

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO 453.604	⑩ A I
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 24.11.76	

P.- 64.577

PATENTE DE INVENCION

A1 453.604 771116 B01J 23/88

③① PRIORIDADES: ③② NUMERO 636.011	③③ FECHA 28.11.75	③④ PAIS EE.UU.
---	----------------------	-------------------

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J//C07B	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

⑤④ TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR DE OXIDACION Y/O AMOXIDACION"
---

⑦① SOLICITANTE (S) MONSANTO COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América
--

⑦② INVENTOR (ES) Tao P. Li
-------------------------------

⑦③ TITULAR (ES)
-----------------

⑦④ REPRESENTANTE D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ
--

1                   Esta invención se refiere a un catalizador de  
oxidación y/o amoxidación, abreviadamente (am)oxidación,  
que contiene los elementos molibdeno, bismuto, uno o más  
5                   elementos seleccionados de entre hierro, níquel y cobal-  
to, y, opcionalmente, fósforo y un metal alcalino selec-  
cionado de entre sodio y potasio, y más específicamente  
a un procedimiento para la producción de tal cataliza-  
dor. Por el término amoxidación debe entenderse una reac-  
10                   ción de oxidación en la que además del oxígeno intervie-  
ne el amoníaco.

                  Es bien sabido que las olefinas pueden oxidar-  
se a hidrocarburos oxigenados tales como aldehidos y á-  
cidos insaturados, por ejemplo acroleína y metacroleína,  
y los ácidos acrílico y metacrílico. Es también bien sa-  
15                   bido que las olefinas pueden experimentar amoxidación a  
nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacri-  
lonitrilo. El valor de tales hidrocarburos oxigenados y  
nitrilos insaturados está plenamente reconocido en ge-  
neral, encontrándose el acrilonitrilo entre los monóme-  
20                   ros más valiosos disponibles en la industria de los po-  
límeros para la fabricación de productos polímeros úti-  
les.

                  Se conocen diversos procedimientos catalíti-  
cos para la oxidación y/o la amoxidación de olefinas.  
25                   En tales procedimientos, corrientemente se hace reaccio-  
nar una olefina o una mezcla olefina-amoníaco con oxíge-  
no en fase de vapor en presencia de un catalizador. Para  
la producción de acroleína y acrilonitrilo, el propile-  
no es el reactivo olefínico utilizado generalmente, y  
30                   para la producción de metacroleína y metacrilonitrilo,

1 el reactivo olefinico empleado generalmente es el isobu-  
tileno.

5 Catalizadores que, según se afirma, tienen u-  
tilidad importante en tales procedimientos de (am)oxida-  
ción se describen en la Patente de los EE.UU. 3.882.159,  
y el Ejemplo III de la Patente de los EE.UU. 3.746.657  
describe un tal catalizador que contiene los elementos  
10 molibdeno, potasio, fósforo, cobalto, hierro, níquel,  
bismuto y oxígeno depositados sobre un substrato de sí-  
lice.

Un procedimiento útil por el cual se puede pre-  
parar este catalizador (y otros catalizadores similares).  
se indica en el Ejemplo III de la Patente de los EE.UU.  
3.746.657. En esencia, el método comprende formar una  
15 mezcla de hidróxido de potasio, molibdato amónico y sí-  
lice, añadir a la mezcla ácido fosfórico, soluciones en  
ácido nítrico de los nitratos de cobalto, hierro, níquel  
y bismuto, y más sílice para formar una suspensión acuo-  
sa espesa, y posteriormente secar por pulverización y  
20 calcinar para formar el catalizador.

Se apreciará fácilmente que uno de los subpro-  
ductos de esta secuencia de reacciones es una gran can-  
tidad de nitrato amónico, debido especialmente a que el  
molibdeno es usualmente el componente principal (en tér-  
25 minos atómicos) del catalizador acabado y por esta razón  
tienen que utilizarse grandes cantidades de molibdato a-  
mónico. Este subproducto queda en la mezcla hasta que el  
catalizador se somete a un tratamiento a temperatura al-  
ta, en cuyo momento aquél se desprende en forma de amo-  
30 níaco, vapor de agua y óxidos de nitrógeno. La elimina-

1 ción del nitrato amónico, además de ser incómoda desde  
el punto de vista del control de los gases eliminados,  
consume mucho tiempo.

5 Se ha encontrado, además, que cuando se intro-  
duce en un reactor de amoxidación, el catalizador recién  
formado favorece reacciones secundarias indesea-  
bles durante un período inicial prolongado. Este compor-  
tamiento indeseable se caracteriza por una cantidad ex-  
cesiva de combustión del reactivo amoníaco, perdiéndose  
10 de este modo tanto como del 30 al 40% del amoníaco.

Como resultado de ello, el reactor tiene que  
hacerse trabajar a una eficiencia algo menor que la e-  
ficiencia máxima hasta que dicho catalizador ha acabado  
de pasar esta fase inicial de su actividad.

15 Se ha encontrado ahora que preparando el cata-  
lizador de un modo particularmente nuevo, se evitan las  
dificultades ligadas a la eliminación del nitrato amó-  
nico en el procedimiento de la técnica anterior a que  
se ha hecho referencia arriba.

20 Además, el catalizador producido, aparte de  
estar dispuesto para su empleo inmediato a la eficien-  
cia óptima o próxima a la óptima, tiene una ventaja so-  
bre los catalizadores con las mismas proporciones de me-  
tales pero preparados por el procedimiento de la técni-  
ca anterior cuando se utiliza en reacciones de amoxida-  
ción, en el sentido de que es posible operar con can-  
tidades de amoníaco y olefina mucho más próximas a las  
cantidades estequiométricas, sin producir cantidades en-  
gorrosas de subproductos.

30 Adicionalmente, se ha encontrado que, cuando

1 se utiliza para producir acrilonitrilo a partir de pro-  
pileno por un procedimiento de amoxidación, el cataliza-  
dor preparado por el nuevo procedimiento de la invención  
5 ha demostrado resultados sustancialmente mejores en tér-  
minos de selectividad para acrilonitrilo y rendimiento  
de éste en comparación con los catalizadores con las mis-  
mas proporciones de metales preparados por el procedimien-  
to de la técnica anterior a que se ha hecho referencia  
arriba.

10 La presente invención proporciona un procedi-  
miento para la producción de un catalizador de (am)oxida-  
ción que comprende formar una suspensión acuosa espesa  
constituida esencialmente por el molibdato de al menos  
uno de los elementos del grupo que consta de cobalto,  
15 níquel y hierro, un óxido o sal de bismuto, y opcional-  
mente un radical fosfato y un ion de un elemento selec-  
cionado del grupo constituido por sodio, potasio y cal-  
cio, y después de ello separar la fase sólida de la sus-  
pensión y calcinar dicha fase sólida para formar el cata-  
lizador.

20 Dado que un catalizador preparado por este pro-  
cedimiento no requiere la eliminación de cantidades sus-  
tanciales del subproducto nitrato amónico, el tratamien-  
to de calcinación es comparativamente limpio y rápido.

25 En general, si bien puede conseguirse la amoxi-  
dación en un procedimiento de amoxidación utilizando el  
catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de  
la invención con el molibdato de sólo uno o dos de los  
elementos cobalto, hierro y níquel presente con el óxi-  
do o sal de bismuto, en la práctica, generalmente se  
30

1       prefiere que al menos estén presentes dos, y más preferi-  
blemente todavía, los tres.

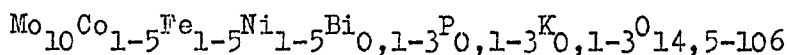
5       Esto es conveniente también, dado que se ha  
      encontrado que los mejores resultados se obtienen cuan-  
do el molibdeno es con mucho el principal componente ca-  
talítico en términos de átomos metálicos contenidos en  
el catalizador. Como el molibdeno se incorpora en la sus-  
pensión a partir de la cual se obtiene el catalizador en  
la forma de un molibdato, está claro que cuantos más com-  
ponentes metálicos estén en forma de molibdatos, tanto  
10       mayor será la proporción de molibdeno total a cada uno  
de los otros componentes catalíticos del catalizador. A-  
sí, la suspensión preferida comprende cobalto, níquel,  
hierro y bismuto en forma de sus molibdatos respectivos,  
15       aunque en una forma ligeramente menos preferida el bis-  
muto puede estar en forma de un óxido o una sal distinta  
del molibdato.

      Es sumamente ventajoso incluir en el cataliza-  
dor un material soporte que es esencialmente inactivo ca-  
talíticamente pero que actúa proporcionando una gran á-  
rea superficial para el catalizador y permitiendo que  
20       el catalizador se utilice en el ambiente altamente abra-  
sivo de un reactor de lecho fluidizado. Este material  
soporte puede ser cualquiera de los propuestos corrien-  
25       temente para tal uso tales como, por ejemplo, sílice,  
dióxido de zirconio, alúmina y dióxido de titanio. Des-  
de el punto de vista de disponibilidad, coste y compor-  
tamiento, usualmente es la sílice el material soporte  
preferido, y preferiblemente ésta se halla en forma de  
30       un sol de sílice para su fácil dispersión.

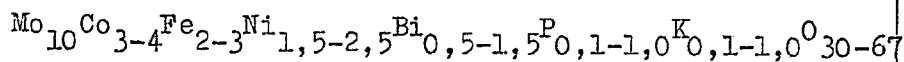
1 Si bien la presencia del radical fosfato y del  
ion de un elemento seleccionado de entre sodio, potasio  
y calcio no es esencial, aquéllos mejoran, no obstante,  
5 el rendimiento y son componentes de catalizadores prefe-  
ridos de la invención. El elemento seleccionado de entre  
sodio, potasio y calcio es la mayoría de las veces pota-  
sio, y el radical fosfato y los iones sodio, potasio o  
calcio pueden añadirse a la suspensión de los molibdatos  
10 por separado o juntos. Así, el radical fosfato se puede  
añadir como ácido fosfórico o como un fosfato metálico  
tal como el fosfato de sodio, potasio o calcio, siendo  
el fosfato de potasio la alternativa particularmente pre-  
ferida. En un procedimiento preferido, se utiliza el úl-  
timo modo de adición, aunque si se desea una proporción  
15 atómica mayor de molibdeno en el catalizador, es posible  
añadir el sodio, potasio o calcio como el molibdato.

Las proporciones en las que están presentes  
los componentes del catalizador soportado pueden variar  
ampliamente, pero usualmente se prefiere que el soporte  
20 constituya de 30 a 70% tal como de 40 a 60%, y lo más  
preferible aproximadamente el 50% en peso del peso to-  
tal combinado del catalizador y el soporte.

Los elementos catalíticos están presentes pre-  
feriblemente en tales cantidades que la relación atómi-  
ca de molibdeno a cualquiera de los otros elementos pre-  
25 sentes, aparte del oxígeno, es como mínimo de uno, y más  
preferiblemente como mínimo de dos. Los catalizadores  
preferidos preparados por el procedimiento de la inven-  
ción tienen la fórmula empírica:



1 y catalizadores todavía más preferidos tienen la fórmula empírica



5 Cuando se separa de la suspensión, la fase sólida contiene una cierta cantidad de agua y usualmente es deseable separar este agua por alguna forma de procedimiento de secado. Este puede tomar la forma de un simple procedimiento de secado en horno en el que la fase sólida que  
10 contiene agua se somete a una temperatura que es suficientemente alta para vaporizar el agua y secar por completo la fase sólida.

Un procedimiento de secado alternativo que resulta favorable muchas veces debido a su rapidez, es el  
15 denominado procedimiento de secado por pulverización, en el que las partículas de la fase sólida que contienen agua se pulverizan en contacto con un gas caliente (usualmente aire) a fin de vaporizar el agua. El secado se controla por la temperatura del gas y la distancia  
20 que las partículas recorren en contacto con el gas. Generalmente es indeseable ajustar estos parámetros para conseguir un secado demasiado rápido, ya que esto da como resultado una tendencia a que se formen películas secas sobre las partículas parcialmente secadas de la fase  
25 sólida, las cuales se rompen subsiguientemente a medida que el agua ocluida dentro de las partículas se vaporiza e intenta escaparse. Del mismo modo, es deseable proporcionar el catalizador en una forma que tenga la menor cantidad posible de agua ocluida. Por consiguiente, cuando  
30 ha de utilizarse un reactor de lecho fluidizado y se

1 desean partículas microesferoidales, es aconsejable ele-  
gir las condiciones del secado por pulverización con vis-  
tas a conseguir un secado completo sin rotura de las par-  
tículas.

5 El procedimiento de calcinación se lleva a ca-  
bo usualmente al aire prácticamente a la presión atmos-  
férica y a una temperatura superior a aproximadamente  
450°C y preferiblemente comprendida entre aproximadamen-  
te 500 y aproximadamente 650°C. El tiempo para que se  
10 complete la calcinación puede ser cualquiera hasta 10 ho-  
ras, pero para la mayoría de los fines la calcinación re-  
quiere invertir sólo desde aproximadamente una a tres ho-  
ras.

15 Los molibdatos de los diversos elementos pue-  
den prepararse del modo más conveniente por doble descom-  
posición a partir de molibdato amónico y el nitrato del  
elemento. Esto da usualmente como resultado una precipi-  
tación sustancialmente completa del molibdato y por un  
ajuste adecuado del pH y la temperatura de la solución  
20 a partir de la cual se produce la precipitación es posi-  
ble asegurarse de que se pierda una cantidad insignifi-  
cante del molibdato y que el precipitado se obtenga en  
forma compacta densa con un mínimo de agua de hidrata-  
ción en oposición a las partículas semejantes a un gel  
25 con grandes oclusiones de agua. El método asegura tam-  
bién que el nitrato amónico formado se separa con la fa-  
se líquida que contiene también cualquier cantidad de  
molibdato amónico que no haya reaccionado. Es posible  
conseguir que la totalidad de los molibdatos se precipi-  
30 ten a partir de la misma solución, pero en tal caso es

1 sumamente deseable que la temperatura y el pH a los que  
se precipita cada uno de ellos se controlen como se ha  
indicado arriba para producir el precipitado en una for-  
ma compacta densa con un mínimo de agua de hidratación.  
5 Si bien se prefiere este método de obtener los molibda-  
tos, no se considera que sea el único método satisfacto-  
rio existente.

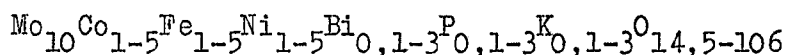
El procedimiento de la invención produce un ca-  
talizador que es particularmente útil en la producción  
10 de acrilonitrilo a partir de propileno, y en lo que si-  
gue se hace referencia específica a dicho procedimiento,  
aunque debe entenderse que el procedimiento descrito es  
también útil para la producción de catalizadores para  
amoxidación de otras olefinas y para oxidación de olefi-  
15 nas alifáticas a aldehidos y ácidos.

En los procedimientos de amoxidación utiliza-  
dos más frecuentemente, una mezcla de olefinas, amoníaco  
y oxígeno se introduce como alimentación en un reac-  
tor y se hace pasar a través de un lecho fluidizado de  
20 catalizador depositado sobre partículas finamente divi-  
didas de un material soporte. La temperatura de reacción  
es usualmente superior a 400°C, y la presión es sustan-  
cialmente la atmosférica. Las cantidades molares de amo-  
níaco y olefina requeridas estequiométricamente son las  
25 mismas, pero usualmente es necesario operar con una re-  
lación molar de amoníaco a olefina que excede de 1 para  
reducir la incidencia de reacciones secundarias.

El catalizador preparado por el procedimiento  
de la invención es particularmente adecuado para uso en  
30 dicho procedimiento, y en lo que sigue se demuestran su

1 efectividad y las ventajas sobre los catalizadores prepara-  
rados en la técnica anterior en el contexto de este pro-  
cedimiento.

5 Como se ha indicado arriba, la forma más pre-  
ferida de catalizador está constituida esencialmente por  
los elementos dados a continuación en la fórmula empíri-  
ca indicada:

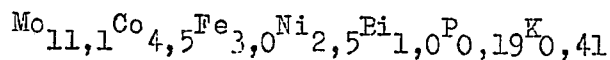


10 dispersados sobre un soporte de sílice finamente dividi-  
do que representa del 30 al 70% del peso del cataliza-  
dor soportado. En los experimentos que se exponen a con-  
tinuación, se eligieron composiciones específicas com-  
prendidas dentro de este intervalo para proporcionar la  
15 base para una comparación (Demostración 1) del comporta-  
miento de los catalizadores producidos por el procedi-  
miento de la técnica anterior con los preparados por el  
procedimiento de la invención (Ejemplo 1). En el Ejem-  
plo 2, se describe la producción de una realización algo  
20 menos preferida de la invención, y su utilidad se demue-  
tra en la Demostración 3. La Demostración 2 muestra la  
efectividad durante un período de tiempo prolongado de  
un catalizador preparado por un procedimiento preferido  
de la invención.

25 Un procedimiento de la técnica anterior para  
la producción de un catalizador que contiene los mismos  
elementos que se han preparado por el procedimiento de  
la invención comprende formar una solución de hidróxido  
de potasio y molibdato amónico, añadir a la solución  
30 60% de la sílice total deseada en la composición final,

añadir ácido fosfórico a la mezcla, seguido por soluciones en ácido nítrico de los nitratos de cobalto, hierro, níquel y bismuto y el resto de la sílice. La suspensión resultante se secó luego por pulverización y se calcinó entre 550 y 565°C durante dos horas, dejando los elementos catalíticos dispersados sobre el soporte de sílice de modo sustancialmente completo en forma de sus óxidos. Se desprendieron grandes volúmenes de amoníaco y óxidos de nitrógeno durante la etapa de calcinación.

En la preparación del catalizador por el procedimiento arriba indicado, se seleccionaron las cantidades de los reactivos para dar un producto acabado con la siguiente composición en términos de proporciones atómicas de los elementos catalíticos esenciales:

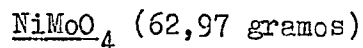


Este catalizador estaba soportado sobre un 50% en peso de sílice referido al peso total del catalizador soportado.

En el Ejemplo I siguiente, se preparó un catalizador que tenía una composición similar utilizando el procedimiento de la invención.

#### EJEMPLO I

Se prepararon los molibdatos siguientes por doble descomposición a partir de una solución de molibdato amónico de la manera indicada.



Se disolvieron 41,46 gramos de óxido de molib-

1 deno ( $\text{MoO}_3$ ) en una mezcla de 400 ml de agua y 47,5 ml de  
amoníaco concentrado. Se añadió lentamente, con agita-  
ción, una solución de 83,75 gramos de nitrato de níquel  
5 hexahidratado en 200 ml de agua, y se hirvió la mezcla  
durante aproximadamente dos horas.

$\text{CoMoO}_4$  (112,93 gramos)

Se disolvieron 77,99 gramos de óxido de molib-  
deno en una mezcla de 717 ml de agua y 85,18 ml de amo-  
níaco concentrado. Se añadió lentamente, con agitación,  
10 una solución de 157,69 gramos de nitrato cobaltoso hexa-  
hidratado en 450 ml de agua. La mezcla se hirvió duran-  
te casi dos horas.

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (101,15 gramos)

Se disolvieron 73,85 gramos de óxido de molib-  
deno en una mezcla de 678,9 ml de agua y 80,66 ml de a-  
moníaco concentrado. Se añadió lentamente una solución  
15 de 138,17 gramos de nitrato férrico monohidratado en  
500 ml de agua, a la temperatura ambiente y con agita-  
ción.

20  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  (51,17 gramos)

Se disolvieron 24,61 gramos de óxido de molib-  
deno en una mezcla de 237,7 ml de agua y 26,9 ml de amo-  
níaco concentrado. Se añadió, con agitación, una solu-  
ción de 55,3 gramos de nitrato de bismuto pentahidrata-  
do en 297 ml de agua y 20,8 ml de ácido nítrico concen-  
25 trado, y el pH de la mezcla resultante se ajustó a apro-  
ximadamente 6 utilizando hidróxido amónico.

Las mezclas que contenían el molibdato férrico  
y el molibdato de bismuto se reunieron en el mismo reci-  
30 piente y se filtraron con succión. Las mezclas que conte-

1 nían los molibdatos de cobalto y de níquel se mezclaron  
análogamente y se vertieron en el mismo filtro encima  
de los molibdatos férrico y de bismuto.

5 Los precipitados combinados se lavaron luego  
con 1000 ml de agua y se transfirieron después a un va-  
so, poniéndose en suspensión con una pequeña cantidad  
de agua. Se añadieron a esta suspensión 750 gramos de un  
sol de sílice que contenía 40% de sílice, y se agitó la  
suspensión.

10 Se añadió con agitación una solución de 15,75  
gramos de molibdato de potasio pentahidratado disueltos  
en 65 ml de agua, lo que fue seguido por la adición go-  
ta a gota de 6,92 gramos de ácido fosfórico al 85%.

15 La mezcla se secó por pulverización y se cal-  
cinó a 550°C para producir 600 gramos de una composición  
de catalizador que tenía un tamaño de partícula inferior  
a 125 micras. La composición del catalizador tenía los  
elementos catalíticos esenciales en las proporciones a-  
tómicas siguientes:

20  $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{3,41}\text{Ni}_{1,9}\text{Bi}_{0,75}\text{Fe}_{2,26}\text{P}_{0,4}\text{K}_{0,32}$

y se soportó sobre 50% en peso de sílice referido a la  
composición total del catalizador soportado.

25 EJEMPLO 2

Este Ejemplo describe la preparación de un ca-  
talizador de acuerdo con el procedimiento de la inven-  
ción, catalizador que no tiene los componentes opciona-  
les potasio, sodio o calcio y fosfato, y en el que el  
30

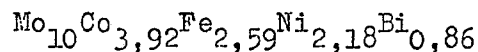
1 bismuto está incorporado en forma de un óxido.

Los molibdatos de níquel, cobalto y hierro se prepararon de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1 y se separaron por filtración de las soluciones a partir de las cuales se habían preparado utilizando el mismo embudo de Buchner. De esta manera se obtuvieron 101,15 g de molibdato de níquel. Los precipitados combinados se lavaron con 1000 ml de agua destilada y luego se pusieron en suspensión en agua en un vaso de 4.000 ml.

Se añadió después óxido de bismuto (26,56 g) a la suspensión, seguido por 750 g de un sol de sílice que contenía 40% de  $\text{SiO}_2$ , y se mezcló concienzudamente la suspensión.

15 La suspensión se secó finalmente por pulverización y se calculó a 750°C durante una hora.

De la manera arriba indicada se obtuvieron 600 g de una composición de catalizador que tenía los elementos catalíticos esenciales en las proporciones siguientes:

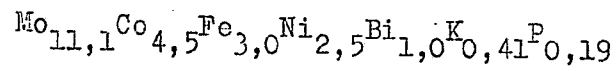


y contenía 50% en peso de material soporte de sílice.

#### 25 DEMOSTRACION 1

La tabla que sigue compara los resultados obtenidos utilizando el catalizador preparado por el procedimiento de la técnica anterior (A) y que tenía los elementos catalíticos esenciales en las proporciones si-

1 guientes



5 dispersado en un soporte de sílice que constituía el 50%  
en peso de la composición catalítica, y también una composición de catalizador preparada por el procedimiento de la invención (B) como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los catalizadores se compararon utilizando un reactor de amoxidación catalítica en lecho fluidizado de 12,7 mm de diámetro y las condiciones de reacción especificadas.

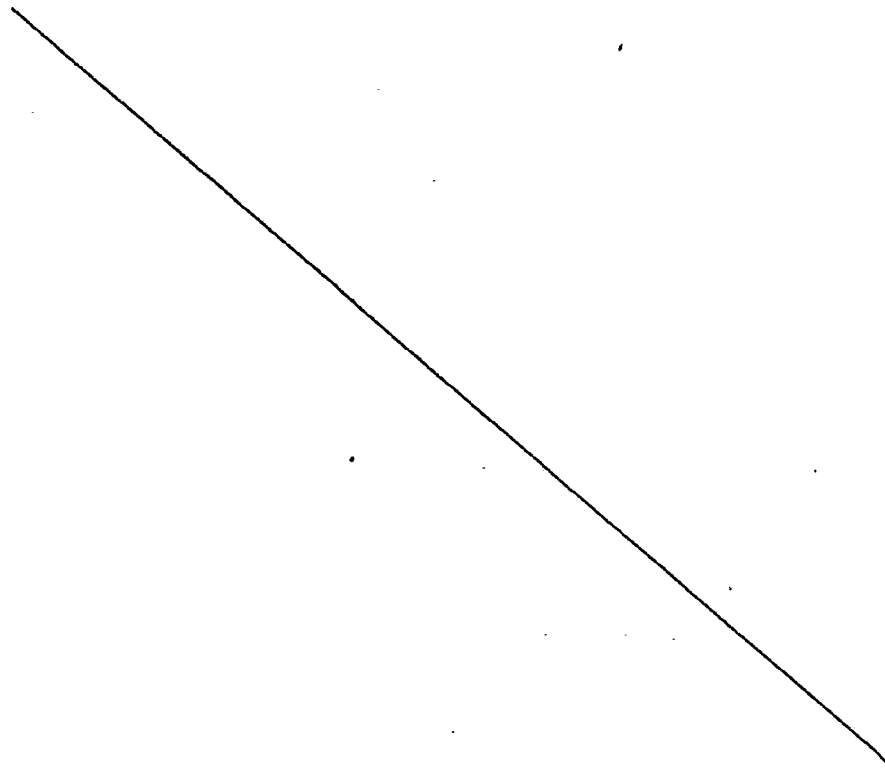
10 El catalizador preparado según la técnica anterior se había calcinado durante 2 horas entre 550 y 565°C antes de su empleo.

15

20

25

30



T A B L A 1

CATALIZADOR

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B
Temperatura °C	416	417	431	454
Alimentación %				
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	8,5	8,5	8,5	8,5
NH <sub>3</sub>	9,4	9,4	9,4	9,3
O <sub>2</sub>	17,2	17,2	17,2	17,2
He	64,9	64,9	64,9	65
Tiempo (horas)	0,5	20,5	45,5	1,16
<sup>1</sup> W/F (g. seg. ml <sup>-1</sup> )	7,5	7,5	7,5	3,75
Carga de propileno (g/g cat./hora)	0,0766	0,0766	0,0766	0,15

T A B L A 1 (Continúa de la página anterior)

CATALIZADOR

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	1,27	1,76	2,11	1,05
2 Conversión del Propileno (%)	87,4	92,3	97,1	97,8
3 Selectividad para Acrilonitrilo (%)	77,3	72,7	73,9	77,5
4 Rendimiento en Acrilonitrilo (%)	67,5	67,0	71,8	75,8
5 Rendimiento sobre Amoníaco (%)	61,0	60,5	64,9	69,9
Efluente, % :	1,52	0,98	0,32	1,03
O <sub>2</sub>				
NH <sub>3</sub>	0,46	0,61	0,46	(trazas)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,02	0,62	0,23	0,18
CO	0,39	0,61	0,83	0,88

T A B L A 1 (Continúa de la página anterior)

CATALIZADOR

Efluente %	Catalizador			
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B
CO <sub>2</sub>	1,84	2,01	2,12	1,60
N <sub>2</sub>	1,03	0,47	0,54	0,42
HCN	0,86	1,42	1,43	1,37
(acrilonitrilo) AN	5,47	5,42	5,78	6,14
(acetonitrilo) ACN	0,20	0,30	0,27	0,25
(acroleína) ACR	0,31	0,16	0,14	0,24
He	-----El resto hasta 100%-----			

Notas:

<sup>1</sup>W/F se define como el peso del catalizador en gramos dividido por el caudal de reactivos en ml/seg medido en condiciones normales de temperatura y presión.

T A B L A 1 (Continúa de la página anterior)

<sup>2</sup>La conversión del propileno ( $C_3H_6$ ) se define como:

$$\frac{\text{Moles de } C_3H_6 \text{ en la alimentación} - \text{moles de } C_3H_6 \text{ en el efluente}}{\text{Moles de } C_3H_6 \text{ en la alimentación}} \times 100$$

<sup>3</sup>La selectividad para acrilonitrilo (AN) se define como:

$$\frac{\text{Moles de AN en el efluente}}{\text{Moles de } C_3H_6 \text{ convertidos}} \times 100$$

<sup>4</sup>El rendimiento en acrilonitrilo (AN) se define como:

$$\frac{\text{Moles de AN formados}}{\text{Moles de } C_3H_6 \text{ en la alimentación}} \times 100$$

<sup>5</sup>El rendimiento sobre amoniaco ( $NH_3$ ) se define como:

$$\frac{\text{Moles de AN formados}}{\text{Moles de } NH_3 \text{ en la alimentación}} \times 100$$

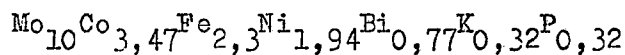
1                    Como puede deducirse fácilmente de lo ante-  
rior, el catalizador preparado por el procedimiento de  
la invención es sustancialmente mejor en términos de  
rendimiento sobre amoníaco, selectividad para y rendi-  
5                    miento en acrilonitrilo, y da una conversión del propi-  
leno ligeramente mejor que el catalizador acabado de la  
técnica anterior. En términos prácticos, esto signifi-  
ca que el producto es más limpio en el sentido de que  
se obtienen menos productos de reacciones secundarias.

10                   Como puede verse por lo que antecede, aunque  
el catalizador preparado por el procedimiento de la téc-  
nica anterior se recupera a partir de un comportamiento  
inicialmente deficiente, sin embargo no alcanza el nivel  
mantenido por el catalizador preparado por el procedi-  
15                   miento de la invención desde el principio.

#### DEMOSTRACION 2

20                   Esta serie de experimentos demuestra la efi-  
ciencia constante del catalizador preparado por el pro-  
cedimiento de la invención como se ha indicado en el E-  
jemplo 1 a lo largo de un período de 96 horas.

25                   Un catalizador que tenía sus elementos cata-  
líticos esenciales en las proporciones atómicas siguien-  
tes:



30                   y que estaba soportado sobre 50% en peso de sílice re-  
ferido a la composición total del catalizador soportado  
se preparó de la misma manera que se ha indicado en el

## 1 Ejemplo 1.

Un caudal de reactivos que comprendía aire, amoníaco y propileno en las proporciones 10,4:1,1:1,0 a una presión de  $0,98 \text{ Kg/cm}^2$ , se hizo pasar sobre el catalizador a una relación W/F de  $5,0 \text{ g. seg. ml}^{-1}$  y a una velocidad de gas de  $10,2 \text{ cm/seg}$ .

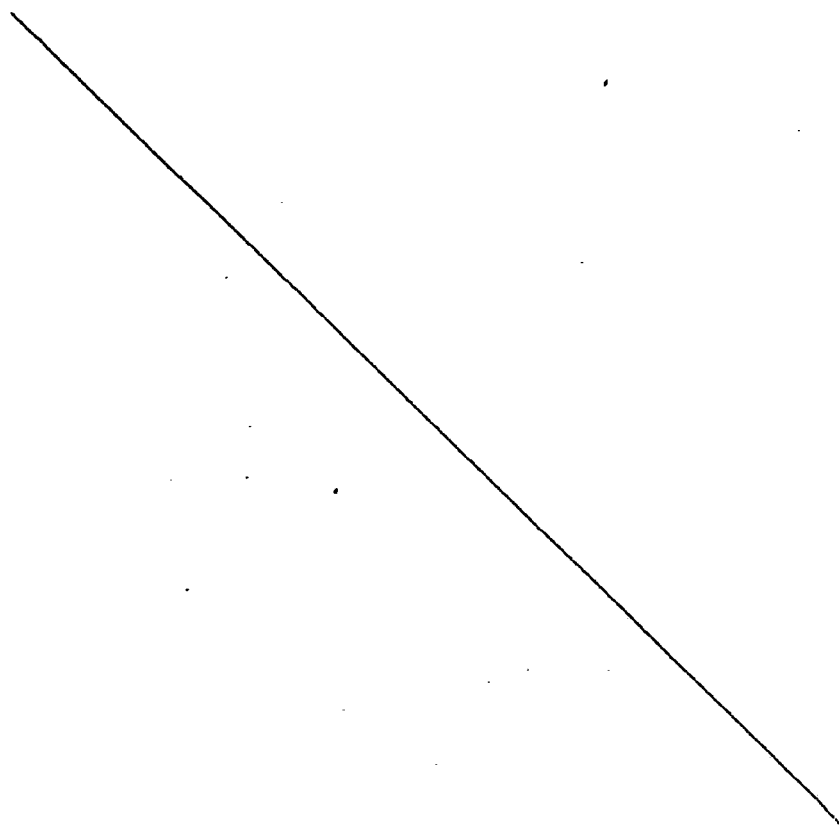
Después de 24 horas, la proporción de reactivos se cambió a 9,99:1,06:1,0 (aire:amoníaco:propileno) y esto no tuvo efecto sustancial alguno sobre el rendimiento en o la selectividad para AN. Los resultados de esta serie de experimentos se indican a continuación en la Tabla 2.

15

20

25

30



T A B L A 2

Tiempo, horas	2	4	5	24	28	29	48	50	53	72	74	77	94	96
Temperatura, °C	432	430	434	433	433	434	437	436	435	437	439	439	440	438
Conversión del $C_3$ , %	97,3	96,9	97,3	97,0	97,1	97,3	97,0	96,5	96,6	96,8	97,0	97,3	97,1	96,8
Selectividad para AN, %	73,8	75,3	76,0	76,0	75,3	76,2	76,9	76,4	76,6	76,2	76,4	76,5	76,8	76,6
Rendimiento en AN, %	71,8	73,0	73,9	73,8	73,1	74,1	74,6	73,8	74,0	73,8	74,1	74,4	74,6	74,2
Rendimiento sobre $NH_3$ , %	65,3	66,4	67,2	67,1	69,0	69,9	70,4	69,6	69,8	69,6	69,9	70,2	70,4	70,0
% en volumen en el efluente:														
$O_2$	0,99	1,20	1,27	1,40	1,00	1,02	1,16	1,15	1,15	1,19	1,22	1,26	1,28	1,28
Na	63,60	62,80	62,90	63,60	63,60	63,40	63,60	63,60	63,40	63,20	63,40	63,40	63,30	63,20
CO	1,28	1,20	1,15	1,12	1,08	1,08	1,02	1,00	1,01	0,98	0,99	1,00	0,97	0,94
CO <sub>2</sub>	2,41	2,26	2,24	2,26	2,19	2,23	2,16	2,14	2,16	2,12	2,13	2,13	2,13	2,08
NH <sub>3</sub>	0,5	0,4	0,8	0,3	0,55	0,55	0,3	0,54	0,3	0,3	0,3	0,3	0,30	0,3

T A B L A 2 (Continúa de la página anterior)

% en volumen en el efluente:

	0,21	0,24	0,21	0,23	0,22	0,24	0,28	0,27	0,26	0,24	0,22	0,23	0,26
C <sub>3</sub>	0,21	0,24	0,21	0,23	0,22	0,24	0,28	0,27	0,26	0,24	0,22	0,23	0,26
H <sub>2</sub> O	24,10	24,20	24,40	24,40	24,60	24,60	24,40	24,50	24,60	24,70	24,80	24,80	24,70
HCN	1,57	1,54	1,54	1,68	1,60	1,71	1,73	1,82	1,66	1,64	1,64	1,61	1,61
<sup>1</sup> ACR	trazas	trazas	trazas	trazas	0,06	0,04	0,04	0,04	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
<sup>2</sup> ACN	0,33	0,25	0,25	0,25	0,25	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<sup>3</sup> AN	5,53	5,62	5,69	5,68	5,85	5,97	5,90	5,92	5,90	5,93	5,95	5,97	5,93

<sup>1</sup> ACR - Acroleína

<sup>2</sup> ACN - Acetonitrilo

<sup>3</sup> AN - Acrilonitrilo

1

DEMOSTRACION 3

5

El catalizador preparado como se ha descrito en el Ejemplo 2 se colocó en el reactor de amoxidación utilizado en la Demostración 1.

10

Un caudal de gas que comprendía 17,12% en volumen de oxígeno, 10,06% en volumen de amoníaco y 8,42% en volumen de propileno (siendo el resto helio) se hizo pasar a través del lecho de catalizador que se mantenía a una temperatura de 454°C. La relación W/F fue de 3,75 g.seg.ml<sup>-1</sup>, y la presión se mantuvo en 1,05 Kg/cm<sup>2</sup>.

15

Después de 130 minutos, se analizó el efluente del reactor y los resultados indicaron que la conversión del propileno era 93,9%, la selectividad para acrilonitrilo era 73,3% y el rendimiento en acrilonitrilo era 68,8%.

20

Así pues, incluso sin los componentes preferidos de fosfato y potasio, sodio o calcio, la composición de catalizador de la invención produce resultados que son comparables con los catalizadores de la técnica anterior que incorporen aquellos componentes.

25

30

Puede verse fácilmente, a partir de los datos comparativos anteriores, que el catalizador producido por el procedimiento de la presente invención presenta ventajas sustanciales sobre el producido por el procedimiento de la técnica anterior. La facilidad relativa con la que puede obtenerse el catalizador, y más significativamente la mejora en rendimiento referido a amoníaco, son las ventajas más importantes. Como se apreciará por los volúmenes muy grandes de amoníaco consumidos por la

1 producción comercial de acrilonitrilo, incluso una mejo-  
ra pequeña en la eficiencia con la que se utilice esta  
materia prima básica dará como resultado economías de  
operación muy importantes. Por consiguiente, la presen-  
5 te invención tiene una significación comercial conside-  
rable.

Los ejemplos anteriores tienen la finalidad  
de ilustrar la invención únicamente, y no deben conside-  
rarse como limitantes del alcance de la misma en modo  
10 alguno.

Será evidente para los expertos en la técnica  
que es posible idear modificaciones y variaciones de la  
invención aquí descrita. De acuerdo con ello, se consi-  
dera que la totalidad de tales modificaciones y varia-  
15 ciones que caigan razonablemente dentro del alcance de  
las reivindicaciones del apéndice quedan incluidas den-  
tro de la presente invención.

20 - REIVINDICACIONES -

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

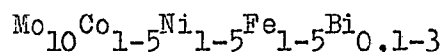
1ª.- Un procedimiento industrial para la obten-  
ción de un catalizador de oxidación y/o amoxidación, ca-  
racterizado por formar una suspensión acuosa constitui-  
30 da esencialmente por un molibdato de cobalto, níquel o

1       hierro y un óxido o sal de bismuto y después de ello se-  
parar dicha fase sólida de dicha suspensión y calcinar  
dicha fase sólida a una temperatura comprendida entre  
500 y 600°C.

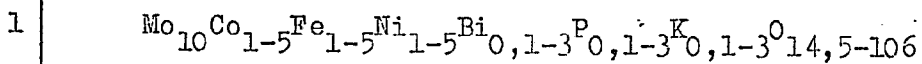
5               2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se a-  
ñade un material soporte finamente dividido a dicha sus-  
pensión acuosa.

10              3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2ª, caracterizado por el hecho de que dicha  
suspensión contiene también un radical fosfato y un ion  
de sodio, potasio o calcio.

15              4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que los e-  
lementos se añaden en una cantidad suficiente para pro-  
ducir la proporción de elementos siguiente:



20              5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que dicho  
material soporte finamente dividido es un sol de sílice,  
dicho radical fosfato y un ion de sodio, potasio o cal-  
cio es fosfato potásico, y por el hecho de que dicha fa-  
se sólida se seca por pulverización para eliminar el a-  
25       gua y se calcina dicha fase sólida secada a una tempera-  
tura superior a 450°C, añadiéndose los componentes ante-  
riores en tales proporciones que el soporte de sílice  
comprende 30-70% del peso del catalizador soportado, y  
el catalizador propiamente dicho tiene la fórmula empí-  
30       rica



6<sup>a</sup>.- UN PROCEDIMIENTO INDUSTRIAL PARA LA OBTEN-  
CION DE UN CATALIZADOR DE OXIDACION Y/O AMOXIDACION.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

10 Madrid, 19.12.1976

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder

\* 15

20

25

30