



ESPAÑA

19 ES	11 21 22	NUMERO DE 457950	10 A1
		FECHA DE PRESENTACION 19-4-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
678.708	20-4-76	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01S	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE UN CATALIZADOR DE OXI- DACION.

71 SOLICITANTE (S) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Wilmington, Delaware - Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES) MICHAEL BRIAN D'AMORE y ARTHUR WILLIAM SLEIGHT.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

POOR
QUALITY

1 cho fluidificado sobre un soporte inerte. Opcionalmente,
las partículas pueden contener otros elementos como hierro,
bismuto o telurio que pueden ser útiles en la regeneración
pero se prefieren las partículas constituidas esencialmente
5 por molibdeno sobre un soporte inerte. El método preferido
de preparación de las partículas implica el secado por ato-
mización de una suspensión acuosa que contiene el material
de soporte finamente dividido y molibdeno metálico o un
compuesto de molibdeno finamente divididos. Otra preparación
10 posible implica la combinación de una solución de un compues-
to de molibdeno con un material de soporte finamente dividi-
do y después secado y molienda de las partículas.

En la patente alemana 2.352.196, publicada el 18
de Octubre de 1973, se describe un procedimiento para la re-
15 generación de una matriz catalítica que contiene los óxidos
de cobalto y molibdeno, magnesio y molibdeno, níquel y molib-
deno, manganeso y molibdeno o mezclas de los mismos, por im-
pregnación del catalizador con un líquido que contiene com-
puestos de bismuto, hierro, telurio o mezclas de los mismos
20 que son por lo menos parcialmente solubles en el líquido y
después calefacción de la matriz impregnada a temperatura
elevada para formar un catalizador activo.

La regeneración de los catalizadores que contienen
hierro y molibdeno para restituir el molibdeno perdido por
25 impregnación del catalizador agotado con una solución de un

1 molibdato de amina (un compuesto no oxidante de molibdeno),
separación del disolvente y posterior calefacción del cata-
lizador está descrita en la patente estadounidense 2.973.326,
concedida el 28 de Febrero de 1961.

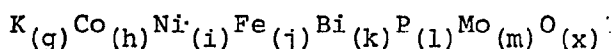
5 La incorporación de hierro a un catalizador ago-
tado de fosfomolibdato de bismuto para aumentar su activi-
dad está descrita en la patente estadounidense 3.629.148 con-
cedida el 21 de Diciembre de 1971 y/o en la solicitud de pa-
tente estadounidense n° 260.945, publicada el 28 de Enero
10 de 1975.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se prepara un catalizador de fórmula general
15 $A_a B_b C_c Fe_d Bi_e Mo_f O_x$, donde A es por lo menos un elemento selec-
cionado entre el grupo formado por metales alcalinos, meta-
les alcalino-térreos, tántalo y niobio, B es por lo menos
un elemento seleccionado entre el grupo formado por níquel
y cobalto, C es por lo menos un elemento seleccionado entre
el grupo formado por fósforo y arsénico, donde cada subín-
dice representa moles y "a" y "c" son números de 0 a 3, "b"
20 es un número de 0,1 a 20, "d" es un número de 0,1 a 8, "e"
es un número de 0,1 a 6, "f" es un número de 8 a 16 y "x"
es un número determinado por los requisitos de valencia de
los otros elementos presentes, cuyo catalizador se encuen-
tra opcionalmente sobre un soporte y es regenerado por con-
25 tacto íntimo de dicho catalizador con molibdeno y bismuto

1 en una solución esencialmente acuosa, separación del catalizador así contactado de la solución no absorbida por el catalizador y después calcinación del catalizador para formar un catalizador activo.

5 En una realización particular, esta invención implica un proceso de regeneración de un catalizador que inicialmente comprende los elementos indicados por la fórmula general:



10 donde los símbolos (g) a (m) representan moles y son números del orden de 0,05-0,10, 4,0-5,0, 2,0-3,0, 2,5-3,5, 0,8-1,2 0,1-1,0 y 10,8-13,2, respectivamente y donde (x) es suficiente para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes, que consiste esencialmente en
15 impregnar el catalizador con una solución acuosa que contiene compuestos de bismuto y molibdeno en solución, v.g. una solución que contiene como mínimo 29 g/litro de molibdeno y 11 g/litro de bismuto en solución, hasta que por lo menos alrededor del 0,75 % en peso de molibdeno y 0,28 %
20 en peso de bismuto, calculado sobre el peso del catalizador o 1,5 y 0,56 % en peso, respectivamente, de los elementos catalíticos (sin soporte) ha sido incorporado a las superficies de dicho catalizador; separar el catalizador así tratado de cualquier solución no absorbida por el mismo y
25 después calcinar el material resultante para obtener un ca-

1 talizador regenerado. De esta manera se restituye como
mínimo alrededor del 50 % y preferiblemente como mínimo
alrededor del 90 % del molibdeno que se ha perdido del
catalizador durante su uso y aumenta la cantidad de bis-
5 muto en el catalizador. La relación molar de molibdeno
añadido a bismuto se mantiene habitualmente entre 0,5 y
20 y preferiblemente entre 1 y 5.

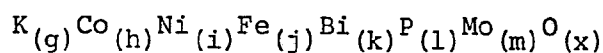
En una realización preferida de esta invención,
hay presente fósforo o silicio además de bismuto y molibde-
10 no en la solución de tratamiento. Cuando hay fósforo, la
solución puede prepararse disolviendo en agua trióxido de
molibdeno y ácido fosfórico en cantidades suficientes para
formar una solución que contiene como mínimo 29 g/litro de
molibdeno y como mínimo 0,8 g/litro de fósforo en solución,
15 añadiendo ácido nítrico y finalmente disolviendo en la solu-
ción resultante pentahidrato de nitrato de bismuto suficien-
te para dar una solución que contenga como mínimo 11 g/litro
de bismuto.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 El proceso de regeneración de esta invención pue-
de ser aplicado a una amplia variedad de catalizadores pero
es especialmente adecuado para los catalizadores del tipo
descrito en las patentes estadounidenses 3.766.092 y
3.746.657, concedidas el 16 de Octubre de 1973 y el 17 de
25 Julio de 1973, respectivamente, y en la patente holandesa

1 71/14.722. Los catalizadores están descritos generalmente,
como en la patente holandesa antes identificada, por la
fórmula general $A_a B_b C_c Fe_d Bi_e Mo_f O_x$, donde A es por lo menos
un elemento seleccionado entre el grupo formado por metales
5 alcalinos, metales alcalino-térreos, tántalo y niobio, B es
uno o más de los elementos seleccionados entre el grupo for-
mado por níquel y cobalto, C es fósforo o arsénico o ambos.
Los subíndices representan moles y "a" y "c" son números
de 0 a 3, "b" es un número de 0,1 a 20, "d" es un número de
10 0,1 a 8, "e" es un número de 0,1 a 6, "f" es un número de 8
a 16 y "x" es un número determinado por los requisitos de va-
lencia de los otros elementos presentes. Los elementos ante-
riores se encuentran habitualmente sobre un soporte de óxido
de silicio, cuyo soporte constituye del 40 al 60 % del peso
15 del catalizador. Estos catalizadores activos son especial-
mente eficaces en forma de polvo, v.g. un polvo con un diáme-
tro medio de partícula de 50-70 micras y proporcionan por
lo menos una conversión de alrededor del 92 % del propileno
con una selectividad del 70 % aproximadamente como mínimo en
20 la amoxidación del propileno a acrilonitrilo. En el sentido
utilizado aquí, el término "conversión" se expresa como por-
centaje y está definido como los moles de propileno consumidos
dividido por los moles de propileno alimentados y multiplica-
do por 100 y el término "selectividad" se expresa como porcen-
25 taje y está definido como los moles de acrilonitrilo produci-

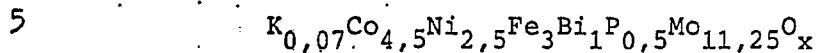
1 dos dividido por los moles de propileno consumidos y multipli-
 cado por 100. Estos parámetros son determinados por técnicas
 analíticas conocidas, v.g. cromatografía de gases, utilizan-
5 do el aparato y las condiciones de amoxidación descritos en
 el Ejemplo 1. En una realización particular, estos cataliza-
 dores pueden ser representados por la fórmula general



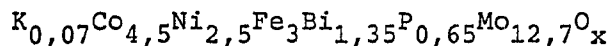
 donde (x) es un número determinado por los requisitos de va-
 lencia de los otros elementos presentes y donde (g) a (m) son
10 números del orden de 0,05-0,10, 4,0-5,0, 2,0-3,0, 2,5-3,5,
 0,8-1,2, 0,1-1,0, 10,8-13,2, respectivamente.

 Después de exposición prolongada a las sustancias
 reaccionantes en las condiciones de reacción, v.g. en condi-
 ciones próximas a las establecidas en el Ejemplo 1, como
15 condiciones para determinar la eficacia de la regeneración e
 incluyendo las variables experimentadas en una operación co-
 mercial, disminuye la eficacia de un catalizador como pone
 de manifiesto una disminución de la conversión hasta alre-
 dedor del 90 % o menos y de la selectividad hasta alrede-
20 dor del 69 % o menos, en cuyo punto las razones económicas
 exigen que el catalizador sea sustituido. Los catalizadores
 cuya eficacia ha disminuido como se ha descrito se denominan
 "agotados" y, en general, han perdido de 0,4 a 1,2 moles de
 molibdeno, como está expresado en la fórmula general ante-
25 rior. Sin embargo, esta invención puede ser aplicada a cata-

1 lizadores que presentan una pérdida de actividad y/o de molib-
deno mayor o menor de la descrita aquí. Cuando un cataliza-
dor "agotado", que esencialmente responde a la fórmula gene-
ral



sobre un soporte de óxido de silicio, donde "x" es un número
determinado por los requisitos de valencia de los otros ele-
mentos, catalizador que presenta una conversión del 90 % y
una selectividad del 69 %, es regenerado de acuerdo con una
10 realización preferida del procedimiento de esta invención,
el catalizador resultante contiene los siguientes elementos,
sustancialmente en las cantidades indicadas:



15 y cuando se ensaya de acuerdo con los procesos indicados en
el Ejemplo 1, presenta una conversión de alrededor del 92 %
y una selectividad del 75 % como mínimo.

Un factor crítico de esta invención es que se em-
plee una combinación de bismuto y molibdeno ya que no se obtie-
ne una regeneración satisfactoria si solamente se agrega al
20 catalizador uno de estos metales. Este requisito es inespera-
do puesto que el molibdeno es aparentemente el único metal
que se pierde del catalizador. El bismuto y el molibdeno pue-
den ser puestos en contacto simultánea o consecutivamente con
el catalizador, siendo preferido el contacto simultáneo. En
25 general, puede emplearse una relación molar de Mo/Bi compren-

1 dida entre 0,5 y 20 en la solución impregnante pero se
 prefiere emplear una relación comprendida entre 1 y 5.
 En una realización preferida de esta invención, el bismu-
 to y el molibdeno están presentes en una solución que
5 contiene uno o más elementos adicionales, como fósforo
 o silicio, preferiblemente en forma de oxianión. El bismuto,
 el molibdeno y el tercer elemento pueden ser descritos co-
 mo formando una composición química del tipo de heteropoli-
 ácidos, v.g. un ácido que contiene oxígeno, molibdeno, fós-
10 foro y/o silicio y bismuto. Alternativamente, una composi-
 ción química puede ser descrita como una sal de bismuto
 de un heteropoliácido que contiene el molibdeno y otro u
 otros elementos. Otras representaciones de la composición
 química resultarán evidentes para los expertos en este cam-
15 po. En la solución impregnante puede haber otros elementos
 catalizadores como hierro y antimonio, etc, sin apartarse
 del espíritu de esta invención. Estos elementos adicionales
 pueden estar asociados con el heteropoliácido o la sal y/o
 ser una parte integrante de los mismos.

20 La forma más eficaz de manipular los compuestos
 utilizados para regenerar el catalizador es en solución.
 Las soluciones pueden ser acuosas, orgánicas o combinacio-
 nes de las anteriores, de acuerdo con la forma de bismuto
 y molibdeno empleada. Se prefieren las soluciones acuosas
25 o sustancialmente acuosas, es decir, las soluciones donde

1 el agua es el disolvente predominante. La siguiente discu-
sión está dirigida principalmente a las soluciones acuosas,
sobreentendiéndose que se encuentran dentro de los límites
5 de esta invención otros sistemas funcionalmente equivalen-
tes, v.g. sistemas en fase de vapor, donde los elementos
se encuentran en una forma tal que son fácilmente accesibles
por las superficies del catalizador.

En un sistema acuoso, el molibdeno puede ser obte-
nido de diversas fuentes. Son ilustrativos el ácido molíb-
10 dico y los molibdatos solubles de metales alcalinos, alcali-
no-térreos, amonio o aminas orgánicas como los molibdatos de
sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, amonio y
metilamina. Pueden utilizarse compuestos de molibdeno como
15 el oxibromuro de molibdeno, oxicloriguro de molibdeno, hexaflu-
ruro de molibdeno, oxifluoruro de molibdeno, trifenil-molib-
deno, hexacarbónil-molibdeno y sulfuro de molibdeno que pue-
den ser hidrolizados y/u oxidados en presencia de agua pa-
ra formar un óxido de molibdeno. En los casos en que también
hay presente fósforo, el compuesto de molibdeno puede reac-
20 cionar para formar un fosfomolibdato. El trióxido de molib-
deno es la fuente preferida de molibdeno. El ácido fosfórico
es la fuente preferida de fósforo pero también pueden emplear-
se compuestos como pentóxido de fósforo, trióxido de fósfo-
ro, ácido hipofosforoso, ácido metafosfórico, pentacloruro
25 de fósforo, pentabromuro de fósforo, oxicloriguro de fósforo,

1 oxibromuro de fósforo, fosfato de trimetilo y fosfato de
trifenilo que pueden formar una solución acuosa de ácido
fosfórico. El fósforo y el molibdeno pueden ser suminis-
5 trados cuando ambos están presentes mediante fosfomolibda-
tos solubles de amonio, metales alcalinos o metales alcali-
lino-térreos, tales como ácido fosfomolibdico, fosfomolibda-
to sódico y fosfomolibdato potásico.

Puede ser conveniente optimizar la impregnación
tratando solamente con soluciones y, si la fuente de molib-
10 deno y/o de fósforo no es completamente soluble, es decir,
produce una suspensión, es preferible separar los sólidos
por filtración antes de la etapa siguiente en la preparación
de la solución impregnante. Como resultará evidente a cual-
quier experto en este campo a la vista de lo anterior, para
15 maximizar la solubilidad de los compuestos de bismuto y mo-
libdeno o para permitir la disolución completa, puede ser
ventajoso mantener la solución en condiciones básicas, neu-
tras o ácidas, de acuerdo con los compuestos empleados. Cuan-
do se emplea trióxido de molibdeno y ácido fosfórico en
20 solución acuosa, es preferible mantener la solución ácida
para que la solubilidad sea máxima.

Preferiblemente, el compuesto de bismuto debe ser
soluble en la solución impregnante. Además del nitrato de
bismuto que es la fuente preferida de bismuto en el sistema
25 acuoso, pueden emplearse compuestos solubles en ácido nítri-

1 co acuoso como trióxido de bismuto, hidróxido de bismuto,
oxicloruro de bismuto, subnitrate de bismuto, sulfuro de
bismuto, oxalato de bismuto y tartrato de bismuto que pue-
den hidrolizarse en la solución de molibdeno y/o de fosfo-
5 molibdeno.

En los casos en que haya presente silicio, este
último es convenientemente suministrado en forma de ácido
silicomolibdico pero también pueden utilizarse compuestos
solubles de silicio y amonio o metales alcalinos tales co-
10 mo ácido ortosilícico, silicato sódico y silicato potási-
co así como organosilicatos como el ortosilicato de etilo.

En algunos casos, el compuesto de molibdeno, fós-
foro, bismuto o silicio elegido introducirá cantidades in-
deseables de iones como sulfuro y cloruro en la solución
15 impregnante. Sin embargo, estos iones son fácilmente sepa-
rados en cualquier fase de la preparación de la solución
impregnante por métodos conocidos en la técnica, v.g. tra-
tamiento con adsorbentes tales como zeolitas, tamices mole-
culares o resinas cambiadoras de ion.

20 Como es conveniente evitar o por lo menos redu-
cir al mínimo la presencia de sólidos en la solución impreg-
nante, puede ser necesario adherirse a una secuencia pres-
crita de adición para evitar las reacciones que forman pre-
cipitados. En un sistema acuoso, para pasar a solución el
25 molibdeno y opcionalmente el fósforo, en general se prefie-

1 re acidular, v.g. por adición de 5-60 % y preferiblemente
5-30 % del volumen de la solución impregnante de ácido ní-
trico 15,4N, enfriar la solución acidulada y después di-
5 solver el compuesto de bismuto. Análogamente, puede ser
ventajoso calentar la solución para aumentar la velocidad
de disolución de los compuestos; sin embargo, las tempera-
turas elevadas pueden producir precipitaciones, en cuyo ca-
so es conveniente enfriar la solución. Por ejemplo, cuando
se prepara la solución impregnante para un catalizador "ago-
10 tado" típico por adición de trióxido de molibdeno y ácido
fosfórico al agua, calentando para acelerar el proceso de
disolución y después acidulando la solución por adición de
ácido nítrico, es preferible enfriar la solución a una tem-
peratura inferior a unos 85°C y todavía mejor a una tempe-
15 ratura comprendida entre 20 y 30°C antes de la adición del
nitrato de bismuto, con objeto de evitar la precipitación.

La concentración de impregnantes en la solución
es proporcional a la cantidad de impregnante incorporada
sobre las superficies del catalizador. Para una regeneración
20 efectiva, es necesario añadir como mínimo un 0,75 % en pe-
so de molibdeno, 0,28 % en peso de bismuto y opcionalmente
0,02 % en peso de fósforo y/o silicio, todo ello basado so-
bre el peso del catalizador sobre los catalizadores agota-
dos específicos antes descritos. Si se desea incorporar las
25 cantidades mínimas anteriores de elementos en un contacto

1 entre el catalizador y la solución impregnante, esta solu-
ción debe contener como mínimo 29 g/litro de molibdeno,
11 g/litro de busmutio y, opcionalmente, 0,8 g/litro de fós-
foro y/o silicio. Si se practica un contacto múltiple entre
5 el catalizador y la solución impregnante, la concentración
de los componentes en la solución puede ser reducida en pro-
porción con el número de contactos, sin apartarse del espí-
ritu de esta invención.

10 La solución impregnante puede ponerse en contac-
to con el catalizador mediante diversos métodos entre los
que se encuentra la impregnación por goteo o pulverización
y la impregnación por filtración. La impregnación por goteo
o pulverización, como su nombre implica, supone voltear el
catalizador mientras se dosifica la solución impregnante
15 sobre el mismo. El volumen de solución empleado en la impreg-
nación por goteo o pulverización debe ser preferiblemente
no superior al 110 % del volumen de poros del catalizador pa-
ra conseguir los resultados óptimos. Un exceso sustancial
de solución impregnante se pone en contacto con el cata-
20 lizador en la impregnación por filtración, que es la pre-
ferida y después el exceso se separa antes de calcinar el
catalizador. Muchas soluciones impregnantes eficaces, v.g.
las que contienen una gran cantidad de ácido, pueden reac-
cionar con el catalizador y producir la disolución y/o la
25 transposición del mismo, reacciones que pueden afectar adver-

1 samente a la eficacia catalítica. Por lo tanto, especial-
mente en la impregnación por filtración, se prefiere poner
en contacto el catalizador con una solución impregnante
que introduzca rápidamente el nivel deseado de elementos
5 en el catalizador y después del contacto separar rápidamen-
te el catalizador de cualquier exceso de solución impreg-
nante.

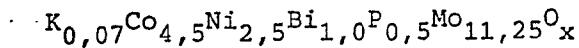
10 El catalizador impregnado debe ser secado y cal-
cinado independientemente del método de impregnación para
obtener un catalizador activo. El secado puede realizar-
se por cualquier medio conveniente conocido por los exper-
tos en este campo, v.g. calentando a 25-125°C durante 24-
48 horas o al mismo tiempo que la calcinación. La calcina-
ción se realiza convenientemente calentando el catalizador
15 a una temperatura comprendida entre 300 y 700°C y preferi-
blemente entre 450 y 650°C, en una atmósfera oxidante, pre-
feriblemente a una temperatura de 500°C, durante un periodo
de una hora aproximadamente.

EJEMPLO 1

20 Se prepara una solución combinando 16,40 g de
trióxido de molibdeno, 1,31 g de ácido fosfórico (85 %) y
300 ml de agua en un matraz de vidrio de 500 ml y llevando
la mezcla a ebullición con adición periódica de agua para
mantener un volumen de 250 ml hasta que se obtiene una so-
25 lución (alrededor de 6 horas). Después se evapora el agua

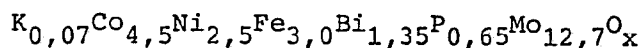
1 hasta que el volumen de la solución es de 104 ml y a con-
tinuación el matraz y su contenido se enfría a unos 25°C
y se añaden 10 ml de ácido nítrico (70 %). Se agita el
5 contenido del matraz y se añaden 14,53 g de pentahidrato de
nitrato de bismuto. Se continúa agitando hasta que se ha
disuelto el nitrato de bismuto.

El catalizador agotado se encuentra en forma de
polvo y sobre un soporte de óxido de silicio que soporta
cantidades de alrededor del 50 % en peso del catalizador.
10 El catalizador tiene un tamaño medio de partícula de unas
66 micras, un volumen de poros de 0,25 cc/g y la siguiente
composición aproximada:



15 donde "x" es un número determinado por los requisitos de
valencia de los otros elementos presentes. Se introducen
aproximadamente 450 g de este catalizador agotado en un va-
so de acero inoxidable de 1 galón (3,78 litros), con pale-
tas mezcladoras internas. El vaso se coloca en un dispositi-
vo giratorio y se hace girar a unas 30 rpm, formando un
20 ángulo de 30° aproximadamente con la horizontal, mientras
la solución preparada como se ha descrito antes se deja
caer sobre el catalizador agotado y después el catalizador
tratado se seca a 115°C y a continuación se calcina calen-
tándolo a unos 500°C, durante un periodo de una hora y se
25 mantiene a esa temperatura durante una hora más. El catali-

1 zador resultante tiene la siguiente composición aproximada:



y contiene 1,39 % en peso de Bi añadido, 0,08 % en peso de P añadido y 2,43 % en peso de Mo añadido.

5 Se cargan aproximadamente 400 g del catalizador antes descrito en un reactor de lecho fluidificado de 3" (7,6 cm) de diámetro. Se hace pasar a través del catalizador, en sentido ascendente, una mezcla previamente preparada de amoniaco, propileno y aire en una relación molar de
10 1,09/1,0/10,1, a una temperatura de 440°C y una presión de 12 psig (0,84 kg/cm² manométricos), a una velocidad del gas de 1,74 cm/segundo, con objeto de fluidificar el lecho. La conversión del propileno es del 92 % y la selectividad a acrilonitrilo es del 66 % en comparación con una
15 conversión del 90 % y una selectividad del 69 % para el catalizador agotado ensayado de la misma manera.

EJEMPLOS 2-13

20 Unas muestras de catalizador agotado con una composición y en condiciones esencialmente iguales a las del catalizador agotado del Ejemplo 1 se regeneran de acuerdo con el Ejemplo 1 a excepción de que: (1) las cantidades de Bi, P y Mo agregadas al catalizador agotado se modifican en la forma indicada y (2) las cantidades de impregnantes se
25 aumentan hasta conseguir un volumen de la solución de impregnación final de 250 ml, que es suficiente para permitir

1 la impregnación por filtración. Por comodidad de manipula-
ción, la solución se divide en dos porciones de 125 ml.
Cada porción se pone en contacto con porciones de 225 g de
catalizador agotado y el exceso de solución impregnante
5 se separa rápidamente por filtración, antes de secar, cal-
cinar y ensayar el catalizador impregnado. Los resultados
se encuentran en la tabla. Para garantizar la saturación
de los poros se agrega un exceso de MoO_3 , H_3PO_4 y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
(calculado a partir del volumen de poros medido del cataliza-
dor).

10

En la tabla, el porcentaje en peso de impregnante elemental incorporado al catalizador agotado se calcula a partir del volumen de poros medido. El valor calculado para el molibdeno añadido se corresponde estrechamente con la cantidad determinada por análisis pero aparece una mayor
15 variación entre los valores calculado y analizado para el bismuto debido a problemas analíticos. Sin embargo, no es necesario apoyarse en los resultados analíticos para deter-
minar la cantidad de elementos agregada al catalizador. Por
20 ejemplo, si la solución impregnante se pone en contacto con el catalizador por goteo o pulverización, prácticamente la totalidad de los compuestos de una solución dada se deposi-
ta sobre el catalizador porque no se separa nada de solu-
ción. Como la cantidad de compuestos utilizada para prepa-
25 rar la solución es conocida, las cantidades sobre el cata-

1 lizador pueden determinarse por sencillo cálculo. Además,
se sabe que el molibdeno, el bismuto y/o el fósforo o el
silicio no son absorbidos preferentemente durante la impreg-
nación; por lo tanto, la cantidad de elementos añadida al
5 catalizador se encontrará prácticamente en la misma rela-
ción que en la solución impregnante. Así, puede analizarse
la cantidad de molibdeno agregada y después calcular las
cantidades de otros elementos agregados en la impregnación
por goteo o filtración. También puede utilizarse el análi-
10 sis de la cantidad y composición de cualquier solución
impregnante separada del catalizador durante la impregna-
ción por filtración para determinar la cantidad de elementos
adicionados.

EJEMPLOS 14-17

15 El procedimiento de impregnación de los Ejemplos
1-13 se modifica poniendo en contacto consecutivamente 450 g
del catalizador con soluciones que contienen molibdeno y
bismuto. El molibdeno se introduce en forma de heptamolib-
dato amónico (como $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 100 %) en 115 ml
20 de una solución acuosa, en las cantidades indicadas en la
tabla. El bismuto se introduce como nitrato de bismuto (co-
mo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 100 %) en 115 ml de una solución acuo-
sa que contiene las cantidades de nitrato de bismuto indi-
cadas en la tabla. Las soluciones se ponen en contacto con
25 el catalizador por impregnación por goteo, siguiendo el pro-

1 cedimiento general del Ejemplo 1. El molibdeno se agrega
antes del bismuto en los Ejemplos 14 y 15 y después del
bismuto en los Ejemplos 16 y 17. El catalizador se seca
y calcina antes y después de la adición del bismuto en el
5 Ejemplo 14 pero en el Ejemplo 15 solamente se seca antes
de la adición del bismuto. En los Ejemplos 16 y 17 se utili-
za la misma variación en la calcinación y/o secado. El ca-
talizador regenerado se somete a ensayo como en el Ejemplo
1 y los resultados se encuentran en la tabla.

10

EJEMPLO 18.

Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que el áci-
do fosfórico se sustituye por 2,70 g de silicato sódico
($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) para incorporar 0,06 % en peso de silicio y
0,097 % en peso de sodio, además de los elementos indica-
15 dos en la tabla.

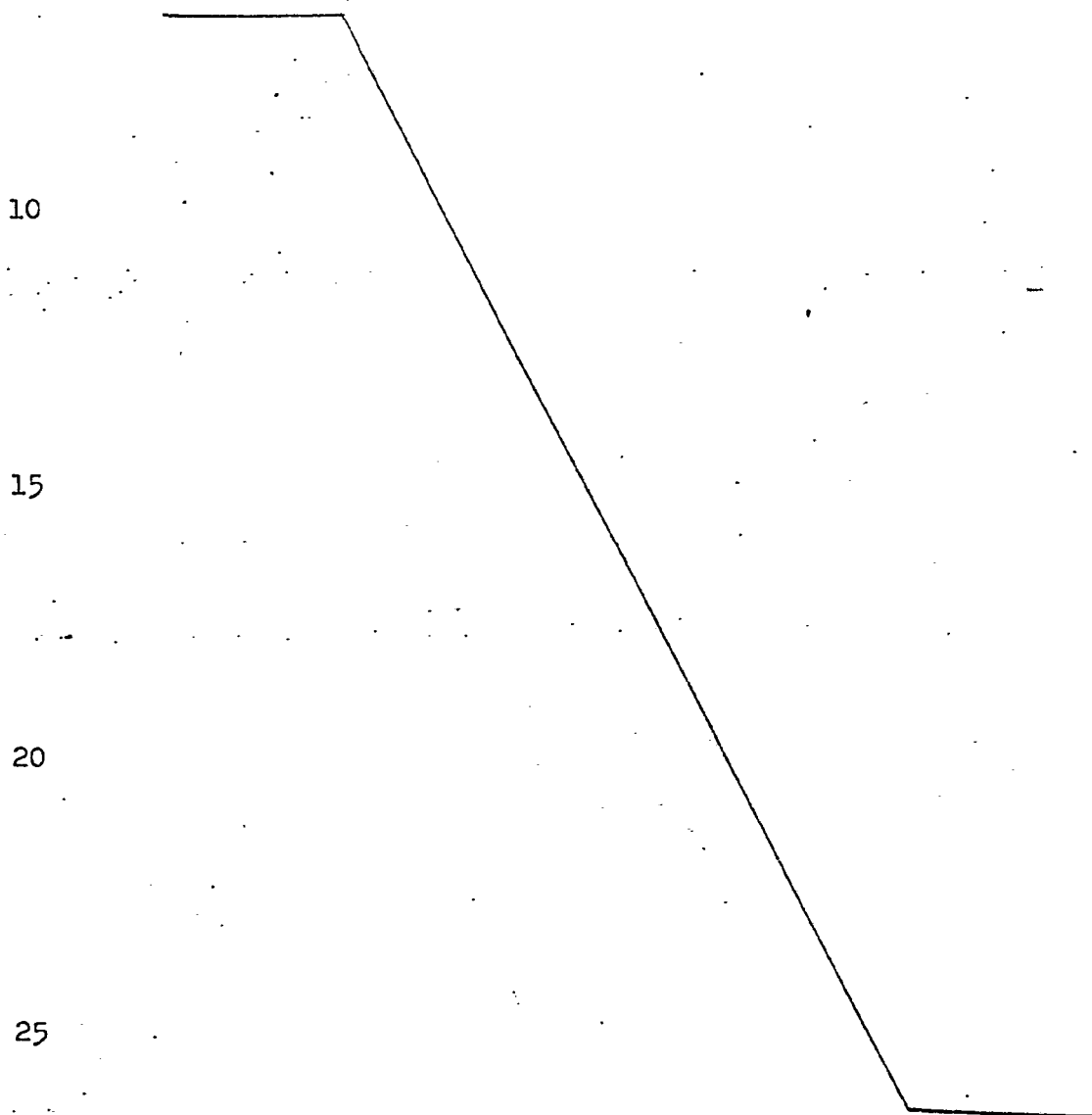
EJEMPLO 19

Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que se
agregan 1,62 g de nitrato sódico junto con el nitrato de
bismuto para incorporar 0,097 % en peso de sodio en el ca-
20 talizador, además de los elementos indicados en la tabla.

CONTROLES A-D

Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que se
emplean soluciones que contienen molibdeno o bismuto sólo
y molibdeno y fósforo sólo para impregnar el catalizador.
25 Los resultados se encuentran en la tabla.

1
5
Los ejemplos y controles anteriores ponen clara-
mente de manifiesto que el molibdeno o el bismuto sólo no
producen una regeneración satisfactoria y que es necesaria
una combinación de los elementos citados para obtener re-
sultados óptimos.



1

TABLA

Ej. n.º	Cantidad de impregnante en 250 ml de solución (g)			Impregnante elemental incorporado al catalizador (% en peso)			Comportamiento del catalizador	
	MCO ₃	HPO ₄	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Bi	P	Mb	Conversión del propileno (%)	Selectividad del acrilonitrilo (%)
2	27,60	4,14	11,62	0,56	0,12	2,05	94	72
3	38,80	5,82	52,29	2,51	0,17	2,87	92	75
4	10,40	1,56	17,43	0,84	0,048	0,77	98	70
5	27,0	4,06	52,29	2,51	0,12	2,00	94	75
6	26,0	3,91	23,24	1,11	0,12	1,92	94	74
7	27,6	4,14	5,81	0,28	0,12	2,05	94	71
8	38,0	5,71	29,05	1,39	0,17	2,82	93	73
9	10,34	0,83	5,81	0,28	0,025	0,77	95	71,6
10 (a)	6,3	0,50	2,90	0,28	0,02	0,81	95,1	70
11 (b)	37,28	0	29,06	1,39	0,06	2,43	92,8	76,7
12 (c) (d)	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	94,9	70,0
13 (c) (e)	6,38	0	5,85	0,56	0	0,77	96	71,4
14	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	93,1	73,8

20

25

1

TABLA

Ej. n°	Cantidad de impregnante en 250 ml de solución (g)			Impregnante elemental incorporado al catali- zador (% en peso)		
	MoO_3	HPO_4	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi	P	Mo
2	27,60	4,14	11,62	0,56	0,12	2,05
3	38,80	5,82	52,29	2,51	0,17	2,87
4	10,40	1,56	17,43	0,84	0,048	0,77
5	27,0	4,06	52,29	2,51	0,12	2,00
6	26,0	3,91	23,24	1,11	0,12	1,92
7	27,6	4,14	5,81	0,28	0,12	2,05
8	38,0	5,71	29,05	1,39	0,17	2,82
9	10,34	0,83	5,81	0,28	0,025	0,77
10 (a)	6,3	0,50	2,90	0,28	0,02	0,81
11 (b)	37,28	0	29,06	1,39	0,06	2,43
12 (c) (d)	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43
13 (c) (e)	6,38	0	5,85	0,56	0	0,77
14	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43

20

25

TABLA

Catalizador en g)	Impregnante elemental incorporado al catali- zador (% en peso)			<u>Comportamiento del catalizador</u>	
	Bi	P	Mo	Conversión del propileno (%)	Selectividad del acrilonitrilo(%)
3.5H ₂ O					
.62	0,56	0,12	2,05	94	72
29	2,51	0,17	2,87	92	75
43	0,84	0,048	0,77	98	70
29	2,51	0,12	2,00	94	75
24	1,11	0,12	1,92	94	74
1	0,28	0,12	2,05	94	71
05	1,39	0,17	2,82	93	73
81	0,28	0,025	0,77	95	71,6
90	0,28	0,02	0,81	95,1	70
06	1,39	0,06	2,43	92,8	76,7
53	1,39	0	2,43	94,9	70,0
35	0,56	0	0,77	96	71,4
53	1,39	0	2,43	93,1	73,8

TABLEA (continuación)

Ej. n°	Cantidades de impregnante en 250 ml de solución (g)				Impregnante elemental incorporado al catalizador (% en peso)			Comportamiento del catalizador	
	MgO ₃	HPO ₄	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Bi	P	Mo	Conversión del propileno (%)	Selectividad de acrilonitrilo (%)	
15	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	94,9	74,3	
16	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	94,0	70,0	
17	20,11	0	14,53	1,39	0	2,43	93,7	74,1	
18	16,40	-	14,53	1,39	0	2,43	91	76,3	
19	16,40	1,31	14,53	1,39	0,08	2,43	90	76	
<u>Control</u>									
A	0	0	14,53	1,39	0	0	86	60	
B	27,0	4,06	0	0	0,12	2,00	90,4	69	
C(f)	16,28	0	0	0	0	1,78	90,7	68,3	
D	20,11	0	0	0	0	2,43	89	69,7	

1

TABLA (continuación)

Ej. nº	Cantidades de impregnante en 250 ml de solución (g)			Impregnante elemental incorporado al catali- zador (% en peso)		
	MoO ₃	HPO ₄	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Bi	P	Mo
5	20,11	0	14,53	1,39	0	2,4
	20,11	0	14,53	1,39	0	2,4
	20,11	0	14,53	1,39	0	2,4
10	16,40	-	14,53	1,39	0	2,4
	16,40	1,31	14,53	1,39	0,08	2,4
	<u>Control</u>					
	A	0	0	14,53	1,39	0
	B	27,0	4,06	0	0	0,12
15	C ^(f)	16,28	0	0	0	1,
	D	20,11	0	0	0	2,4

20

25

No 457.950.

TABLA (continuación)

Impregnante en ión (g)	Impregnante elemental incorporado al catali- zador (% en peso)			Comportamiento del catalizador	
	Bi	P	Mo	Conversión del propileno (%)	Selectividad de acrilonitrilo (%)
$(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$					
14,53	1,39	0	2,43	94,9	74,3
14,53	1,39	0	2,43	94,0	70,0
14,53	1,39	0	2,43	93,7	74,1
14,53	1,39	0	2,43	91	76,3
14,53	1,39	0,08	2,43	90	76
14,53	1,39	0	0	86	60
0	0	0,12	2,00	90,4	69
0	0	0	1,78	90,7	68,3
0	0	0	2,43	89	69,7

- 1 (a) Cantidad de impregnante en 115 ml de solución agregada
a 450 g de catalizador por impregnación por goteo, de
acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo 1.
- 5 (b) Se emplearon aproximadamente 37,28 g de ácido molibdosilícico ($H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 7H_2O$ al 100 %) en 250 ml de agua en lugar del óxido de molibdeno y ácido fosfórico.
- 10 (c) Molibdeno añadido expresado en gramos de heptamolibdato amónico (como $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ al 100 %) en 115 ml de solución adicionada por impregnación por goteo a 450 g de catalizador, de acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo 1.
- (d) Acido nítrico añadido a la solución impregnante para producir una concentración de 6,2N.
- 15 (e) Acido nítrico añadido a la solución impregnante para producir una concentración de 1,6N.
- (f) Se emplearon aproximadamente 105 ml de solución.

Habiendo descrito la invención, se considera como una novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes:

20

REIVINDICACIONES

25

1. Un procedimiento para la regeneración de un catalizador de oxidación que contiene por lo menos los elementos potasio, cobalto, níquel, hierro, bismuto, fósforo y molibdeno y oxígeno suficiente para satisfacer las valencias de los otros elementos, donde dicho catalizador ha sido por lo menos

1 parcialmente desactivado por exposición a las sustancias
reaccionantes y se ha perdido por lo menos una parte del
molibdeno originalmente presente en el catalizador, cuyo
5 procedimiento se caracteriza por impregnar el cataliza-
dor por lo menos con molibdeno y bismuto y calcinar des-
pués de la impregnación.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado además porque la relación molar de molibdeno
a bismuto añadido se mantiene entre 0,5 y 20.

10 3. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, donde el molibdeno y el bismuto
se encuentran por lo menos en una solución acuosa que se
pone en contacto con el catalizador.

15 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, donde hay presentes fósforo y/o
silicio junto con el molibdeno y el bismuto.

5. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, donde se restituye por lo menos
el 50 % del molibdeno perdido en el catalizador.

20 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, donde la fuente de molibdeno es
trióxido de molibdeno y la fuente de bismuto es pentahi-
drato de nitrato de bismuto y opcionalmente la fuente de
fósforo es ácido fosfórico.

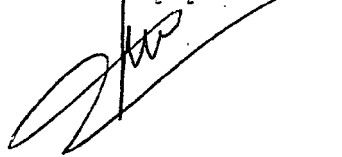
25 7. Un procedimiento según cualquiera de las prece-

1 dentes reivindicaciones, donde el catalizador se pone en
 contacto con una solución acuosa preparada por disolución
 en agua de trióxido de molibdeno y ácido fosfórico en can-
 tidades suficientes para formar una solución que contiene
5 como mínimo 29 g/litro de molibdeno y como mínimo 0,8 g/
 litro de fósforo, adición de ácido nítrico y finalmente
 disolución en la solución resultante de pentahidrato de
 nitrate de bismuto en cantidad suficiente para formar una
 solución que contiene como mínimo 11 g/litro de bismuto.

10 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que
 ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
 PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE UN CATALIZADOR DE
 OXIDACION.

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

Madrid 19 de abril de 1977
BERNARDO UNGRIA
P.P.

20 

25

m/e