



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	457049A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	17.9.76

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	

64 TITULO DE LA INVENCION
UN METODO PARA LA PRODUCCION CATALITICA DE ACRILONTRILLO POR AMOXIDACION DE PROPILENO.

71 SOLICITANTE (S)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
25, Boulevard de l'Amiral Bruix, Paris 75116, Francia.

72 INVENTOR (ES)
Sumio UMEMURA; Kyoji OH DAN; Taizo UDA; Tokuo MATSUZAKI; Mikio HIDA KA; Yasuo NAKAMURA y Masao TSURUOKA todos de nacionalidad japonesa.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

15

El acrilonitrilo puede ser producido catalíticamente con elevados rendimientos poniendo en contacto, a temperatura elevada, preferiblemente de 300 a 500°C, una alimentación reaccionante que contiene propileno, amoniaco y oxígeno molecular con un catalizador constituido por una composición de óxidos de fórmula empírica  $Mo_a Co_b Fe_c X_d O_e$ , donde X representa por lo menos un átomo de un elemento seleccionado entre calcio, wolframio, cromo, circonio, titanio, cinc, manganeso y estaño y donde la relación a:b:c:d:e está comprendida entre 12:4 a 10:1 a 6:0 a 1,0:40 a 70, siendo preparado dicho catalizador formando una mezcla acuosa que contiene compuestos de molibdeno, cobalto y hierro y un compuesto de calcio, wolframio, cromo, circonio, titanio, cinc, manganeso o estaño, convirtiendo la mezcla acuosa en una mezcla sólida seca y calcinando la mezcla sólida a una temperatura de 500°C como mínimo.

20

COMPENDIO DE LA INVENCION

25

Esta invención se refiere a un método para la producción de acrilonitrilo. Más especialmente, esta invención se refiere a un método para la producción de acrilonitrilo por amoxidación catalítica de propileno en fase gaseosa, a temperatura elevada y en presencia de un catalizador que no contiene bismuto.

30

Son conocidos varios métodos para la producción de acrilonitrilo por contacto de propileno con oxígeno molecular y amoniaco en fase gaseosa, en presencia de un catalizador, a temperatura elevada. También existen varios tipos de catalizadores para los métodos anteriores. Los tipos convencionales de catalizadores están constituidos en su mayor

1 parte por composiciones de óxidos que contienen combinaciones  
de óxidos de varios elementos. Un gran número de los catali-  
zadores convencionales contienen bismuto y molibdeno como  
5 ingredientes catalíticos. Por ejemplo, en la solicitud de  
patente japonesa publicada n° 36-5870 (1961) se describe un  
catalizador del tipo de Mo-Bi-(P)-O y en la solicitud de pa-  
tente japonesa publicada n° 38-17967 (1963) se describe un  
catalizador del tipo de Mo-Bi-Fe-P-O. Sin embargo, el uso de  
10 los tipos convencionales de catalizadores en la producción  
de acrilonitrilo presenta los siguientes inconvenientes: pri-  
mero, es necesario que la reacción se lleve a cabo a tempera-  
tura relativamente elevada; segundo, la alimentación reaccio-  
nante ha de mantenerse en contacto con el catalizador durante  
un largo periodo de tiempo para completar la reacción y ter-  
15 cero, se forma una gran cantidad de subproductos procedentes  
de reacciones secundarias.

Bajo estas circunstancias, se han realizado muchos  
intentos para eliminar los inconvenientes mencionados. Como  
20 resultado de estos intentos, han aparecido varios tipos mejo-  
rados de catalizadores. Estos tipos de catalizadores están  
constituídos por una base catalítica del tipo Mo-Bi-Fe-O o  
del tipo Ni-O y tres o cuatro elementos adicionales de los  
ingredientes catalíticos. Estos catalizadores mejorados en  
25 su mayor parte pueden producir acrilonitrilo con un rendimien-  
to relativamente alto. Sin embargo, los catalizadores tienen  
los siguientes inconvenientes: primero, están constituídos por  
un gran número de ingredientes catalíticos, por ejemplo 7 u  
8 y segundo, el coste del catalizador es alto porque los cata-  
30 lizadores contienen una gran cantidad de bismuto y molibdeno  
que son caros. Además, una gran mayoría de los catalizadores

1 antes mencionados pueden producir un alto rendimiento del  
70 % o más de acrilonitrilo solamente cuando la amoxidación  
del propileno se realiza a una temperatura de unos 450°C o  
más alta.

5 Se conocen muchos tipos de catalizadores que no con-  
tienen bismuto. Sin embargo, estos tipos de catalizadores  
presentan el inconveniente de que, incluso cuando se utili-  
zan catalizadores que son eficaces para producir acrilonitri-  
lo con un alto porcentaje de conversión selectiva de propile-  
10 no en acrilonitrilo, si los catalizadores se emplean en con-  
diciones tales que la reacción se efectúa con un alto por-  
centaje de reacción de propileno, una gran mayoría de los ca-  
talizadores presentan un porcentaje relativamente bajo de con-  
versión selectiva de propileno en acrilonitrilo. Además,  
15 estos tipos de catalizadores presentan los inconvenientes  
adicionales de que, primero, la temperatura de reacción ópti-  
ma para ese catalizador es relativamente alta, es decir, alre-  
dedor de 450°C o más alta; en segundo lugar, el tiempo de con-  
tacto requerido para completar la reacción es relativamente  
20 largo y en tercer lugar, el rendimiento de acrilonitrilo es  
relativamente bajo.

El porcentaje de conversión selectiva de propileno  
en acrilonitrilo antes mencionado es denominado en lo que si-  
gue "porcentaje de selectividad del acrilonitrilo".

25 A la vista de los inconvenientes mencionados antes,  
es evidente que la producción de acrilonitrilo con un eleva-  
do rendimiento mediante el uso de los tipos convencionales  
de catalizadores resulta bastante difícil.

30 En estas circunstancias, el objetivo de los invento-  
res fué proporcionar un nuevo tipo de catalizador capaz de

1           convertir el propileno en acrilonitrilo a una temperatura  
de reacción relativamente baja, aproximadamente de 390°C,  
durante un periodo de contacto relativamente corto de unos  
2 segundos y con: (a) un elevado porcentaje de rendimiento  
5           del orden del 70 % o más de acrilonitrilo, (b) un alto por-  
centaje de reacción del propileno y (c) un alto porcentaje  
de selectividad del acrilonitrilo. Además, era necesario que  
el nuevo tipo de catalizador fuera capaz de cumplir los obje-  
tivos antes mencionados sin emplear bismuto, que es muy caro,  
10           como elemento del ingrediente catalítico.

          Un objeto de esta invención es proporcionar un méto-  
do para la producción catalítica de acrilonitrilo a partir  
de propileno, amoníaco y oxígeno, a una temperatura de reac-  
ción relativamente baja y a una velocidad de reacción relati-  
vamente alta.  
15

          Otro objeto de esta invención es proporcionar un mé-  
todo para la producción catalítica de acrilonitrilo a partir  
de propileno, amoníaco y oxígeno, con (a) un alto porcentaje  
de rendimiento de acrilonitrilo, (b) un alto porcentaje de  
20           reacción del propileno y (c) un alto porcentaje de selectivi-  
dad del acrilonitrilo.

          Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar  
un método para la producción catalítica de acrilonitrilo a  
partir de propileno, amoníaco y oxígeno en presencia de un  
25           catalizador que no contiene bismuto.

          Los inventores realizaron diversos estudios para con-  
seguir los objetivos antes mencionados. Como resultado de  
esos estudios, los inventores han descubierto que los objeti-  
vos anteriores pueden ser cumplidos empleando un nuevo tipo  
30           de catalizador que comprende un componente catalítico básico

1       constituido por óxidos de molibdeno, cobalto y hierro y una  
pequeña cantidad de un componente adicional constituido co-  
mo mínimo por un miembro seleccionado entre óxidos de calcio,  
5       wolframio, cromo, circonio, titanio, cinc, manganeso y esta-  
ño, en una relación atómica de los elementos antes menciona-  
dos comprendida dentro de límites específicos. Esta inven-  
ción ha sido puesta a punto sobre la base del descubrimiento  
descrito.

10       Los objetivos antes mencionados pueden realizarse me-  
diante el método de esta invención que consiste en poner en  
contacto una alimentación reaccionante que contiene propile-  
no, amoniaco y oxígeno molecular en fase gaseosa con un ca-  
talizador constituido por una composición de óxidos de la  
siguiente fórmula empírica:



donde X representa por lo menos un átomo de un elemento se-  
leccionado entre el grupo formado por calcio, wolframio, cro-  
mo, circonio, titanio, cinc, manganeso y estaño, los subíndi-  
ces a, b, c y d indican respectivamente el número de los  
20       átomos respectivos de dichos elementos, estando comprendida  
la relación a:b:c:d entre 12:4 a 1:1 a 6:0 a 1,0 y el subín-  
dice e indica el número de átomos de oxígeno que satisface la  
valencia media de los elementos, siendo la relación a:e de  
25       12:40 a 70.

Esta invención se caracteriza por utilizar el nuevo  
tipo de catalizador antes mencionado. Este catalizador puede  
presentar las siguientes ventajas técnicas:

(1) incluso cuando se utiliza a una temperatura de  
30       390°C o más baja, que está muy por debajo de la temperatura  
a la cual se ponen en práctica los métodos convencionales

1 de conversión catalítica de propileno en acrilonitrilo in-  
dustrialmente, el catalizador puede presentar una actividad  
catalítica suficientemente alta y completar la reacción de  
conversión dentro de un tiempo de contacto de unos 2 segundos  
5 o menos.

(2) Por consiguiente, el calor necesario para comple-  
tar la reacción de conversión es menor que el requerido en  
los métodos convencionales y el catalizador puede ser utili-  
zado durante un periodo de tiempo mayor que el de los méto-  
10 dos convencionales.

(3) El rendimiento de acrilonitrilo por unidad de  
catalizador es mayor que en los métodos convencionales.

(4) Los porcentajes de reacción del propileno y la se-  
lectividad del acrilonitrilo son mayores que en los métodos  
15 convencionales. Por consiguiente, se producen cantidades men-  
ores de subproductos procedentes de reacciones secundarias y  
se obtiene un mayor rendimiento de acrilonitrilo en esta in-  
vención que en los métodos convencionales.

(5) El coste del nuevo tipo de catalizador es menor  
20 que el de los catalizadores convencionales porque este nuevo  
tipo de catalizador no contiene bismuto.

(6) Por consiguiente, empleando el nuevo tipo de ca-  
talizador es posible producir acrilonitrilo con un notable  
beneficio industrial.

25 En el nuevo tipo de catalizador de esta invención,  
es necesario que la relación atómica a:b:c:d esté comprendida  
entre 12:4 a 10:1 a 6:0 a 1,0. Si las cantidades de molibdeno,  
cobalto y hierro están fuera de los límites antes estableci-  
dos, resulta difícil producir acrilonitrilo con un porcenta-  
30 je de rendimiento superior al 70 % a una temperatura de unos

1 390°C en un tiempo de contacto de unos 2 segundos. La adición de un elemento como mínimo, como ingrediente catalítico, seleccionado entre calcio, wolframio, cromo, circonio, titanio, cinc, manganeso y estaño a la base catalítica de Mo-Co-Fe da lugar a un aumento del porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo. Es necesario que el catalizador contenga los elementos adicionales establecidos en una proporción de 0 a 1,0, preferiblemente de 0,1 a 0,5 cuando la proporción de molibdeno en el catalizador es 12.

5  
10 Si el catalizador contiene los elementos adicionales indicados en una relación atómica donde su límite superior es mayor que el índice superior antes citado, 1,0, tanto el porcentaje de selectividad de acrilonitrilo como el porcentaje de reacción del propileno disminuyen. Por consiguiente, resulta difícil producir acrilonitrilo con un rendimiento del orden del 70 % o más.

15  
20 En el nuevo tipo de catalizador de esta invención, los elementos del ingrediente catalítico se encuentran en forma de óxidos. Algunos de los óxidos pueden formar complejos. Una multiplicidad de dichos elementos pueden formar un compuesto junto con el oxígeno.

25  
30 No hay ninguna limitación en cuanto a los tipos de métodos de preparación del catalizador de esta invención. En general, el catalizador puede prepararse formando una mezcla acuosa que contiene un compuesto de molibdeno, un compuesto de cobalto, un compuesto de hierro y por lo menos un miembro seleccionado entre el grupo formado por compuestos de calcio, wolframio, cromo, circonio, titanio, cinc, manganeso y estaño; convirtiendo la mezcla acuosa en una mezcla sólida seca, y calcinando la mezcla sólida seca a una temperatura de 500°C co-

1 mo mínimo.

5 Los compuestos que contienen los elementos del ingrediente catalítico pueden estar en forma de óxidos, hidróxidos, sales o ácidos. Las sales son más capaces de ser descompuestas térmicamente. El compuesto de molibdeno puede seleccionarse entre ácido molíbdico, molibdato amónico, trióxido de molibdeno, ácido fosfomolíbdico, fosfomolibdato amónico y sulfuro de molibdeno.

10 El compuesto de cobalto puede seleccionarse entre carbonato de cobalto, nitrato de cobalto, óxido de cobalto (II), óxido de cobalto (III), cloruro de cobalto, tetróxido de tricobalto, hidróxido de cobalto (II), hidróxido de cobalto (III) y sulfuro de cobalto.

15 El compuesto de hierro puede seleccionarse entre nitrato ferroso, nitrato férrico, óxido ferroso, óxido férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico, hidróxido ferroso, hidróxido férrico, fosfato férrico, sulfuros de hierro, sulfato ferroso y sulfato férrico.

20 Los compuestos de calcio, wolframio, cromo, circonio, titanio, cinc, manganeso y estaño pueden ser óxidos, hidróxidos y sales de los elementos citados.

25 En la preparación del catalizador, la conversión de la mezcla acuosa en mezcla sólida puede realizarse por evaporación. Alternativamente, la mezcla acuosa puede someterse a un tratamiento de precipitación mediante el cual todos los compuestos que contienen elementos del ingrediente catalítico son precipitados.

30 El precipitado se separa de la mezcla por filtración o centrifugación y después se seca.

La mezcla sólida así preparada puede ser calcinada a

1 una temperatura de 500°C como mínimo, durante un periodo de  
tiempo suficiente para convertir la mezcla sólida en un ca-  
talizador activo, por ejemplo durante una hora como mínimo.  
5 La temperatura de calcinación está comprendida preferiblemen-  
te entre 500 y 700°C y todavía mejor entre 550 y 650°C. Una  
temperatura de calcinación inferior a 500°C suele reducir el  
porcentaje de selectividad del acrilonitrilo. Una temperatu-  
ra de calcinación superior a 700°C suele disminuir el porcen-  
taje de reacción del propileno.

10 El catalizador descrito de esta invención puede es-  
tar constituido por los ingredientes catalíticos solos. Sin  
embargo, para aumentar la resistencia mecánica del catali-  
zador, es preferible que el ingrediente catalítico esté so-  
portado sobre un soporte. El soporte puede estar constituido  
15 por cualquier tipo de soportes convencionales. Sin embargo,  
es preferible que el soporte esté constituido por un mate-  
rial como mínimo seleccionado entre el grupo formado por  
sílice, alúmina, sílice-alúmina y silicatos. No hay ninguna  
limitación en cuanto al tamaño y forma del catalizador. Es  
20 decir, el catalizador de esta invención puede ser tamizado  
hasta el tamaño deseado y puede ser configurado en la forma  
deseada, por ejemplo en polvo, granos, gránulos, granza o  
pastillas con la resistencia deseada, de acuerdo con el obje-  
tivo y las condiciones bajo las cuales ha de ser utilizado  
25 el catalizador. Además, debe observarse que la formación del  
catalizador no produce ningún cambio en la actividad catalí-  
tica del mismo.

30 Con fines ilustrativos, se describen más adelante  
procedimientos para la preparación de un catalizador de esta  
invención constituido por molibdeno, cobalto, hierro, calcio

1 wolframio y oxígeno. Se disuelven cantidades predeterminadas de molibdato amónico y wolframato amónico en una cantidad predeterminada de agua caliente.

5 Se añade gota a gota una cantidad predeterminada de ácido fosfórico a la solución antes preparada mientras simultáneamente se agita dicha solución. A la solución anterior se añade gota a gota una solución acuosa que contiene cantidades predeterminadas de nitrato de cobalto, nitrato férrico y nitrato cálcico mientras se agita la mezcla. Así se obtiene  
10 una mezcla en suspensión. La mezcla en suspensión se evapora después para formar una mezcla sólida seca. Esta última se calcina a una temperatura de 500°C como mínimo, preferiblemente de 500 a 700°C. Para preparar una composición catalítica en la que el catalizador está sobre un soporte, es preferible  
15 mezclar el soporte con la suspensión antes mencionada. Sin embargo, debe entenderse que los procedimientos de preparación del catalizador de esta invención no se limitan a los de la ilustración anterior.

20 En el método de esta invención, la alimentación reaccionante está constituida por propileno, amoníaco y oxígeno molecular. Esta alimentación reaccionante puede ser preparada mezclando una fuente de propileno en fase gaseosa con amoníaco y un gas que contenga oxígeno molecular. Este último  
25 puede ser un oxígeno gaseoso industrialmente puro. Sin embargo, no es necesario que el gas que contiene oxígeno molecular presente una concentración especialmente elevada de oxígeno. Por consiguiente, el gas que contiene oxígeno molecular puede ser aire que es económicamente ventajoso.

30 No es necesario que la fuente de propileno a utilizar en el método de esta invención contenga propileno de alta pu-

1 reza. Sin embargo, es preferible que la fuente de propileno  
esté exenta de un cierto tipo de compuestos, por ejemplo n-  
butileno y acetileno que son reactivos en las condiciones en  
que es convertido el propileno catalíticamente.

5 En una realización preferida de la alimentación reac-  
cionante de esta invención, la relación molar de propileno  
a oxígeno está comprendida entre 1:0,8 a 4, más preferible-  
mente entre 1:1 a 2,5 y la relación molar de propileno a amo-  
niaco está comprendida entre 1:0,5 a 3,0, más preferiblemente  
10 entre 1:0,8 a 1,2.

La alimentación reaccionante puede contener un dilu-  
yente inerte gaseoso que no afecta a la conversión del propi-  
leno en acrilonitrilo, por ejemplo nitrógeno, dióxido de car-  
bono y vapor de agua. El vapor de agua es especialmente efi-  
caz para aumentar no solamente el porcentaje de selectividad  
15 del acrilonitrilo deseado sino también la duración de la acti-  
vidad catalítica del catalizador. Es preferible que la propor-  
ción molar del diluyente gaseoso a propileno en la alimenta-  
ción reaccionante sea de 0,5 o más.

20 El contacto de la alimentación reaccionante con el  
catalizador puede ser efectuado a la presión atmosférica o  
a presión ligeramente mayor o ligeramente menor. Sin embargo,  
es conveniente que el contacto se efectúe a la presión atmos-  
férica.

25 La reacción en el método de esta invención se lleva a  
cabo a temperatura elevada, preferiblemente entre 300 y 500°C  
y todavía mejor entre 330 y 450°C. En especial el método de  
esta invención puede ser puesto en práctica a una temperatura  
relativamente baja de unos 390°C porque el catalizador de la  
30 invención es muy activo a la temperatura citada.

1                   No hay ninguna limitación sobre el tipo de contac-  
to de la alimentación reaccionante con el catalizador siem-  
pre que la oxidación deseada sea completa dentro de dicho  
tiempo de contacto. Es decir, la reacción de esta invención  
5 puede ser completada manteniendo la alimentación reaccionan-  
te en contacto con el catalizador durante 0,3 a 10 segundos,  
preferiblemente 0,5 a 5 segundos, bajo la presión atmosfé-  
rica. Sin embargo, debe observarse que el catalizador de  
esta invención hace posible que la reacción sea completada  
10 en un tiempo de contacto de unos 2 segundos.

El catalizador de esta invención puede utilizarse  
en un lecho fluidificado, en un lecho móvil o en un lecho  
fijo. En especial el lecho fijo es el más adecuado para el  
método de esta invención porque la actividad catalítica del  
15 catalizador puede ser mantenida durante un largo periodo  
de tiempo.

El acrilonitrilo resultante del método de esta in-  
vención puede ser aislado de la mezcla de reacción por  
cualquier método de aislamiento convencional, por ejemplo  
20 los métodos descritos en las patentes estadounidenses núme-  
ros 3.424.781 y 3.688.002.

Aplicando el método de amoxidación de esta inven-  
ción, es posible producir acrilonitrilo con un alto rendi-  
miento y un gran porcentaje de selectividad del acrilonitri-  
25 lo al mismo tiempo que se limita la producción de subprod-  
tos indeseables procedentes de reacciones secundarias. Ade-  
más, debe observarse que en el método de esta invención,  
un aumento en el porcentaje de reacción del propileno no  
afecta al porcentaje de selectividad del acrilonitrilo. Es-  
30 ta es una de las ventajas industriales proporcionadas por

1 este método.

5 Los ejemplos específicos dados a continuación servirán para explicar con más detalle la práctica del método de la invención. Sin embargo, debe entenderse que los ejemplos son solamente ilustrativos y de ninguna forma deben considerarse como limitativos del alcance de la invención.

10 En los ejemplos, el porcentaje de reacción de propileno, el porcentaje de selectividad del acrilonitrilo y el porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo fueron calculados respectivamente de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Porcentaje de reacción de propileno} = \frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100,$$

$$15 \text{ Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo} = \frac{Y}{X_1 - X_2} \times 100$$

$$\text{Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo} = \frac{Y}{X_1} \times 100$$

20 donde  $X_1$  representa la cantidad molar de propileno contenida en la alimentación reaccionante antes de iniciarse la reacción,  $X_2$  representa la cantidad molar de propileno residual en la mezcla de reacción una vez completada la reacción e Y representa la cantidad molar del acrilonitrilo resultante.

EJEMPLOS 1 a 5 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 4

25 En el Ejemplo 1, se forma una pasta acuosa de ingredientes catalíticos utilizando el siguiente procedimiento.

Primero se disuelven 90,0 g de paramolibdato amónico

$\{(NH_4)_6 \cdot Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O\}$  en 240 ml de agua que ha sido calentada a una temperatura de 80°C, mientras se agita la solución.

30 Después se añade gota a gota a la primera solución una segunda solución que ha sido preparada disolviendo 104,9 g

1 de nitrato de cobalto  $\{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\}$  y 41,6 g de nitrato  
férico  $\{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O\}$  en 175 ml de agua para formar un pre-  
cipitado. Así se obtiene una pasta acuosa.

5 La pasta se envejece durante una noche y después se  
calienta en un baño de arena hasta que dejan de producirse  
óxidos de nitrógeno y nitrato amónico formándose una mezcla  
sólida seca de los materiales antes mencionados. La mezcla  
sólida seca se combina con un 2 % en peso de grafito y se  
10 configura en pastillas, teniendo cada pastilla un diámetro  
de 5 mm y un espesor de 5 mm; las pastillas se calientan a una  
temperatura de 600°C y se calcinan a la temperatura citada  
durante 5 horas en un horno de calcinación mientras se hace  
pasar aire a su través. El catalizador resultante presenta  
una relación atómica de Mo:Co:Fe de 12:8,4:2,4.

15 Se forma una columna de reacción cargando 12 ml del  
catalizador antes preparado en un tubo de vidrio en forma de  
U con un diámetro interno de 8 mm. La columna de reacción  
se calienta a una temperatura de 390°C y se mantiene a di-  
cha temperatura. A través de la columna de reacción, a un  
20 caudal de 330 ml/minuto, se hace pasar una alimentación reac-  
cionante que ha sido preparada mezclando en fase gaseosa pro-  
pileno, amoniaco, aire y vapor de agua en una relación molar  
de 10:11:119:25. La alimentación reaccionante se mantiene en  
contacto con el catalizador durante 2,1 segundos.

25 En cada uno de los Ejemplos 2 a 5, los procedimientos son  
idénticos a los del Ejemplo 1 con la excepción de que la re-  
lación atómica de Mo, Co y Fe en el catalizador es diferente,  
igual a la indicada en la Tabla I para cada uno de los respec-  
tivos Ejemplos 2 a 5.

30 En cada uno de los Ejemplos comparativos 1 a 4, se

1 repiten los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1 a excepción de que el catalizador resultante tiene una relación atómica de Mo, Co y Fe igual a la indicada en la Tabla I para cada uno de los respectivos Ejemplos comparativos 1 a 4. Es decir, las relaciones atómicas de Mo, Co y Fe en los catalizadores resultantes caen fuera de los límites de las relaciones atómicas de los citados elementos en esta invención.

5

10

Los resultados de los ejemplos antes mencionados y los ejemplos comparativos se encuentran en la Tabla I.

15

20

25

30

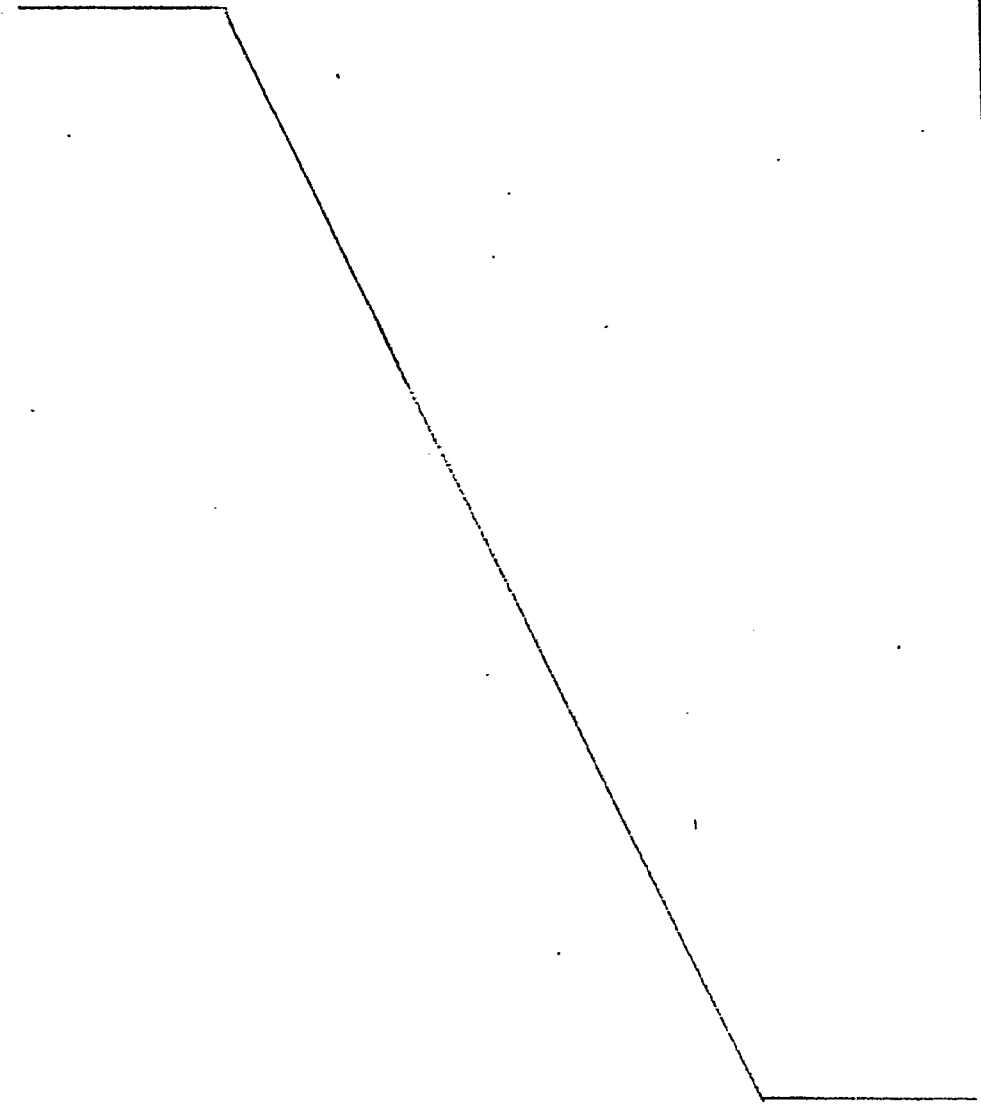


TABLA I

Ej. n.º	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico			Concepto		
	MO	CO	FE	Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
Ej. 1	12	8,4	2,4	90,2	81,0	73,1
2	12	8,4	4,8	91,1	78,1	71,1
3	12	8,4	1,2	90,6	79,6	72,1
4	12	4,2	2,4	90,1	80,2	72,3
5	12	6,9	3,1	88,1	82,4	72,6
Ej. Comparativo 1	12	1,3	2,4	97,1	55,3	53,7
2	12	1	2,4	67,5	68,1	46,0
3	12	8,4	0,5	75,1	40,5	30,4
4	12	8,4	9,0	93,6	64,9	60,7

1

5

10

15

20

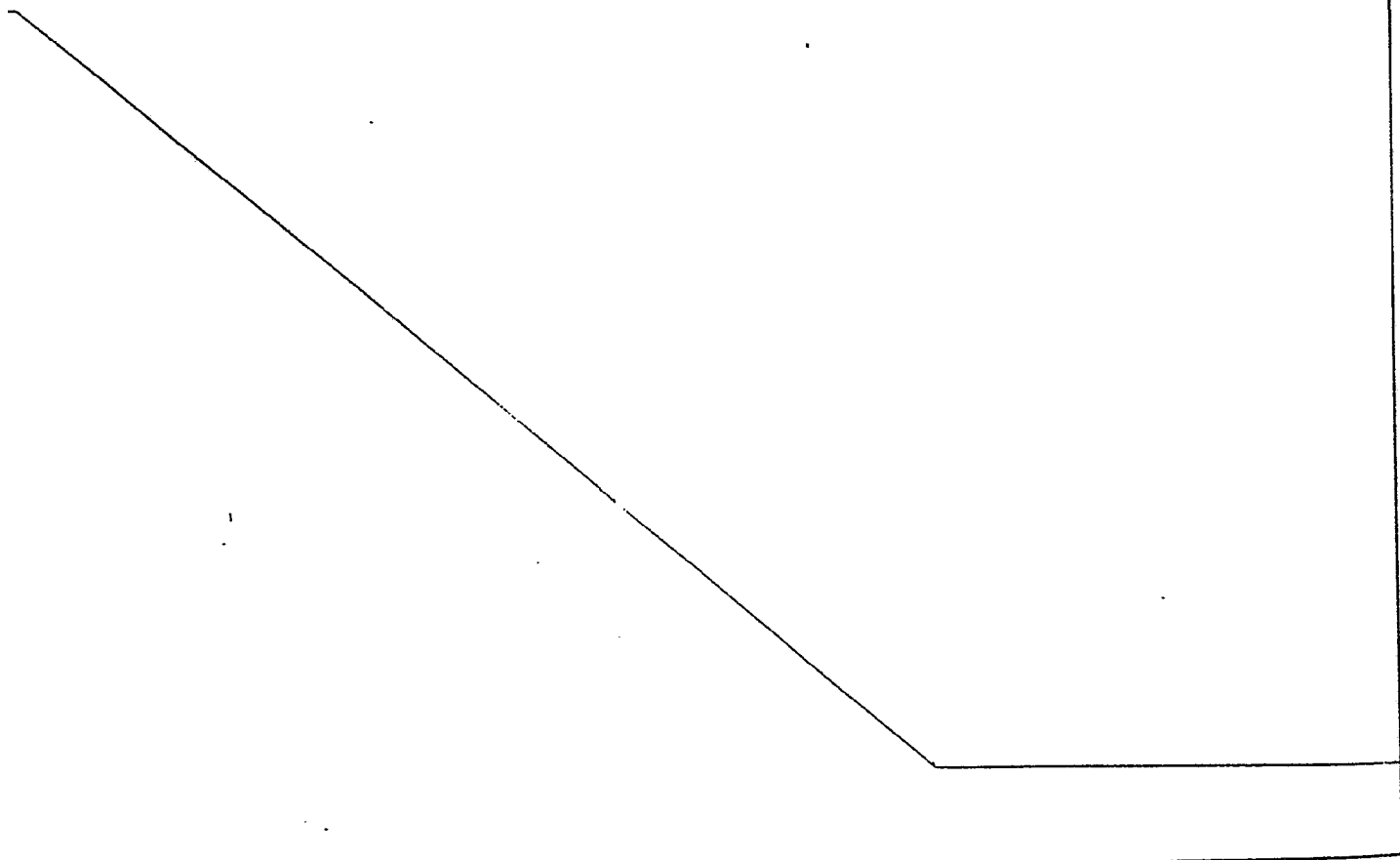
25

30



TABLA I

<u>Fe</u>	<u>Concepto</u>		
	<u>Porcentaje de reacción del propileno</u>	<u>Porcentaje de se- lectividad del acrilonitrilo</u>	<u>Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo</u>
2,4	90,2	81,0	73,1
4,8	91,1	78,1	71,1
1,2	90,6	79,6	72,1
2,4	90,1	80,2	72,3
3,1	88,1	82,4	72,6
2,4	97,1	55,3	53,7
2,4	67,5	68,1	46,0
0,5	75,1	40,5	30,4
9,0	93,6	64,9	60,7



1

EJEMPLOS 6 a 11 y EJEMPLO COMPARATIVO 5

5

En el Ejemplo 6, primero se calientan 240 ml de agua a una temperatura de 80°C y en el agua caliente se disuelven 90,0 g de paramolibdato amónico  $\{(NH_4)_6.Mo_7O_{24}.4H_2O\}$  y 2,27 g de parawolframato amónico  $\{(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.5H_2O\}$  mientras se agita la solución. Después se mezcla gota a gota con la primera solución una segunda solución que ha sido preparada disolviendo 104,9 g de nitrato de cobalto  $\{Co(NO_3)_6.6H_2O\}$  41,6 g de nitrato férrico  $\{Fe(NO_3)_3.9H_2O\}$  y 2,0 g de nitrato cálcico  $\{Ca(NO_3)_2.4H_2O\}$  en 180 ml de agua para formar una pasta acuosa.

10

Esta pasta acuosa de suspensión se trata de la misma manera que en el Ejemplo 1 para preparar un catalizador. El catalizador resultante tiene la relación atómica indicada en la Tabla II.

15

Se sigue el mismo procedimiento de reacción del Ejemplo 1 empleando 12 ml del catalizador así preparado.

20

En cada uno de los Ejemplos 7 a 10 se sigue el procedimiento del Ejemplo 6 a excepción de que no se utiliza parawolframato amónico y el catalizador resultante presenta una relación atómica de Mo, Co y Fe como la indicada en la Tabla II para los respectivos Ejemplos 7 a 10.

25

En el Ejemplo 11, se repite un procedimiento idéntico al del Ejemplo 6 a excepción de que no se emplea nitrato cálcico. La relación atómica de Mo, Co y Fe en el catalizador resultante es la misma que la del Ejemplo 6.

30

En el Ejemplo Comparativo 5 se repiten las mismas operaciones que en el Ejemplo 8 a excepción de que se utiliza nitrato cálcico en una proporción tal que el catalizador resultante contiene calcio en la proporción indicada en la Tabla II. Es decir, la proporción 1,2 de calcio es mayor que el

1 valor 1,0 que es el límite superior de la proporción de calcio en esta invención.

Los resultados de los Ejemplos 6 a 11 y del Ejemplo Comparativo 5 se encuentran en la Tabla II.

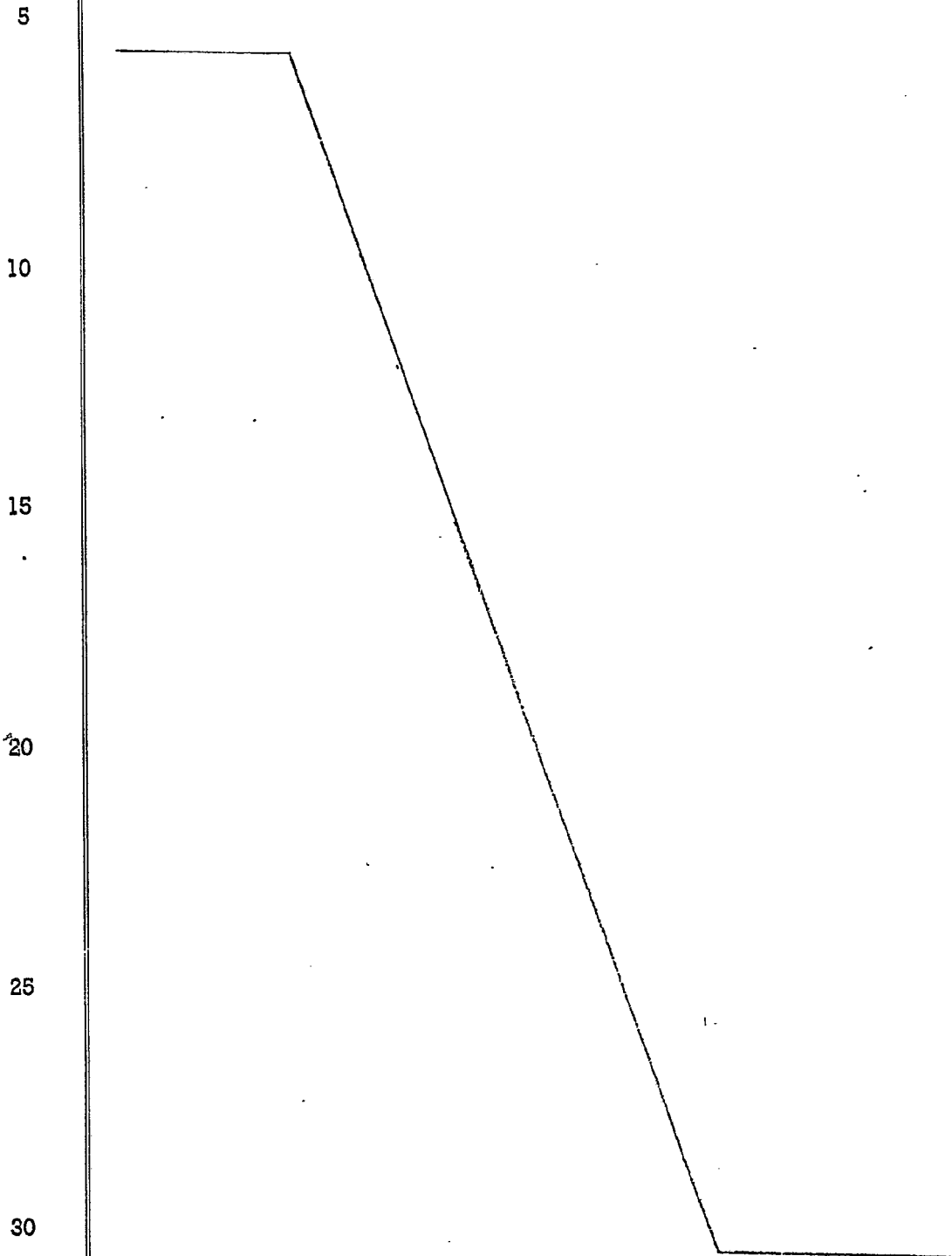


TABLA II

Ejemplo n°	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico				Temperatura de calcina- ción (°C)	Concepto			Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
	No	Co	Fe	Ca		W	Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	
Ejemplo 6	12	8,4	2,4	0,2	0,2	600	93,2	82,0	76,4
7	12	8,4	2,4	0,1	-	600	90,5	81,0	73,3
8	12	8,4	2,4	0,2	-	600	92,6	81,1	75,1
9	12	8,4	2,4	0,5	-	650	92,9	80,6	74,9
10	12	8,4	2,4	0,8	-	600	92,5	79,6	73,6
11	12	8,4	2,4	-	0,2	600	91,7	82,6	75,7
Ejemplo Compa- rativo 5	12	8,4	2,4	1,2	-	600	95,3	62,8	59,8

1

5

10

15

20

25

30

1

;

Relación atómica de los  
 elementos en el ingre-  
 diente catalítico

Ejemplo n°	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico					Tempe- de ca- ción	
	Mo	Co	Fe	Ca	W		
5	Ejemplo 6	12	8,4	2,4	0,2	0,2	60
	7	12	8,4	2,4	0,1	-	60
	8	12	8,4	2,4	0,2	-	60
	9	12	8,4	2,4	0,5	-	60
	10	12	8,4	2,4	0,8	-	60
10	11	12	8,4	2,4	-	0,2	60
	Ejemplo Compa- rativo 5	12	8,4	2,4	1,2	-	60

15

20

25

30

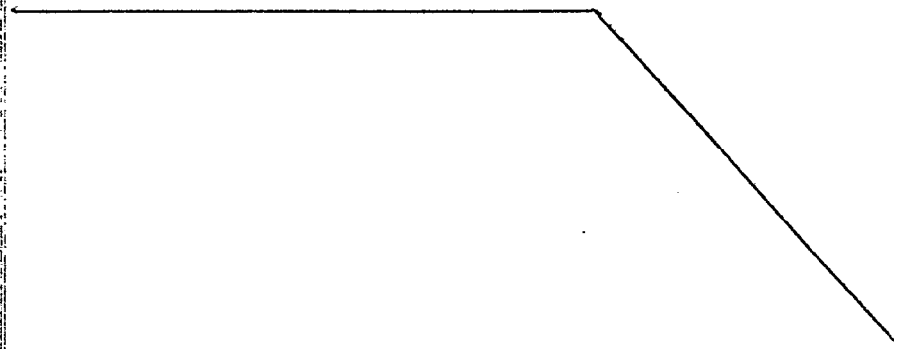
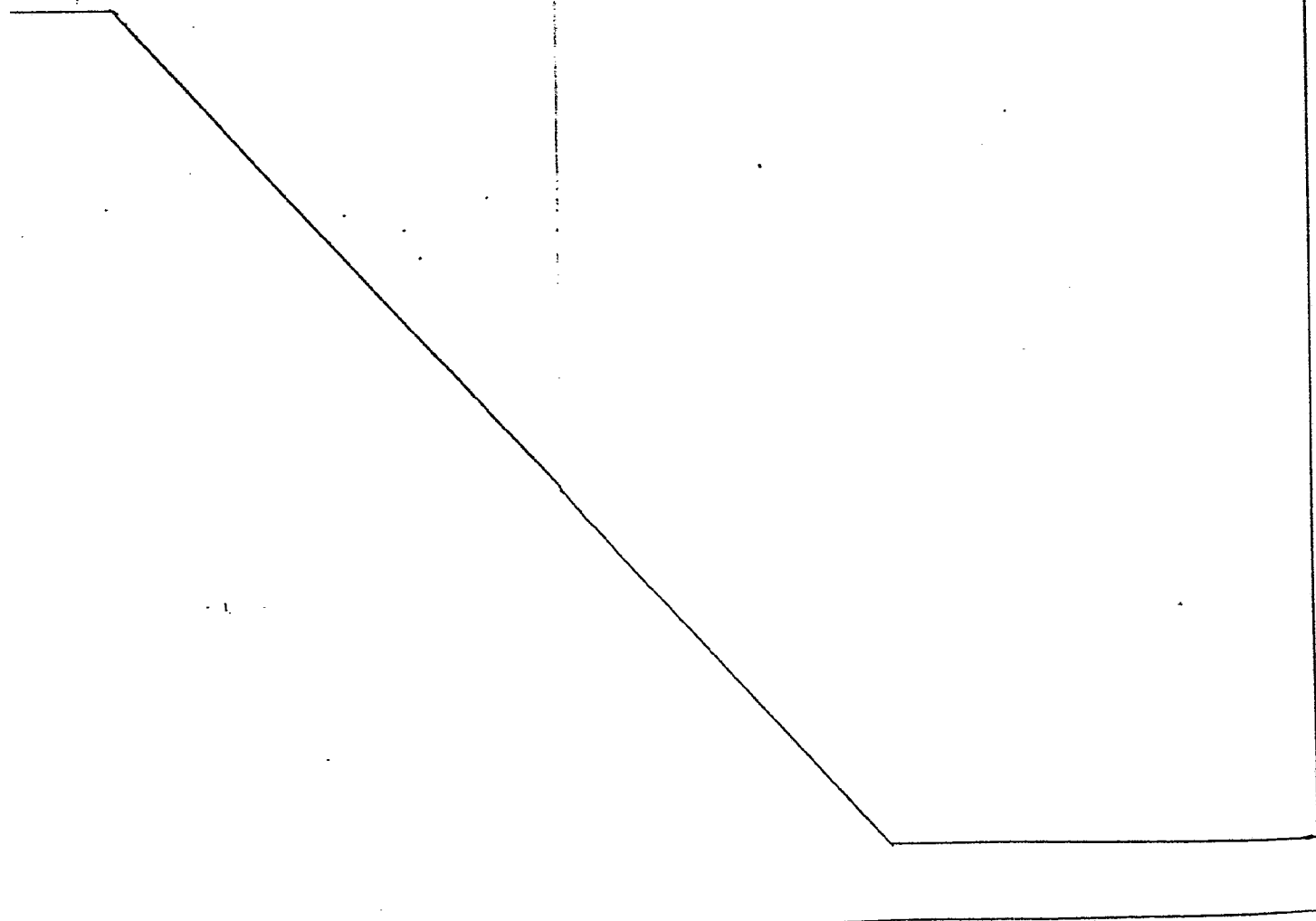


TABLA II

Concepto

tómica de los en el ingre- talítico			Temperatura de calcina- ción (°C)	Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
Fe	Ca	W				
2,4	0,2	0,2	600	93,2	82,0	76,4
2,4	0,1	-	600	90,5	81,0	73,3
2,4	0,2	-	600	92,6	81,1	75,1
2,4	0,5	-	650	92,9	80,6	74,9
2,4	0,8	-	600	92,5	79,6	73,6
2,4	-	0,2	600	91,7	82,6	75,7
2,4	1,2	-	600	95,3	62,8	59,8



1

EJEMPLOS 12 a 14

5

En el Ejemplo 12 se prepara una solución disolviendo 86,5 g de nitrato de cobalto  $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ , 86,5 g de nitrato férrico  $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$  y 1,70 g de nitrato de cromo  $\{\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$  en 500 ml de agua caliente. A continuación se añaden simultáneamente a la solución anterior 1,13 g de nitrato de circonilo  $\{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  y 90,0 g de paramolibdato amónico  $\{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  mientras se agita la solución para formar una pasta acuosa.

10

La pasta acuosa se calienta en un baño de arena hasta que la mezcla ya no genera más nitrato amónico  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  para formar una mezcla sólida seca. Esta última se convierte en un catalizador en forma de pastillas por el método del Ejemplo 1.

15

El catalizador se utiliza para producir acrilonitrilo por el mismo método que en el Ejemplo 1.

20

En el Ejemplo 13 se repiten las mismas operaciones que en el Ejemplo 12 a excepción de que no se emplea nitrato de cromo y el catalizador resultante presenta la relación atómica de Mo, Co, Fe y Zr indicada en la Tabla III para el Ejemplo 13.

25

En el Ejemplo 14 se sigue el mismo procedimiento que en el Ejemplo 12 a excepción de que no se emplea nitrato de circonilo y el catalizador resultante presenta la relación atómica de Mo, Co, Fe y Cr indicada en la Tabla III para el Ejemplo 14.

30

Los resultados de los Ejemplos 12 a 14 están indicados en la Tabla III.

TABLA III

Ejemplo n°	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico					Concepto			Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
	Mo	Co	Fe	Cr	Zr	Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo	
Ejemplo 12	12	7,0	3,1	0,1	0,1	92,4	81,7	75,5	
13	12	9,0	3,1	-	0,2	90,4	84,8	76,7	
14	12	8,4	2,0	0,2	-	92,5	82,0	75,9	

TABLA IV

Ejemplo n°	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico					Concepto			Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
	Mo	Co	Fe	Ti	Zn	Temperatura de calcinación (°C)	Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	
Ejemplo 15	12	8,4	2,4	0,2	0,05	550	92,9	79,0	73,4
16	12	7,9	4,0	0,2	-	550	91,5	82,1	75,1
17	12	8,0	3,1	-	0,1	550	96,0	78,8	75,6

1

5

10

15

20

25

30

1

1

Ejemplo n°	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico					Concepto
	Mo	Co	Fe	Cr	Zr	Porcentaje de reacción del propileno
	Ejemplo 12	12	7,0	3,1	0,1	0,1
13	12	9,0	3,1	-	0,2	90,4
14	12	8,4	2,0	0,2	-	92,5

5

TA

10

Cor

Ejemplo n°	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico					Temperatura de calcinación (°C)
	Mo	Co	Fe	Ti	Zn	
Ejemplo 15	12	8,4	2,4	0,2	0,05	550
16	12	7,9	4,0	0,2	-	550
17	12	8,0	3,1	-	0,1	550

15

20

25

30

TABLA III

Concepto				
Composición de los al ingre- ntes		Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
Cr	Zr			
0,1	0,1	92,4	81,7	75,5
-	0,2	90,4	84,8	76,7
0,2	-	92,5	82,0	75,9

TABLA IV

Concepto					
Composición de los al ingre- ntes		Temperatura de calcineración (°C)	Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
Ti	Zn				
0,2	0,05	550	92,9	79,0	73,4
0,2	-	550	91,5	82,1	75,1
-	0,1	550	96,0	78,8	75,6

EJEMPLOS 15 a 17

1 En el Ejemplo 15, primero se calientan 600 ml de agua  
a una temperatura de 80°C y se disuelven 90,0 g de paramolib-  
dato amónico  $\{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O\}$  en el agua caliente mientras  
5 se agita la solución. A continuación se suspenden en la solu-  
ción 0,68 g de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Después se mezclan  
con la suspensión anterior 104,9 g de nitrato de cobalto  
 $\{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\}$ , 41,6 g de nitrato férrico  $\{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O\}$  y  
10 0,63 g de nitrato de cinc  $\{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\}$  para formar una  
pasta acuosa.

Para obtener una mezcla sólida seca, la pasta acuosa  
se calienta en un baño de arena hasta que la mezcla no pro-  
duce más nitrato amónico ni dióxido de nitrógeno. La mezcla  
sólida seca se configura en pastillas y se calcina a una tem-  
15 peratura de 550°C durante 10 horas. El catalizador resultante  
tiene la relación atómica de los elementos de los ingredientes  
catalíticos indicada en la Tabla 4 para el Ejemplo 15.

El catalizador se utiliza para producir acrilonitrilo  
por el mismo método que en el Ejemplo 1.

20 En el Ejemplo 16, se repiten las mismas operaciones  
que en el Ejemplo 15 a excepción de que no se emplea nitrato  
de cinc y el catalizador resultante tiene la relación atómica  
de los elementos de los ingredientes catalíticos indicada en  
la Tabla IV para el Ejemplo 16.

25 En el Ejemplo 17 se realiza el mismo procedimiento que  
en el Ejemplo 15 a excepción de que no se emplea dióxido de  
titanio y el catalizador resultante tiene la relación atómica  
de los elementos de los ingredientes catalíticos indicada en  
la Tabla IV para el Ejemplo 17.

30 Los otros resultados de los Ejemplos 15, 16 y 17 están

1 también indicados respectivamente en la Tabla IV.

EJEMPLOS 18 a 20 y EJEMPLO COMPARATIVO 6

5 En el Ejemplo 18, se calientan 600 ml de agua a una temperatura de 80°C y se disuelven en el agua caliente 90,0 g de paramolibdato amónico  $\{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O\}$  mientras se agita la solución. A continuación se suspenden en la solución 1,28 g de óxido estánnico ( $SnO_2$ ). Después se mezclan con la suspensión anterior 104,9 g de nitrato de cobalto  $\{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\}$ , 41,6 g de nitrato férrico  $\{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O\}$  y 2,43 g de nitrato de manganeso  $\{Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\}$  para formar una pasta acuosa.

15 Para obtener una mezcla sólida seca, la pasta acuosa se calienta en un baño de arena hasta que la mezcla ya no produce más nitrato amónico ni dióxido de nitrógeno. La mezcla sólida se configura en pastillas y se calcina a una temperatura de 650°C durante 5 horas. El catalizador resultante presenta la relación atómica de los elementos de los ingredientes catalíticos indicada en la Tabla V para el Ejemplo 18. El catalizador se utiliza para producir acrilonitrilo por el mismo método que en el Ejemplo 1.

20 En el Ejemplo 19 se repite el procedimiento del Ejemplo 18 pero sin utilizar óxido estánnico.

25 En el Ejemplo 20 se repiten las operaciones del Ejemplo 18 a excepción de que no se emplea nitrato de manganeso y el catalizador resultante presenta la relación atómica de los elementos de los ingredientes catalíticos indicada en la Tabla V para el Ejemplo 20.

30 En el Ejemplo Comparativo 6, se repiten las mismas operaciones que en el Ejemplo 18 a excepción de que no se emplea nitrato de manganeso y el catalizador resultante pre-

1       senta la relación atómica de los elementos de los ingredien-  
tes catalíticos indicada en la Tabla V. Es decir, la propor-  
ción de átomos de estaño en el catalizador es mayor de 1,0  
5       que es el límite superior de la proporción de estaño de es-  
ta invención. Los restantes resultados de los Ejemplos 18 a  
20 y del Ejemplo Comparativo 6 están indicados en la Tabla V.

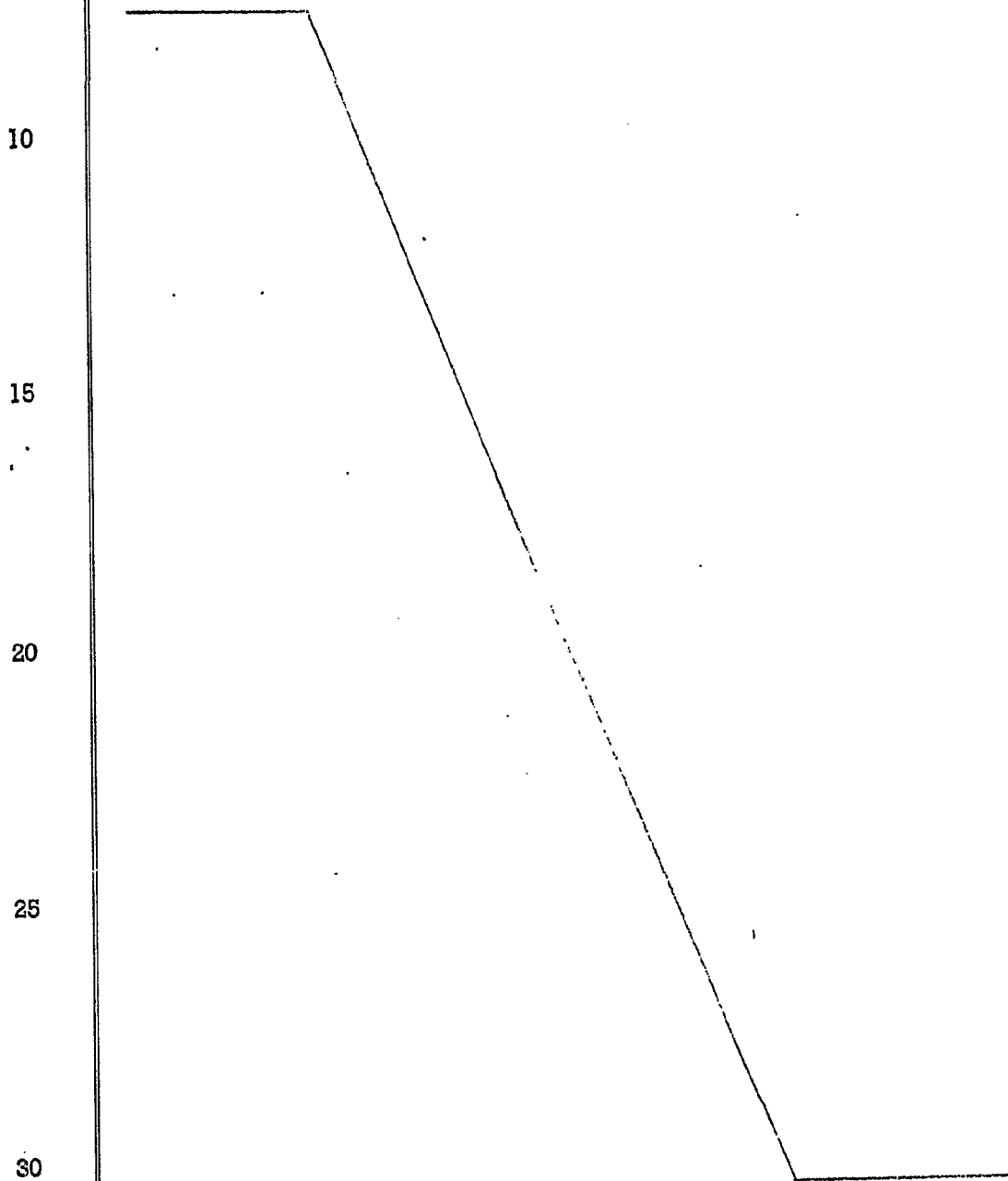


TABLA V

Ejemplo n°	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico					Concepto			
	Mo	Co	Fe	Mn	Sn	temperatura de calcinación (°C)	Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
Ejemplo 18	12	8,4	2,4	0,2	0,2	650	91,6	80,0	74,0
19	12	8,4	2,4	0,2	-	650	92,8	81,0	75,2
20	12	9,0	2,0	-	2,1	650	95,9	79,1	75,9
Ejemplo Comparativo	12	8,4	2,4	-	1,2	600	95,3	62,8	59,8

1

5

10

15

20

25

30

1

5

10

15

20

25

30

Ejemplo n°	Relación atómica de los elementos en el ingrediente catalítico					Temperatura calcinación (°C)
	Mo	Co	Fe	Mn	Sn	
Ejemplo 18	12	8,4	2,4	0,2	0,2	650
19	12	8,4	2,4	0,2	-	650
20	12	9,0	2,0	-	2,1	650
Ejemplo Comparativo 6	12	8,4	2,4	-	1,2	600

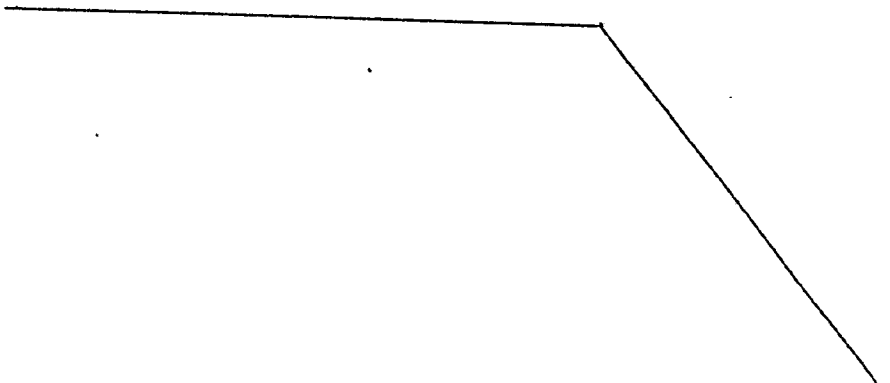
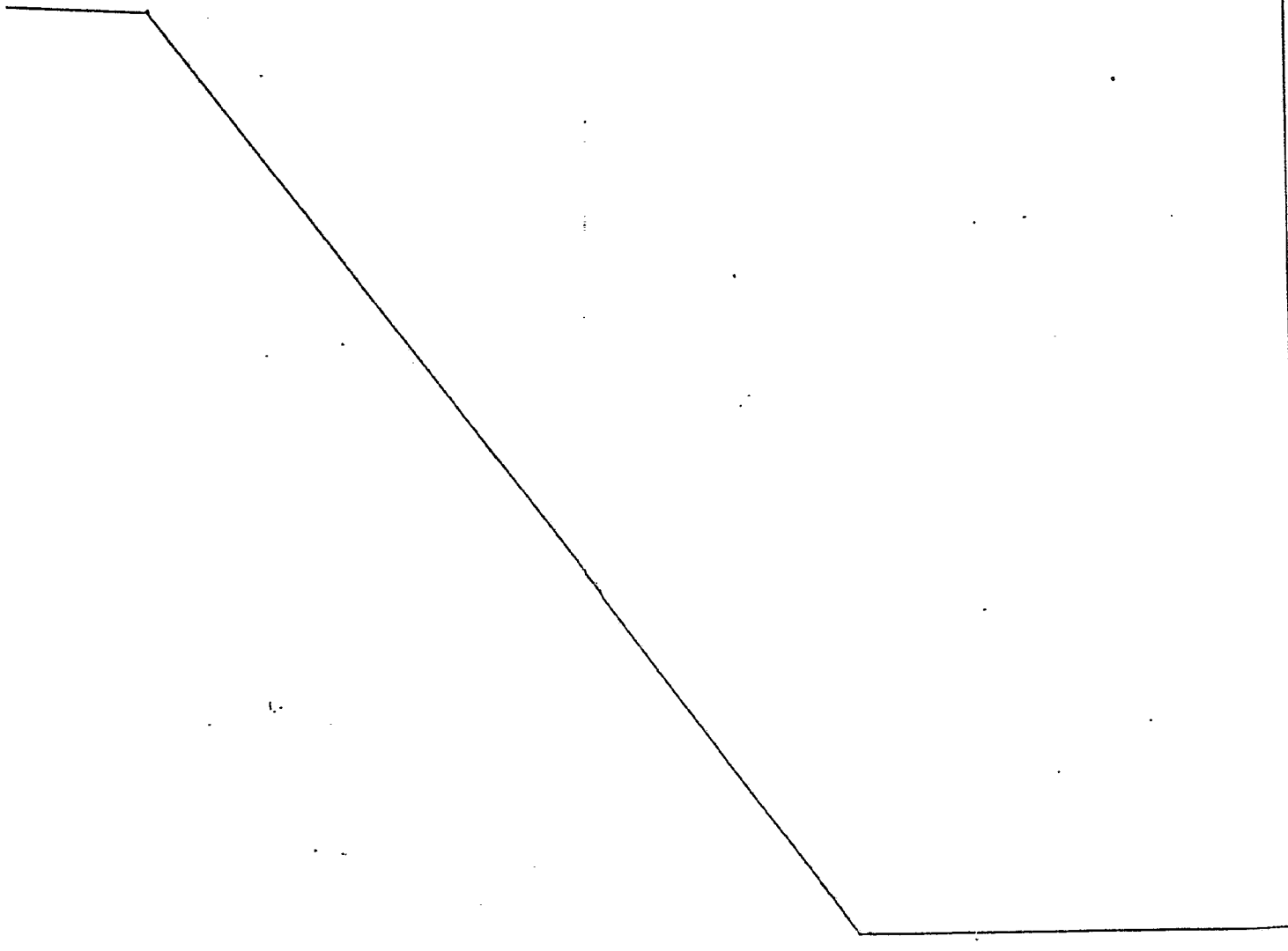


TABLA V

Concepto

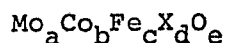
tómica de los en el ingre- talítico			Temperatura de calcificación (°C)	Porcentaje de reacción del propileno	Porcentaje de selectividad del acrilonitrilo	Porcentaje de rendimiento de acrilonitrilo
<u>Fe</u>	<u>Mn</u>	<u>Sn</u>				
2,4	0,2	0,2	650	91,6	80,0	74,0
2,4	0,2	-	650	92,8	81,0	75,2
2,0	-	2,1	650	95,9	79,1	75,9
2,4	-	1,2	600	95,3	62,8	59,8



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

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la producción catalítica de acrilonitrilo por amoxidación de propileno, que consiste en poner en contacto, a temperatura elevada, una alimentación reaccionante que contiene propileno, amoníaco y oxígeno molecular en fase gaseosa con un catalizador constituido por una composición de óxido que responde a la siguiente fórmula empírica:



10 donde X representa por lo menos un átomo de un elemento seleccionado entre el grupo formado por calcio, wolframio, cromo, circonio, titanio, cinc, manganeso y estaño; los subíndices a, b, c, d y e indican respectivamente el número de los respectivos átomos del elemento, estando comprendida la relación a:b:c:d entre 12:4 a 10:1 a 6:0 a 1,0 y el subíndice e representa el número de átomos de oxígeno que satisface la valencia media de los elementos, siendo la relación a:e  
15 de 12:40 a 70.

20 2. Un método según la Reivindicación 1, donde el contacto se efectúa a una temperatura de 300 a 500°C.

3. Un método según la Reivindicación 2, donde la temperatura de contacto está comprendida entre 330 y 450°C.

25 4. Un método según la Reivindicación 3, donde la temperatura de contacto es de 390°C aproximadamente.

5. Un método según la Reivindicación 1, donde el contacto se realiza durante 0,3 a 10 segundos.

30 6. Un método según la Reivindicación 5, donde el tiempo de contacto está comprendido entre 0,5 y 5 segundos.

1

7. Un método según la Reivindicación 6, donde el tiempo de contacto es de 2 segundos aproximadamente.

5

8. Un método según la Reivindicación 1, donde la alimentación reaccionante contiene un diluyente inerte gaseoso.

10

9. Un método según la Reivindicación 8, donde la proporción de diluyente gaseoso, calculada sobre la cantidad molar de propileno en la alimentación reaccionante, es de 0,5 o más.

15

10. Un método según la Reivindicación 8, donde el diluyente gaseoso está seleccionado entre vapor de agua, nitrógeno y dióxido de carbono.

11. Un método según la Reivindicación 1, donde la fuente de oxígeno molecular que ha de estar presente en la alimentación reaccionante es oxígeno gaseoso puro o aire.

12. Un método según la Reivindicación 1, donde la fuente de propileno que ha de estar presente en dicha alimentación reaccionante está exenta de n-butileno y de acetileno.

20

13. Un método según la Reivindicación 1, donde la relación molar de propileno a oxígeno que ha de estar presente en dicha alimentación reaccionante es de 1:1 a 4.

14. Un método según la Reivindicación 13, donde la relación molar de propileno a oxígeno es de 1:1,0 a 2,5.

25

15. Un método según la Reivindicación 1, donde la relación molar de propileno a amoniaco que ha de estar presente en dicha alimentación reaccionante es de 1:0,5 a 3,0.

16. Un método según la Reivindicación 15, donde la relación molar de propileno a amoniaco es de 1:0,8 a 1,2.

30

17. Un método según la Reivindicación 1, donde el catalizador está soportado sobre una base catalítica seleccionada.

1 da entre sílice, alúmina, sílice-alúmina o silicatos.

18. Un método según la Reivindicación 1, donde el catalizador se encuentra en un lecho fijo, un lecho móvil o en un lecho fluidificado.

5 19. Un método según la Reivindicación 1, donde el catalizador se prepara formando una mezcla acuosa que contiene un compuesto de molibdeno, un compuesto de cobalto, un compuesto de hierro y como mínimo un miembro seleccionado entre el grupo formado por compuestos de calcio, wolframio, 10 cromo, circonio, titanio, cinc, manganeso y estaño; convirtiendo dicha mezcla acuosa en una mezcla sólida seca y calcinando la mezcla sólida seca a una temperatura de 500°C como mínimo.

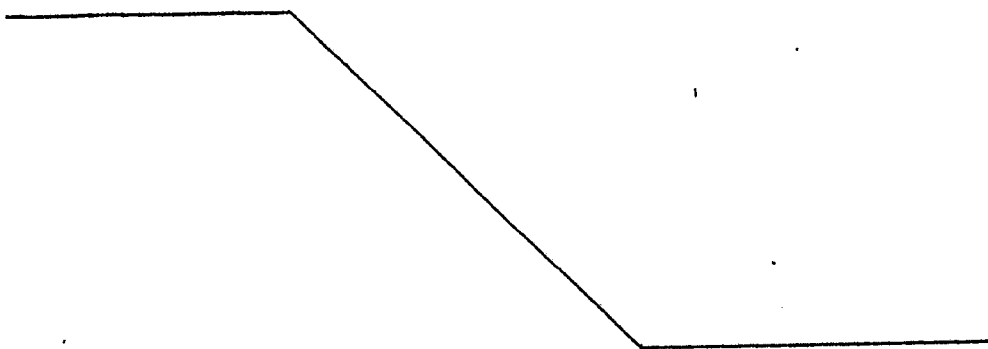
15 20. Un método según la Reivindicación 19, donde la temperatura de calcinación está comprendida entre 500 y 700°C.

21. Un método según la Reivindicación 20, donde la temperatura de calcinación está comprendida entre 550 y 650°C.

20 22. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN METODO PARA LA PRODUCCION CATALITICA DE ACRILONITRILLO  
POR AMOXIDACION DE PROPILENO.

25

30



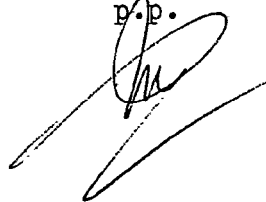
1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 17 septiembre 1.976  
BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25

30