

439592

9 SET. 1975

P.-60.855

File 4792

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA
por VEINTE años

A nombre de THE STANDARD OIL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Midland Building, Cleveland Ohio 44115,
Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CATALIZADORES DE OXIDACION"

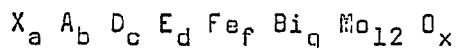
Int. Cl.: <u>B01J</u>

Fundamento de la invención

Son conocidos catalizadores que son mejorados mediante la presente invención. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 3.642.930 y 3.414.631. Aun cuando estos catalizadores de la técnica son catalizadores de oxidación deseables, los catalizadores de la invención tienen ventajas significativas sobre estos otros catalizadores.

Resumen de la Invención

La presente invención se refiere a catalizadores de oxidación de fórmula:



en la que X es ytrio, zirconio, plata, azufre, cerio, torio, praseodimio, rutenio, galio, niobio, germanio, cromo, estaño, manganeso, indio, cobre, wolframio, tántalo, telurio, lantano o sus mezclas; A es un metal alcalino, talio u sus mezclas; D es níquel, cobalto, magnesio, estroncio, calcio, zinc, cadmio o sus mezclas; E es fósforo, arsénico, boro, wolframio, antimonio o sus mezclas; y en la que a es mayor que 0 y menor que 5; b y d son 0-4; c es 0,1 a 20; f y g son 0,1-10; y x es el número de oxígenos necesario para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.

La invención se refiere a cualquiera de los catalizadores que están delimitados por la fórmula anterior. Estos catalizadores se preparan como se indica en las realiza-

ciones específicas y son útiles para un amplio rango de reacciones de oxidación conocidas. En estas reacciones, el nuevo catalizador de la invención sustituye a los catalizadores empleados con anterioridad y la reacción se efectúa sustancialmente bajo las mismas condiciones. Es de especial interés la oxidación, deshidrogenación oxidante de olefinas, pero se consideran también, para estos catalizadores, otras reacciones tales como la oxidación y amoxidación (oxidación con amoniac) de compuestos aromáticos sustituidos con metilos.

10

Realizaciones específicas

Ejemplos 1-9 - Deshidrogenación oxidante de 1-buteno.

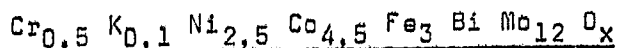
15

Se construyó un reactor con un tubo de acero inoxidable de 0,8 cm de diámetro que tenía una entrada para las sustancias reaccionantes y una salida para los productos. El reactor tenía una zona de reacción que podía cargarse con 2,5 cc de catalizador.

20

Se prepararon según se describe más adelante, varios catalizadores de la invención. Todos los catalizadores contenían 80% de ingredientes activo y 20% de sílice,

Ejemplo 1



25

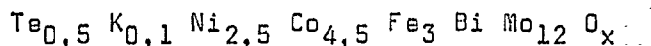
En 100 ml de agua se disolvieron 63,56 g de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y se añadieron

51,66 g de sol de sílice al 40% Malco, con agitación y calentamiento. A esta suspensión se añadieron 1,50 g de CrO₃.

5 Por separado se calentaron y disolvieron en 10 cc de agua 36,36 g de nitrato férrico, Fe(NO₃)₃·9H₂O. Después se disolvieron en la solución 14,55 g de Bi(NO₃)₃·5H₂O, 39,29 g de Co(NO₃)₂·6H₂O, 21,81 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O y 3,03 g de una solución al 10% de KNO₃. La solución de nitrato se añadió lentamente a la suspensión que contenía el molibdeno. La mezcla se calentó y agitó hasta que comenzó a espesarse. El sólido se secó en una estufa a 120°C agitando ocasionalmente. El catalizador final se calcinó en aire a 550°C durante 16 horas.

Ejemplo 2

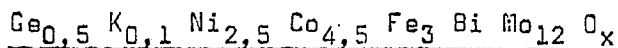
15



El catalizador se preparó del mismo modo indicado en el Ejemplo 1, con la excepción de que el CrO₃ se sustituyó por TeCl₄.

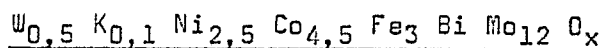
Ejemplo 3

20



El catalizador se preparó del mismo modo indicado en el Ejemplo 1, con la excepción de que el CrO₃ se sustituyó por 1,57 g de GeO₂.

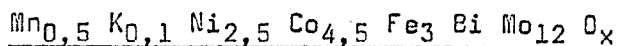
Ejemplo 4



El catalizador se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 1, con la excepción de que el CrO_3 se sustituyó con 4,04 g de $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$.

5

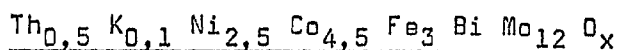
Ejemplo 5



El catalizador se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 1, con la excepción de que el CrO_3 se sustituyó por 5,37 g de una solución al 50% de nitrato de manganeso.

10

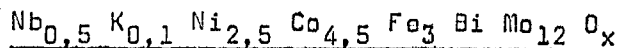
Ejemplo 6



El catalizador se preparó como se ha indicado en el Ejemplo 1, con la excepción de que el CrO_3 se sustituyó por 8,28 g de $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$.

15

Ejemplo 7



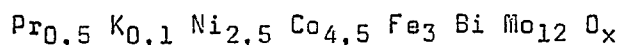
En 50 cc de agua caliente se disolvieron 31,8 g de heptamolibdato de amonio. A esta solución se añadieron 2,0 g de $NbCl_5$ suspendidos en agua, 26,5 g de sol de sílice al 40% Nalco y una mezcla de 10,9 g de nitrato de níquel y 19,7 g de nitrato de cobalto.

20

25

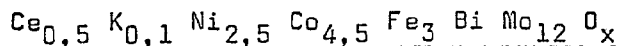
5 Por separado se preparó una solución de 18,2 g de nitrato férrico, 7,2 g de nitrato de bismuto y 0,19 g de KOH en forma de solución al 45%, y la solución se añadió lentamente a la suspensión de molibdeno. El resto de la preparación fué igual que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 8



10 El catalizador se preparó como se ha indicado en el Ejemplo 1, con la excepción de que el CrO_3 se sustituyó por 2,60 g de PrO_2 .

Ejemplo 9



15 El catalizador se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 1, con la excepción de que el CrO_3 se sustituyó por 8,22 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

20 Las muestras del catalizador fueron molidas y tamizadas proporcionando una fracción de 0,84 a 0,42 mm que se cargó a la zona de reacción de 2,5 cc del reactor. Una alimentación de 1-buteno/aire/vapor de agua, con una proporción molar de 1/11/4 se cargó sobre el catalizador a una temperatura de 350°C durante un tiempo de contacto aparente de un segundo.

25 Los resultados de estos experimentos se indican

en los términos siguientes:

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{olefina reaccionada} \times 100}{\text{olefina alimentada}}$$

5

$$\% \text{ de selectividad} = \frac{\text{producto recuperado} \times 100}{\text{olefina reaccionada}}$$

$$\% \text{ de rendimiento en un solo paso} = \frac{\text{producto recuperado} \times 100}{\text{olefina alimentada}}$$

10 Los resultados de estos experimentos se indican en la Tabla I. La isomerización de 1-buteno no se toma en consideración como olefina reaccionada.

Tabla I

15 Deshidrogenación oxidante de 1-buteno a butadieno

con $X_{0,5} K_{0,1} Ni_{2,5} Co_{4,5} Fe_3 Bi Mo_{12} O_x$

Ejemplo	Catalizador, X=	Resultados, %		
		Conversión	Selectividad a butadieno	Rendimiento de butadieno en un solo paso
20	1 Cr	100	98	97,7
	2 *	98,8	98	97,3
	3 Ge	98,8	98	96,8
	4 W	98,6	96	95,7
25	5 *	98,4	97	95,2

Tabla I (continuación)

Ejemplo	Catalizador, X=	Resultados, %		
		Conversión	Selectividad a butadieno	Rendimiento de butadieno en un solo paso
5 6 *	Th	98,4	97	95,2
7	Nb	97,6	95	92,6
8 *	Pr	92,1	97,5	94
9 *	Ce	92,1	100	92

10 * sin vapor de agua en la alimentación

Ejemplos 10-17 - Deshidrogenación oxidante de 1-buteno con catalizadores que contienen germanio

Se prepararon diversos catalizadores que contenían germanio del siguiente modo:

15

Ejemplo 10

Se preparó el catalizador del mismo modo que el catalizador del Ejemplo 1 con la excepción de que no se añadió potasio y de que el CrO_3 se sustituyó por 1,57 g de GeO_2 .

20

Ejemplo 11

Se preparó el catalizador como se indica en el Ejemplo 10, excepto que se añadió la cantidad normal de potasio y se usaron 61,04 g de nitrato de níquel en lugar del níquel y el cobalto.

25

Ejemplo 12

Se preparó el catalizador según se ha indicado en el Ejemplo 11, con la excepción de que el nitrato de níquel se substituyó por 61,12 g de nitrato de cobalto.

5

Ejemplo 13

Se preparó el catalizador según se ha indicado en el Ejemplo 11, con la excepción de que se usaron 72,83 g de heptamolibdato de amonio y 3,03 g de una solución de KOH al 45%.

10

Ejemplo 14

Se preparó el catalizador según se ha indicado en el Ejemplo 11, con la excepción de que se añadieron 53,85g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en lugar del níquel y el cobalto, y se usaron 3,22 g de $GeCl_4$ en lugar de GeO_2 .

15

Ejemplo 15

Se preparó el catalizador según se ha indicado en el Ejemplo 11, excepto que el nitrato de níquel fue sustituido por nitrato de magnesio y se usó $GeCl_4$ según se indica en el Ejemplo 14.

20

Ejemplo 16

Se preparó el catalizador según se ha indicado

25

en el Ejemplo 11, con la excepción de que el cobalto fue sustituido por nitrato de manganeso en forma de solución al 50%.

Ejemplo 17

5

Se preparó el catalizador según se ha indicado en el Ejemplo 11, excepto que se usaron 2,72 g de GeCl_4 para el germanio, 21,48 g de una solución de nitrato de manganeso al 50% reemplazaron al níquel y se emplearon 3,03 g de una solución de KOH al 45%.

10

Los catalizadores fueron ensayados según se indica en los Ejemplos 1-9. Los resultados se indican en la Tabla II.

Tabla II

Catalizadores que contienen germanio para convertir 1-buteno en butadieno

<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Resultados, %</u>		
		<u>Conversión=Selectividad</u>	<u>en un solo paso</u>	<u>Rendimiento</u>
10	GeO, 5Ni ₂ , 5Co ₄ , 5Fe ₃ BiMo ₁₂ O _x	98,8	91	90,4
11	GeO, 5K ₀ , 1Ni ₇ Fe ₃ BiMo ₁₂ O _x	99,9	94	94,3
12	GeO, 5K ₀ , 1Co ₇ Fe ₃ BiMo ₁₂ O _x	87,4	99	86,8
13	GeO, 5K ₀ , 8Ni ₂ , 5Co ₄ , 5Fe ₃ BiMo ₁₃ , 75O _x	100,0	99	99,2
14	GeO, 5K ₀ , 1Mg ₇ Fe ₃ BiMo ₁₂ O _x	98,7	98	96,8
15	GeO, 5K ₀ , 1Mg ₂ , 5Co ₄ , 5Fe ₃ BiMo ₁₂ O _x	99,4	99	98,1
16	GeO, 5K ₀ , 1Ni ₂ , 5Mn ₄ , 5Fe ₃ BiMo ₁₂ O _x	96,9	97	93,7
17	GeO, 4K ₀ , 8Mn ₂ Co ₅ Fe ₃ BiMo ₁₂ O _x	55,2	99	54,6

Ejemplo 18 - Dos activadores en un catalizador que contiene talio

Se preparó un catalizador de fórmula 80% de $\text{Ge}_{0,5} \text{Cr}_{1,5} \text{Tl}_{0,1} \text{Ni}_2 \text{Co}_3 \text{Fe}_{0,5} \text{Bi Mo}_{12} \text{O}_x$ y 20% de SiO_2 , del mismo modo que se ha descrito para los ejemplos anteriores, y se usó en la oxideshidrogenación de 1-buteno usando una proporción de 1-buteno/aire de 1/11, una temperatura de 350°C y un tiempo de contacto aparente de un segundo. La conversión del 1-buteno fue de 89,6%, la selectividad del 98% y el rendimiento en un solo paso fue de 88,1%.

Ejemplo 19 - Catalizador que contiene cesio

Se preparó un catalizador de fórmula 80% de $\text{Mn}_{0,5} \text{Cs}_{0,1} \text{Ni}_{2,5} \text{Co}_{4,5} \text{Fe}_3 \text{Bi Mo}_{12} \text{O}_x$ y 20% de SiO_2 según se indica en el Ejemplo 5, con la excepción de que el compuesto de potasio se sustituyó por 0,59 g de nitrato de cesio, CsNO_3 . Usando la alimentación y las condiciones del Ejemplo 18, se convirtió 1-buteno en el 100% en productos, la selectividad para butadieno fue de 99% y el rendimiento en un solo paso fue de 98,6%.

Ejemplos 20-28 - Oxideshidrogenación de 2-buteno.

Se usaron catalizadores preparados en los ejemplos anteriores en la oxideshidrogenación de 2-buteno a butadieno. Usando el reactor, los volúmenes de catalizador de los ejemplos anteriores y un tiempo de contacto aparente de un segundo, se hizo reaccionar una mezcla de 57,5% de trans-

y 42,5% de cis-2-buteno. La proporción de 2-buteno/aire fue de 1/11. Los resultados de estos experimentos se indican en la Tabla III. Los paréntesis en torno a elementos de la fórmula del catalizador muestran elementos copiados en los últimos experimentos.

5

Tabla III

Oxidohidrogenación de 2-buteno a butadieno

<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	Temp. de reacción, C	Resultados, %	
			<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u> en un solo paso
20	CeO ₅ (K ₀ ,1Ni ₂ ,5Co ₄ ,5Fe ₃ BiMo ₁₂ O _x)	350	95,4	93
21	NbO ₅ (")	"	93,0	95
22	PrO ₅ (")	375	97,7	89
23	MnO ₅ (")	385	95,1	93
24	CrO ₅ (")	"	95,6	95
25	GeO ₅ (")	"	84,4	95
26	W ₂ O ₅ (")	"	85,0	95
27	ThO ₅ (")	400	90,5	92
28*	GeO ₅ K ₀ ,8Ni ₂ ,5Co ₄ ,5Fe ₃ BiMo ₁₃ ,75O _x	375	95,7	90

* tiempo de contacto, 4 segundos

Ejemplos 29-37 - Operación a proporciones elevadas de aire a olefina.

Se usaron catalizadores de la invención, preparados según se ha descrito anteriormente, para oxideshidrogenar una mezcla de 2-buteno del mismo modo que se ha indicado para los ejemplos 20-28 con la excepción de que la proporción de 2-buteno/aire fue de 1/31. La temperatura de reacción fue de 350°C y el tiempo de contacto aparente de un segundo. Los resultados de estos experimentos se indican en la Tabla IV. El catalizador de lantano del Ejemplo 37 se preparó sustituyendo el CrO₃ en el catalizador del Ejemplo 1 por 6,22 g de La(NO₃)₃·5H₂O.

Tabla IV

15

Oxideshidrogenación de 2-buteno con catalizadores de $X_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$

Ejemplo	Catalizador, X=	Resultados, %		
		Conversión	Selectividad	Rendimiento en un solo paso
20	29 Mn	100,0	97	96,8
	30 Cr	96,6	96	92,5
	31 ¹ . Nb	100,0	93	92,8
	32 Ce	100,0	89	88,9
	33 ¹ . Ce	100,0	91	90,9
25	34 Ge	81,5	98	80,0

Tabla IV (continuación)

	Ejemplo	Catalizador, X=	Resultados, %		
			Conversión	Selectividad	Rendimiento en un solo paso
5	35 ²	W	92,9	91	84,2
	36 ²	Th	96,7	90	86,7
	37	La	100,0	95	95,4

1. Temperatura de reacción 340°C

2. Temperatura de reacción 385°C

10

Ejemplo 38 - Proporciones de aire altas con diferentes catalizadores con potasio.

Se preparó un catalizador de 80% de $W_{0,5}K_{0,5}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$ y 20% de SiO_2 según se ha descrito en el

15 Ejemplo 9, con la excepción de que se añadió cinco veces el potasio. Usando la mezcla anterior de 2-buteno en una proporción de aire a buteno de 31, un tiempo de contacto aparente de un segundo y una temperatura de 385°C, se ensayó este catalizador para la producción de butadieno. La conversión del

20 2-buteno fue de 96,4%, la selectividad de 91% y el rendimiento en un solo paso de 88,1%.

Ejemplo 39 - Oxidashidrogenación de isoampleno

Con el catalizador del Ejemplo 13, en un reactor que tenía una zona de reacción de 5 cc, se oxidashidrogenó una mezcla de volúmenes iguales de 2-metil-1-buteno y

25

2-metil-2-buteno para dar isopreno. A 400°C y un tiempo de contacto aparente de dos segundos, la conversión del isoamileno fue de 85,9%, la selectividad a isopreno fue de 82% y el rendimiento en un solo paso a isopreno fue de 70,2%.

5 Ejemplo 40 - Preparación de isopreno con catalizador con Cr.

Del mismo modo indicado en el Ejemplo 39, se usó el catalizador del Ejemplo 1 para preparar isopreno. La conversión fue de 86,2%, la selectividad de 70% y el rendimiento en un solo paso de 60,5%.

10 Ejemplos comparativos A y B y Ejemplos 41-74 - Comparación de catalizadores que contienen activadores de la invención con un catalizador base.

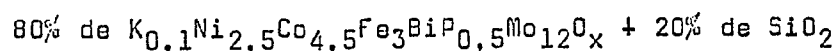
Se construyó un reactor de lecho fijo de 5 cc con un tubo de acero inoxidable de 8 mm de diámetro interior. Se cargaron al reactor catalizadores preparados según se describe más adelante y se calentó a 420°C en una corriente de aire. A la temperatura de reacción para el Ejemplo Comparativo B y los Ejemplos 41-74, se hizo pasar sobre el catalizador, con un tiempo de contacto de tres segundos, una composición reaccionante de propileno/amoniaco/oxígeno/nitrógeno/vapor de agua de 1,8/2,2/3,6/2,4/6. El PPH (definido como el peso de olofina cargado por peso de catalizador por hora) para la reacción fue de 0,10.

20
25 Para el Ejemplo Comparativo A, se usó una carga reaccionante de propileno/amoniaco/oxígeno/nitrógeno/va-

por de agua en la proporción de 1/1, 1/2, 1/7, 9/4 a una temperatura de 420°C. Se usó un tiempo de contacto de 6 segundos. El PPH fue de 0,03. Este ejemplo se incluye para mostrar un catalizador de base que actúa bajo condiciones de operación normales a un PPH bajo.

Los catalizadores fueron preparados de la manera siguiente:

Ejemplos Comparativos A y B



Se preparó una solución de 127,1 g de heptamolibdato de amonio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ y agua. A esta solución se añadieron 6,9 g de una solución al 42,5% de H_3PO_4 y 102,7g de sol de sílice al 40% Nalco para formar una suspensión. Por separado se preparó una solución acuosa que contenía 72,7 g de nitrato férrico, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; 29,1 g de nitrato de bismuto, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$; 78,6 g de nitrato de cobalto $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 43,6 g de nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; y 6,1 g de solución al 10% de nitrato de potasio. La solución de nitratos metálicos se añadió lentamente a la suspensión. La suspensión resultante se evaporó hasta sequedad y el sólido obtenido se trató por calor a 290°C durante tres horas, a 425°C durante tres horas y a 550°C durante 16 horas.

Ejemplo 41

80% de GeO_2 , $6\text{K}_2\text{O}$, 1Ni_2 , 5Co_4 , $5\text{Fe}_3\text{BiP}_2\text{O}_5$, 12O_x + 20% de SiO_2

5 Se disolvieron 63,56 gramos de heptamolibdato de amonio en 60 cc de agua caliente. Esta solución se añadió a 53,25 g de sol de sílice al 40% Nalco. La mezcla se calentó con poco calor agitando constantemente, durante aproximadamente cinco minutos. A la suspensión formada se añadieron 3,46 g de H_3PO_4 en forma de solución al 42,5%, y la mezcla se calentó durante dos minutos.

10 Por separado se mezclaron 36,36 g de nitrato férrico con 10 cc de agua y se fundió en una placa caliente agitando constantemente. Sucesivamente se añadieron 14,55 g de nitrato de bismuto, 39,29 g de nitrato de cobalto, 21,80 g de nitrato de níquel, siempre esperando hasta que el nitrato metálico anterior se había fundido. Se combinaron 3,03 gramos de KNO_3 añadidos como solución al 10%, y se añadieron y fundieron 1,88 g de GeO_2 .

20 La solución que contenía nitratos metálicos se añadió lentamente a la suspensión y se aumentó el calentamiento hasta que la mezcla comenzó a espesarse. La mezcla se secó en una estufa a 120°C agitando ocasionalmente. El catalizador secado se calcinó a 550°C durante 16 horas.

Ejemplos 42-66

25 Los otros catalizadores de los ejemplos se pre-

pararon de idéntico modo que los catalizadores del Ejemplo 41. Se añadieron a los catalizadores al estado de óxidos, germanio, estaño, cromo y titanio. Se añadieron a los catalizadores cobre y plata al estado de nitratos. Se añadieron a los catalizadores rutenio y berilio al estado de cloruros. Se incorporó wolframio al catalizador al estado de wolframato de amonio, añadido junto con el heptamolibdato de amonio. Aun cuando se usaron aniones diferentes, el anión particular del componente catalítico no se consideró que fuera crítico.

En aquellos catalizadores que no contenían fósforo, los elementos activadores de la invención fueron añadidos al catalizador mediante la suspensión que contenía molibdeno.

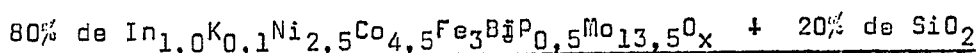
Ejemplo 67

80% de $Ga_{1,0}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{14}O_x$ + 20% de SiO_2

Del mismo modo descrito en los ejemplos anteriores, se preparó un catalizador usando una primera suspensión que contenía 24,7 g de heptamolibdato de amonio, 19,4 g de sílice al 40% Nalco y 1,15 g de una solución al 42,5% de H_3PO_4 . La segunda suspensión contenía 12,1 g de nitrato férrico, 4,8 g de nitrato de bismuto, 13,1 g de nitrato de cobalto, 7,3 g de nitrato de níquel, 1,0 g de una solución al 10% de nitrato de potasio y 2,5 g de nitrato de galio, $Ga(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$. Las suspensiones se reunieron, se evaporaron

y se trataron por calor según se ha indicado anteriormente.

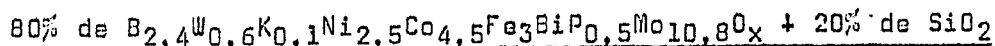
Ejemplo 68



5 Se preparó una primera suspensión que contenía
71,6 g de heptamolíbdate de amonio, 56,0 g de sol de sílice
al 40% Nalco y 3,4 g de una solución al 42,5% de ácido fos-
fórico. Se preparó una segunda suspensión que contenía 36,4 g
de nitrato férrico, 14,6 g de nitrato de bismuto, 39,3 g de
10 nitrato de cobalto, 21,8 g de nitrato de níquel, 3,0 g de
una solución al 10% de nitrato de potasio y 4,5 g de cloru-
ro de indio. Las suspensiones fueron reunidas y el cataliza-
dor sólido se trató por calor según se ha descrito anterior-
mente.

15

Ejemplo 69



 Se preparó una suspensión de 57,2 g de heptamo-
libdato de amonio, 4,8 g de heptawolframato de amonio,
20 $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,5 g de ácido bórico, 3,5 g de una solu-
ción al 42,5% de ácido fosfórico y 52,3 g de sol de sílice
al 40% Nalco. A esta suspensión se añadió una solución de
36,4 g de nitrato férrico, 14,6 g de nitrato de bismuto, 39,3
g de nitrato de cobalto, 21,8 g de nitrato de níquel y 3,0 g
25 de una solución al 10% de nitrato de potasio. La suspensión

resultante se evaporó y el sólido se trató por calor según se ha descrito anteriormente.

Los resultados de los experimentos en la amoxidación de propileno para producir acrilonitrilo se indican en la Tabla V. Los paréntesis usados en la Tabla V no tienen otro significado que poner claramente de manifiesto las diferencias en los catalizadores.

Tabla V

Preparación de acrilonitrilo
Comparación de catalizadores de la invención con un catalizador base.

Ejemplo	Ingredientes activos del catalizador		Rendimiento en un solo paso, %
	Comp.A=	(K _{0,1} Ni _{2,5} Co _{4,5} Fe ₃ BiP _{0,5} Mo ₁₂ O _x)	80,1*
	Comp.B=	(")	73,1
15	41	Ge _{0,6} (")	80,7
	42	Ge _{1,0} (")	76,4
	43	Sn _{0,5} (")	75,7
	44	Sn _{1,0} (")	75,0
	45	Cu _{0,1} (")	77,9
20	46	Ag _{0,1} (")	74,2
	47	Cr _{0,5} (")	78,3
	48	Ru _{0,1} (")	76,4
	49	Ti _{0,5} (K _{0,1} Ni _{2,5} Co _{4,5} Fe ₃ Bi P _{0,5} Mo ₁₂ O _x)	74,3
	50	Cu _{0,1} Ge _{0,6} (")	76,2
25	51	Ag _{0,1} Ge _{0,6} (")	75,4

Tabla V (continuación)

	Ejemplo	Ingredientes activos del catalizador	Rendimiento en un solo paso, %
	52	$Ru_{0,1}Ge_{0,6}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	79,3
5	53	$Cu_{0,1}B_{1,0}$ (")	76,7
	54	$Ag_{0,1}B_{1,0}$ (")	75,8
	55	$Ru_{0,1}B_{1,0}$ (")	76,5
	56	$Cr_{0,6}W_{0,6}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{10,8}O_x)$	73,7
	57	$Ge_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiP_{0,5}Mo_{12}O_x)$	79,1
10	58	$Cr_{0,5}Ge_{1,0}$ (")	79,2
	59	$Sn_{1,0}$ (")	76,6
	60	$W_{0,5}Ge_{1,0}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x)$	78,4
	61	$Cr_{0,5}(K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x)$	79,5
	62	$W_{0,5}$ (")	81,6
15	63	$Ti_{0,5}$ (")	78,6
	64	$Cu_{0,1}B_{0,5}$ (")	80,2
	65	$Sn_{0,5}$ (")	80,6
	66	$Ge_{0,5}$ (")	79,1
	67	$Ga_{1,0}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{14}O_x$	76,1
20	68	$In_{1,0}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{13,5}O_x$	76,1
	69	$B_{2,4}W_{0,6}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{10,8}O_x$	75,7

* El PPH es 0,03

Por tanto, puede apreciarse de los ejemplos anteriores que se obtienen altas conversiones por paso a valores altos del PPH usando los catalizadores de la invención.

Ejemplos 70-76 - Amoxidación de Propileno

Se prepararon diversos catalizadores de la invención del siguiente modo:

Ejemplo 70

5

80% de $Mn_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$ y 20% de SiO_2

Se empleó el mismo procedimiento que en los Ejemplos Comparativos A y B con la excepción de que se usaron 10,74 g de una solución al 50% en peso de $Mn(NO_3)_2$ en lugar del fósforo.

10

Ejemplo 71

80% de $Th_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$ y 20% de SiO_2

Se empleó el mismo procedimiento que anteriormente con la excepción de que se usaron 16,56 g de $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ en lugar del fósforo.

15

Ejemplo 72

80% de $Zr_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$ y 20% de SiO_2

Se empleó el mismo procedimiento, con la excepción de que se usaron 9,68 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en lugar del fósforo.

20

Ejemplo 73

80% de $Y_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$ y 20% de SiO_2

25

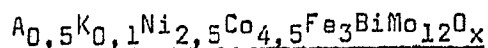
Se empleó el mismo procedimiento, con la excepción de que se usaron 10,96 g de $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en lugar del fósforo.

5 Los catalizadores fueron molidos y tamizados para proporcionar una fracción de 0,84 a 0,42 mm que se cargó a una zona de reacción de 5 cc de un reactor tubular construido de acero inoxidable. La amoxidación se llevó a cabo usando una alimentación de propileno/amoniaco/oxígeno/nitrógeno/vapor de agua de 1,8/2,2/3,6/2,4/6. La temperatura del
10 baño que rodeaba al reactor se mantuvo en 420°C y el tiempo de contacto aparente fue tres segundos.

Los resultados de estos experimentos se indican en la Tabla VI.

15 Tabla VI

Amoxidación de propileno usando



Resultados, %

20

<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador A=</u>	<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>	<u>Rendimiento en un solo paso</u>
70	Mn	99,6	82	81,8
71	Th	94,2	83	78,2
72	Zr	98,8	77	76,3
73	Y	99,6	74	73,9

25

Ejemplos 74-77 - Amoxidación de isobutileno.

Del mismo modo descrito anteriormente, se prepararon diversos catalizadores y se ensayaron en la amoxidación de isobutileno a metacrilonitrilo. Las reacciones fueron llevadas a cabo a 400°C usando una carga de isobutileno/amoniacó/aire/vapor de agua, de 1/1,5/11/4. El tiempo de contacto aparente fue tres segundos. Todos los catalizadores contenían 20% de SiO₂. Los resultados se indican en la Tabla VII, basados en el metacrilonitrilo.

10

Tabla VII

Amoxidación de Isobutileno a Metacrilonitrilo
con $A_a Ni_{2,5} Co_{4,5} Fe_3 Bi Mo_{12} O_x$

15

Ejemplo	Catalizador A=	Resultados, %		
		Conversión	Selectividad	Rendimiento en un sólo paso
74	Mn _{0,5} Cs _{0,1}	99,8	75	74,9
75	Cr _{0,5} Cs _{0,1}	100,0	79	79,0
76	Ge _{0,5} Cs _{0,1} *	97,0	77	74,7
77	W _{0,5} Cs _{0,1} **	96,0	74	71,4

20

* tratamiento térmico adicional del catalizador a 650°C durante dos horas

** el mismo que * más tratamiento a 410°C.

Ejemplo 78 - Amoxidación de propileno.

25

Se preparó un catalizador de CrW_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}

Co_{4,5}Fe₂BiMo₁₂O_x, y se trató por calor a 550°C durante 18 horas y a 600°C durante dos horas. La amoxidación de propileno se efectuó en un reactor de 5 cc a una temperatura de 440°C, un tiempo de contacto de tres segundos y un PPH de 0,10 usando una carga de propileno/amoniaco/oxígeno/nitrógeno/vapor de agua de 1,8/2,2/3,6/2,4/6. La conversión del propileno fue 96,8%, la selectividad a acrilonitrilo fue 86% y el rendimiento de acrilonitrilo en un solo paso fue 83,2%.

Ejemplo 79 - Amoxidación de propileno

Del mismo modo descrito en el Ejemplo 78, se preparó un catalizador de 80% de MnCr_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe₂BiMo₁₂O_x y 20% de SiO₂, y se trató por calor a 550°C durante 16 horas y a 600°C durante dos horas. Cuando el catalizador se usó en la preparación de acrilonitrilo, la conversión del propileno fue 99,0%, la selectividad a acrilonitrilo fue 85,6% y el rendimiento en un solo paso fue 84,7%.

Ejemplo 80 - Amoxidación de propileno

Del mismo modo descrito en el Ejemplo 78 se preparó un catalizador de 80% de GeW_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe₂BiMo₁₂O_x y 20% de SiO₂, y se trató por calor a 550°C durante 16 horas. La conversión del propileno fue 97,8%, la selectividad fue 85,1% y el rendimiento en un solo paso fue 83,1%.

Ejemplo 81 - Amoxidación de propileno

Del mismo modo descrito en el Ejemplo 79, se preparó un catalizador de 80% de PrW_{0,5}K_{0,3}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe₂BiMo₁₂

O_x y 20% de SiO_2 y se usó en la amoxidación de propileno. El propileno fue convertido en el 99,2%, el rendimiento en un solo paso fue 82,7% y la selectividad fue 83%.

Ejemplo 82 - Amoxidación de propileno

5 Del mismo modo indicado en el Ejemplo 80, se preparó un catalizador de 80% de $MnSb_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_2BiMo_{12}O_x$ y 20% de SiO_2 y se ensayó, con la excepción de que la temperatura de reacción fue 420°C. La conversión del propileno fue 100% y el rendimiento en un solo paso y la selectividad fueron 80,4%.

10

Ejemplos 83-90 - Amoxidación en lecho fluidizado

En un reactor de lecho fluidizado de 3,75 cm de diámetro interior con cubetas perforadas, se llevó a cabo la amoxidación de propileno usando diversos catalizadores de la invención que contenían 20% de sílice. Los catalizadores fueron tratados por calor a 550°C durante 16 horas y después recibieron un tratamiento térmico adicional durante dos horas a la temperatura indicada en la Tabla VIII. El reactor se cargó con 395 cc de catalizador. La carga de propileno/amoníaco/aire fue 1/1,2/10,5, el PPH fue 0,12, la presión fue 0,84 kg/cm².man. y el tiempo de contacto fue 5,5 segundos. El catalizador empleado y los resultados se indican en la Tabla VIII.

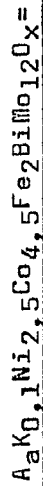
15

20

25

Tabla VIII

Amoxidación de propileno en reactor de lecho fluidizado usando catalizadores de



Ejemplo	Catalizador, A_a	Tratamiento por calor, $^{\circ}C$	Temp. de reacción, $^{\circ}C$	Resultados, %		
				Conversion	Selectividad en un solo paso	Rendimiento
83	$W_{0,5}Fe$	625	420	96,3	79	76,1
84	"	"	435	99,7	78	77,8
85	$Cr_{0,5}Fe$	"	"	97,7	79	77,2
86	"	"	445	98,7	79	78,0
87	$MnCr_{0,5}$	600	435	95,9	83	79,6
88	"	"	445	97,7	83	81,1
89	$CrW_{0,5}$	"	435	96,2	84	80,5
90	"	"	445	97,9	83	81,3

Ejemplos 91-101 - Oxidación de isobutileno a presión atmosférica

Se prepararon diversos catalizadores de la invención mediante los procedimientos anteriormente descritos.

5 En un reactor de lecho fijo construido con un tubo de acero inoxidable de 0,8 cm de diámetro interior, se colocaron 5 cc de cada uno de los catalizadores anteriormente preparados. Estos catalizadores fueron ensayados a una temperatura de reacción de 371°C usando una carga de isobutileno/aire/vapor de agua de 1/10/4 y un tiempo de contacto aparente de cuatro segundos. Los resultados de estos experimentos se indican en la Tabla IX.

Tabla IX

Oxidación de isobutileno a metacroleína y ácido metacrílico a Presión atmosférica usando un catalizador de $A_2Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$

Ejemplo	Catalizador	Resultados, %				
		Rendimiento en un solo paso				
		Ma	AMA	Total	Conv.	Select.
91	$PrO,5K_0,1$	61,6	2,2	63,8	91,3	69,9
92	$MnO,5K_0,1$	68,5	2,9	71,4	100,0	71,4
93	$GeO,5K_0,1$	67,0	4,5	71,5	100,0	71,5
25	$NbO,5K_0,1$	52,2	2,5	54,7	82,9	66,1

Tabla IX (continuación)

Ejemplo	Catalizador	Resultados, %					
		Rendimiento en un solo paso					
		MA	AMA	Total	Conv.	Select.	
5	95	Th _{0,5} K _{0,1}	74,3	2,6	76,9	100,0	76,9
	96	Sb _{0,5} K _{0,1} Cu _{0,1}	66,1	1,4	67,5	100,0	67,5
	97	Cr _{0,5} Cs _{0,5}	58,9	2,9	61,8	81,7	75,6
	98	Mn _{0,5} Cs _{0,5} K _{0,5}	68,3	3,4	71,7	100,0	71,7
10	99	Ge _{0,5} Cs _{0,5} K _{0,5}	77,1	1,0	78,1	94,3	82,9
	100	Nb _{0,5} Cs _{0,5} K _{0,5}	75,3	1,2	76,5	94,7	80,8
	101	Sb _{0,5} Cs _{0,5} S _{0,25}	74,1	1,0	75,1	91,4	82,1

MA = Metacroleína

AMA = Acido metacrílico

15 * 0,84 kg/cm².man.

Ejemplos 102-106 - Oxidación de isobutileno a presión superior a la atmosférica.

20 Del mismo modo descrito anteriormente en los Ejemplos 91-101, se usaron varios catalizadores preparados anteriormente, en reacciones a presión superior a la atmosférica. La presión, a menos que se indique de otro modo, fue de 0,84 kg/cm².man. La temperatura de la reacción y los resultados se indican en la Tabla X. La carga tenía la misma composición

25 anteriormente descrita, el tiempo de contacto aparente fue 3,5-4 segundos y el PPH fue 0,098-0,159.

Tabla X

Oxidación de isobutileno a metacroleína y ácido metacrílico a presión superior a la atmosférica en presencia de un catalizador de $A_{Ni_2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}x$

Ejemplo	Catalizador, Aa=	Temp., °C.	Resultados, %				
			Rendimiento por paso MA	Total	Conversión= Selectividad		
102	Ge _{0,5} Cs _{0,5}	371	68,4	5,6	74,0	96,5	76,7
103	Mn _{0,5} Cs _{0,1}	343	64,5	4,8	69,3	99,6	69,5
104	Th _{0,5} Cs _{0,5}	343	61,5	3,5	65,0	89,0	73,0
105	Ce _{0,5} Cs _{0,2}	363	70,3	6,4	76,7	98,9	77,6
106	Sb _{0,5} Cs _{0,5} O ₂₅	371	77,2	1,6	78,8	92,8	85,0

* 0,68 kg/cm².man.

Catalizador de Aa=

Ejemplo 107 - Amoxidación de propileno

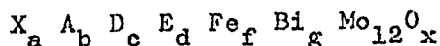
Del mismo modo indicado en el Ejemplo 41 se preparó un catalizador de $Ta_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$, y se ensayó en la amoxidación de propileno. El rendimiento en un solo paso fue 78,8%, la selectividad fue 81% y la conversión del propileno fue 97,4%.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Julio de 1974, bajo el Nº 490.532, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sena objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para preparar catalizadores de oxidación de fórmula



en la que X es ytrio, zirconio, plata, azufre, cerio, torio, praseodimio, rutenio, galio, niobio, germanio, cromo,

estaño, manganeso, indio, cobre, wolframio, tántalo, telurio, lantano o mezclas de los mismos; A es un metal alcalino, talio o mezclas de los mismos; D es níquel, cobalto, magnesio, estroncio, zinc, calcio, cadmio o mezclas de los mismos; C es fósforo, arsénico, boro, antimonio o mezclas de los mismos; y en la que a es mayor que 0 y menor que 5; b y d son 0 a 4; c es 0,1 a 20; f y g son 0,1 a 10; y x es el número de oxígenos necesario para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes, que comprende habilitar los componentes necesarios para formar los catalizadores en forma de óxido u otra forma combinada en las proporciones requeridas y producir dichos catalizadores a partir de dichos componentes a) sometiendo a reflujo una suspensión acuosa de compuestos que contienen los componentes catalíticos; b) secando la mezcla de la composición resultante; y c) calcinando la mezcla de la composición secada en oxígeno molecular.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, en el que X es ytrio.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, en el que X es zirconio.

4a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, en el que X es plata.

5a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, en el que X es azufre.

13.I.77

- 6a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es cerio.
- 7a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es torio.
- 5 8a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es praseodimio.
- 9a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es rutenio.
- 10 10a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es galio.
- 11a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es lantano.
- 12a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es niobio.
- 15 13a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es germanio.
- 14a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es cromo.
- 20 15a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es estaño.
- 16a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es manganeso.
- 17a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, en el que X es indio.
- 25 18a.- Procedimiento según la reivindicación

13.I.77

1ª, en el que X es cobre.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que X es telurio.

5

20ª.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CATALIZADORES DE OXIDACION.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

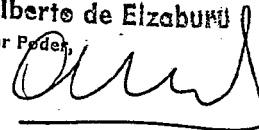
Madrid,

P.A. 15. ENE. 1977

15

Alberto de Elzaburu

Por Poder,



20

25

13.1.77