi-Mo-W-Ca-V	3:1:1:3:1	97,8	85,0
	91	"	"	"	"	99,9	83,3
	92	"	"	"	"	92,3	85,8
	93	"	"	"	"	98,0	86,1
15.	94	Isobuti- leno	MAN	"	"	99,0	84,8
	95	Propileno	AN	"	"	95,9	87,3
	96	"	"	"	1:0,5:1: 2:1	95,8	85,5
20.	97	"	"	"	3:3:1:2:2	96,7	85,1
	98	"	"	"	0,7:1:1: 0,5:0,5	95,1	86,4
	99	"	"	Bi-Mo-W-Ca-V	3:3:0,5: 1:1	94,4	83,0
	100	"	"	Bi-Mo-W-Sr-V	3:1:1:3:1	93,0	82,2
25.	101	"	"	Bi-Mo-W-Ba-V	3:1:1:3:1	93,9	82,1
	102	Isobuti- leno	MAN	"	"	94,0	85,4

415 208 2



Ejemplo No	Material de alimentación	Producto	Catalizador	Razón atómica	Conversión (%)	Selektividad (%)
103	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ni-V	3:1:1:3:1	95,5	81,0
104	"	"	Bi-Mo-W-In-V	"	92,4	85,5
105	"	"	"	3:3:1:1:1	93,8	84,6
Comparativo 3	"	"	Bi-Mo-V	2:1:1	64,5	79,5

10.

Ejemplo 106.

Catalizador Bi-Mo-W-V

15.

Se añadieron a gotas, al mismo tiempo, a 1 l de agua, 106 ml. de una solución de 378 gr. de molibdato de amonio $[(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en amoniaco acuoso al 9,3% (la concentración de molibdato de amonio: 0,307 mol/litro) y 167 ml. de una solución de 562,9 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en ácido nítrico al 13,8%. Inmediatamente después se añadió rápidamente amoniaco acuoso al 10% a la solución mezclada, ajustando así el pH a 4 - 4,5,

20.

seguido por agitación durante tres horas, para completar la reacción. Después de dejar transcurrir la noche a temperatura ambiente, se retiró un coprecipitado sedimentado. El coprecipitado fue lavado suficientemente mediante decantaciones repetidas, filtrado y secado a una temperatura de 120° a 130° C durante 16 horas. Sucesivamente el coprecipitado seco fué calcinado a 540° C durante 16 horas, mientras se soplabá aire. De este modo, se preparó molibdato de bismuto $[Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3]$. El molibdato de bismuto se identificó por los resultados del diagrama de difracción de rayos X.

25.

El coprecipitado fue lavado suficientemente mediante decantaciones repetidas, filtrado y secado a una temperatura de 120° a 130° C durante 16 horas. Sucesivamente el coprecipitado seco fué calcinado a 540° C durante 16 horas, mientras se soplabá aire. De este modo, se preparó molibdato de bismuto $[Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3]$. El molibdato de bismuto se identificó por los resultados del diagrama de difracción de rayos X.

30.

240 ml. de una solución de 83,3 gr. de ácido

415208



- túngstico $[WO_3 \cdot H_2O]$ disueltos en amoniaco acuoso al -
9,3% (por lo tanto, la solución es una solución de tungstato de amonio con una concentración de 0,66 mol/ litro),
y 240 ml. de una solución de 485,1 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en ácido nítrico al 13,8% (la concentración del nitrato de bismuto: 1,0 mol/ litro) se mezclaron entre sí mientras se agitaban. La solución mezclada se calentó hasta la sequedad, hasta que cesó la generación de nitrato de amonio y de óxido de nitrógeno. Se añadió una pequeña cantidad de agua al sólido seco, seguida de amasado durante 2 horas aproximadamente. Después de ser secado de $120^\circ C$ a $130^\circ C$ durante 16 horas aproximadamente, el sólido seco fue calcinado a $540^\circ C$ durante 16 horas, mientras se soplaba aire. De esta manera se preparó tungstato de bismuto $[3Bi_2O_3 \cdot 4WO_3]$. El tungstato de bismuto se identificó por los resultados del diagrama de difracción de rayos X.

- Por el procedimiento similar al de preparación del tungstato de bismuto que se menciona arriba, se preparó vanadato de bismuto $[BiVO_4]$ a partir de 175 ml. de una solución de 116,98 gr. de metavanadato de amonio - $[NH_4VO_3]$ en ácido oxálico al 10% (la concentración de metavanadato de amonio 1,22 mol/ litro) y 160 ml. de una solución de 485,1 gr. de nitrato de bismuto $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ en ácido nítrico al 13,8 (la concentración del nitrato de bismuto, 1,0 mol/ litro).

- El molibdato de bismuto, el tungstato de bismuto y el vanadato de bismuto preparados de esta manera se mezclaron en una proporción tal que la razón atómica de Bi:Mo+W:V era 11:4:4:1. La mezcla se amasó junto con una pequeña cantidad de agua, aproximadamente durante dos -



5. horas. La pasta fue secada a una temperatura de 120 a 130° C durante 16 horas aproximadamente, y a continuación se calcinó a 540° C aproximadamente durante 16 horas aproximadamente, mientras se soplaba aire contra el sólido - secado. El sólido calcinado se preparó en grano de malla 14 a 20 (Tamiz standard de Tyler), que se empleó como catalizador.

10. 4 ml. del catalizador se introdujeron en un tubo de reacción, de acero inoxidable, en forma de U, con un diámetro interior de 8 mm. A través del tubo de reacción que contenía el catalizador, mantenido a 470° C., se pasó a un régimen de flujo de 80,5 ml./minuto, una mezcla gaseosa de propileno, amoniaco, vapor y aire, siendo la razón molar de los cuatro componentes 1:1:2:7,5, respectivamente. El tiempo de contacto fue aproximadamente de 3 segundos. Los resultados se muestran en la Tabla - XIII.

Ejemplos 107 - 111.

Catalizador Bi-Mo-W-Fe, Ti, Al o Zr.

20. Por procedimientos similares al de preparación de vanadato de bismuto del Ejemplo 106 se prepararon ferrato de bismuto $[BiFeO_3]$, titanato de bismuto $[Bi_2Ti_2O_7]$, aluminato de bismuto $[BiAlO_3]$ y zirconato de bismuto $[Bi_2(ZrO_3)_3]$, utilizandose, respectivamente, una solución de nitrato de bismuto en ácido nítrico; una solución acuosa de nitrato férrico $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, dióxido de titanio - $[TiO_2]$, una solución acuosa de nitrato de aluminio $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ y una solución acuosa de nitrato de zirconio - $[ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$.

30. A partir de cada uno de estos cuatro compuestos y del molibdato de bismuto mencionado en el Ejemplo 106 y



del tungstato de bismuto mencionado en el Ejemplo 106, se preparó un catalizador que contenía los cuatro metales es decir Bi, Mo, W y Fe, Yi, Al o Zr, de la misma manera que en el Ejemplo 106.

5. Utilizando el catalizador así preparado, se llevaron a cabo las reacciones de amoxidación de propileno e isobutileno, respectivamente, por el mismo procedimiento que el del Ejemplo 106. Los resultados se muestran en la Tabla XIII.

10. Tabla XIII

Ejemplo No	Material de alimentación	Producto	Catalizador	Razón atómica	Conversión (%)	Selectividad (%)
15. 106	Propileno	AN	Bi-Mo-W-V	11:4:4:1	90,1	93,9
107	"	"	Bi-Mo-W-Fe	11:4:4:1	88,6	90,6
108	Isopropileno	MAN	"	"	89,9	86,9
109	Propileno	AN	Bi-Mo-W-Ti	11:4:4:1	91,0	89,3
110	"	"	Bi-Mo-W-Al	11:4:4:1	92,8	89,0
20. 111	"	"	Bi-Mo-W-Zr	11:4:4:1	90,4	90,3

N O T A

25. Descrito suficientemente el objeto de la presente Patente de Invención -que se acoge a los derechos de prioridad de las Patentes japonesas núms. 51609/72, de 26 de mayo de 1.972; 55600/72, de 6 de junio de 1.972; - 77616/72, de 4 de agosto de 1.972; 95763/72, de 26 de septiembre de 1.972; 103223/72, de 17 de octubre de 1.972; - 30. 103224/72, de 17 de octubre de 1.972 y 25686/73 de 6 de -



marzo de 1.973-, se declara que lo que constituye su -
esencialidad y para lo que se pide la correspondiente -
protección es lo que se concreta en las siguientes rei-
vindicações:

- 5. 1ª.- Procedimiento para la amoxidación catalíti-
ca de propileno o isobutileno, caracterizado por poner en
contacto, en la fase de vapor a una temperatura elevada,
una mezcla de propileno o isobutileno, amoniaco y oxígeno
con un catalizador que tiene una composición correspondien-
te a la fórmula empírica $BiMo_a W_b II_c X_d O_e$, en la que II es
10. por lo menos un metal seleccionado entre los del Grupo II
de la Tabla Periódica; X es por lo menos un metal selec-
cionado entre los del grupo consistente en aluminio, tita-
nio, circonio, niobio, tántalo, vanadio, cromo, manganeso,
15. hierro, cobalto y níquel; y a, b, c y d son, cada una, un
número que indica una relación atómica del metal respec-
tivo a bismuto y que queda dentro de los siguientes orde-
nes: a = 0,3 a 10; b = 0,05 a 3,0; c = 0 a 6,0; d = 0 a 5,0
y c + d = 0,005 a 11,0 y e es un número que satisface la
20. valencia media de los metales empleados.

- 25. 2ª.- Procedimiento para la amoxidación catalíti-
ca de propileno o isobutileno, según la reivindicación
1ª, caracterizado por que dichos a, b, c y d son números
que quedan dentro de los siguientes órdenes: a = 0,5 a 3,0
b = 0,5 a 1,5; c = 0 a 5,0; d = 0,1 a 4,0 y c + d = 0,1
a 9,0.

- 30. 3ª.- Procedimiento para la amoxidación catalíti-
ca de propileno o isobutileno, según la reivindicación 1ª
caracterizado por que dicho metal II es por lo menos uno
seleccionado del grupo consistente en calcio, bario, zinc,
cadmio, estroncio, magnesio y mercurio.

415208



5: 4^a.- Procedimiento para la amoxidación catalítica de propileno o isobutileno, según la reivindicación 1^a, caracterizado, porque dicho metal II es por lo menos uno seleccionado del grupo consistente en calcio bario y zinc.

10. 5^a.- Procedimiento para la amoxidación catalítica de propileno o isobutileno, según la reivindicación 1^a caracterizado además, porque el catalizador como componente metálico esencial, en una cantidad tal que la relación atómica de cromo a bismuto es del orden de 0,1 a 3,0.

15. 6^a.- Procedimiento para la oxidación catalítica de propileno o isobutileno, según la reivindicación 1^a, caracterizado por que dicha mezcla tiene una relación molar de amoníaco a propileno o isobutileno del orden de 0,5 : 1 a 3 : 1 y una relación molar de oxígeno a propileno o isobutileno del orden de 0,8 : 1 a 4 : 1.

20. 7^a.- Procedimiento para la amoxidación catalítica de propileno o isobutileno, según la reivindicaciones 1^a o 6^a, caracterizado por que dicha mezcla contiene además, por lo menos 0,5 mol de vapor por mol de propileno o isobutileno.

25. 8^a.- Procedimiento para la amoxidación catalítica de propileno o isobutileno, según la reivindicación 1^a, caracterizado por que dicha mezcla es puesta en contacto con el catalizador a una temperatura de 300 a 500° C.

30. 9^a.- Procedimiento para la amoxidación catalítica de propileno o isobutileno, según la reivindicación 1^a, caracterizado por que dicha mezcla es puesta en contacto con el catalizador durante un periodo de 0,3 a 20 segundos.



415 208

10ª.- Procedimiento para la amoxidación catalítica de propileno o isobutileno.

Todo según se describe y reivindica en la presente Memoria, que consta de cincuenta y una hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 de mayo de 1.973

EL AGENTE:
P. O.