



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	11	NUMERO	A1
	21	458.157	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		9 ABR. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
39813/76	10 Abril 1976	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G7C, B01D	- - - -

64 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para producir acrilonitrilo"

71 SOLICITANTE (S)
NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
No. 5-1, Marunouchi 1-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón

72 INVENTOR (ES)
Yutaka Sasaki, Tomio Nakamura, Kyoshi Moriya, Yoshimi Nakamura, Hiroshi Utsumi y Shigeru Saito

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

N-19-17569C
EX-JA-III

UNE A - 4 MOD. 3106

UTILISESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR
QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., de nacionalidad japonesa, domiciliada en No. 5-1, Marunouchi 1-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón, por "Procedimiento para producir acrilonitrilo", con prioridad de la solicitud japonesa 39813/76 de fecha 10 Abril 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

15. Esta invención se refiere a un procedimiento para producir acrilonitrilo por medio de una amoxidación catalítica en fase vapor de propileno. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para producir acrilonitrilo por medio de la amoxidación catalítica en fase vapor de propileno, utilizando un catalizador soportado en sílice, multifomentada con óxido de hierro/antimonio y fluidizado. - - - - -

2. Descripción de la técnica anterior

Dado que el acrilonitrilo se produce actualmente en muy grandes cantidades por medio de la amoxidación catalítica en fase vapor de propileno, incluso un ligero aumento del rendimiento del acrilonitrilo origina grandes ventajas económicas. Hasta ahora se han realizado persistentes esfuerzos en el desarrollo de catalizadores que tengan un comportamiento superior para la producción de acrilonitrilo. Debido a las recientes inquietudes respecto a los problemas ambientales, se ha hecho muy deseable el desarrollo de catalizadores que puedan utilizarse para producir acrilonitrilo con altos rendimientos y con cantidades reducidas de subproductos, difíciles de eliminar. - - - - -

Se conoce un gran número de catalizadores útiles para la producción de acrilonitrilo por medio de la amoxidación catalítica en fase vapor de propileno y han sido concedidas muchas patentes concernientes a estos catalizadores. Sin embargo, sólo algunos pocos de ellos producen resultados superiores realizables en operaciones comerciales. - -

Un catalizador mixto de óxido de hierro/antimonio útil en la amoxidación catalítica en fase vapor de propileno se revela en la publicación de la patente japonesa 19111/1963 (patente japonesa 420.264), en la patente US 3.197.419 y en la patente británica 983.755. Además, se obtienen resultados mejores por medio de la adición de aditi-

- vos particulares a tal catalizador, como se revela en las patentes US 3.338.952, 3.542.843, 3.591.620, 3.668.147, 3.716.496 y 3.988.359. Estos catalizadores, sin embargo, no son totalmente satisfactorios desde el punto de vista del rendimiento de acrilonitrilo y desde el punto de vista de otras propiedades cuando se utiliza un reactor catalítico de lecho fluidizado, ventajoso en la producción comercial de acrilonitrilo. En particular, el catalizador revelado en la patente US 3.988.359 tiene muchas ventajas, pero la resistencia de este catalizador no es satisfactoria para el uso en un lecho fluidizado. - - - - -
- 5.
- 10.

COMPENDIO DE LA INVENCION

- Se han realizado persistentes investigaciones sobre los catalizadores revelados en las patentes US 3.668.147, 3.716.496 y 3.988.359 a fin de lograr nuevas mejoras. Estas investigaciones han conducido al descubrimiento de que las actividades catalíticas de los catalizadores descritos en estas patentes se aumentan adicionalmente y de que tienen una superior resistencia mecánica adecuada para el uso en un reactor catalítico de lecho fluidizado por medio del uso de Mo y por lo menos uno de los elementos V y W como componente Ms, eligiendo cuatro géneros de componentes metálicos como componente de inhibición de la formación de bastones, eligiendo sílice como componente soporte y limitando la cantidad de componente Na llevado principalmente
- 15.
- 20.
- 25.

por el silice a por debajo de ciertos valores, limitando la composición del catalizador a una gama muy estrecha y produciendo el catalizador por medio del método que se describirá a continuación. - - - - -

5. Así, un objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para producir acrilonitrilo por medio de la amoxidación catalítica en fase vapor de propileno, que pueda utilizarse para producir acrilonitrilo con altos rendimientos, mantener los altos rendimientos de acrilonitrilo durante largos periodos de tiempo incluso cuando la relación molar de oxígeno a propileno sea baja, producir acrilonitrilo con altos rendimientos incluso cuando la relación molar de amoníaco a propileno sea baja, mantener los altos rendimientos de acrilonitrilo bajo elevadas presiones y permitir la drástica reducción de la pérdida de catalizador. Este objetivo se logra utilizando un catalizador multi-fomentado con óxido de hierro/antimonio y fluidizado, de una composición que se halla dentro de una estrecha gama y de una estructura catalítica específica, que comprende un
10. óxido de hierro, un óxido de antimonio, un óxido de molibde
15. no, un óxido de por lo menos un metal elegido del grupo formado por V y W, un óxido de telurio, un óxido de por lo menos un metal elegido del grupo formado por Cu, Mg, Zn y Ni y silice. - - - - -

25. La presente invención proporciona un procedimiento

to para producir acrilonitrilo por medio de la amoxidación catalítica en fase vapor de propileno, en presencia de un catalizador en el que los componentes Mo, Me y Te se hallen disueltos en un compuesto óxido de hierro/antimonio (FeSbO₄) para formar una disolución sólida, siendo preparado el catalizador - - - - -

5.

(1) incorporando íntima y conjuntamente los materiales de partida para los componentes Fe, Mo, Me, Te y Q en una forma soluble en agua o ácido nítrico, un material de partida para el componente Sb y sol de sílice que puede contener o no componente Na, para formar con ello una suspensión que contiene estos componentes y que tiene un contenido de sólidos no volátiles de unos 10 a unos 50% en peso,

10.

(2) actuando de modo que la composición del catalizador resultante se halle dentro de la gama expresada por la siguiente fórmula empírica - - - - -

15.



donde Me es por lo menos un elemento elegido del grupo formado por V y W, Q es por lo menos un elemento elegido del grupo formado por Cu, Mg, Zn y Ni y los subíndices a, b, c, d, e, f, g, h e i representan cada uno las relaciones atómicas de los componentes indicados, de modo tal que cuando a = 10, b = 13 a 28, c = 0,1 a 2,5, d = 0,05 a 1, e = 0,2 a 5, f = 0 a 4 (en el cual caso b = 13 a 20), ó f = 2 a 6 (en

20.

el cual caso $b = 20$ a 28), $g = 0$ a 3 , $h =$ número de oxígenos correspondientes a un óxido formado por la composición de los componentes e $i = 25$ a 200 , - - - - -

(3) secando por atomización la suspensión, y - -

5. (4) calcinando las partículas resultantes a una temperatura de la gama de unos 600 a unos 950°C . - - - - -

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

10. Las Figuras 1 a 3 son espectros de difracción de rayos X de catalizadores utilizados y preparados según esta invención y de catalizadores comparativos como se describe en los Ejemplos de la presente. - - - - -

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

15. Es importante que los catalizadores utilizados en los reactores catalíticos con un lecho fluidizado, ventajoso para la producción comercial de acrilonitrilo, sean capaces de producir acrilonitrilo con buenos rendimientos, permitan una velocidad moderada de reacción, tengan una resistencia mecánica suficientemente alta y sufran pocos cambios de actividad y de propiedades con el uso prolongado. Según
20. ello, es importante elegir la composición del catalizador y establecer un método para la preparación del catalizador de modo que el catalizador resultante cumpla estos requisitos.

Un catalizador que comprenda únicamente un óxido de hierro/antimonio como ingrediente activo es esencialmente débil en una atmósfera reductora. La amoxidación a baja concentración de oxígeno utilizando este catalizador origina

5. bajos rendimientos de acrilonitrilo y, en un caso extremo, el catalizador degenera permanentemente. La patente US 3.668.147 revela que puede mantenerse la actividad catalítica, a bajas concentraciones de oxígeno, añadiendo un óxido de por lo menos un metal elegido del grupo formado por V, Mo y W. Además, la patente US 3.988.399 revela que gracias a añadir este óxido metálico pueden mantenerse altos rendimientos de acrilonitrilo incluso cuando la presión parcial de amoníaco es baja (esto es, incluso cuando la relación molar de amoníaco a propileno disminuye). - - - - -
- 10.

15. Sin embargo, con nuevas investigaciones se determinó que el funcionamiento y los efectos del V, Mo y W difieren unos de otros en pequeños detalles. Específicamente, se halló que - - - - -

- (i) los componentes Mo y V tienen un mayor efecto de inhibición de la degradación del catalizador en una atmósfera que contenga una baja concentración de oxígeno que el componente W; - - - - -
- 20.

- (ii) los componentes Mo y V tienen un mayor efecto de inhibición de la disminución del rendimiento de acriloni

trilo a una baja relación molar amoníaco/propileno que el componente W; - - - - -

5. (iii) estos tres componentes presentan mayores efectos (i) y (ii) cuanto mayor es la cantidad de los mismos que se añade, pero el componente Mo proporciona mayores rendimientos de acrilonitrilo en una gama más amplia de cantidades añadidas del componente Mo que los componentes V y W; - - - - -

10. (iv) la disminución del rendimiento de acrilonitrilo provocada por un aumento de la presión de reacción es menor cuando se utiliza el componente Mo que cuando se utilizan los componentes V y W; y - - - - -

15. (v) los efectos del componente Mo en la velocidad de reacción son inferiores que los de los componentes V y W. - - - - -

20. Aunque se conoce desde hace largo tiempo que cuanto menores son las cantidades de estos tres componentes añadidos más fácil es formar una disolución sólida en el momento de calcinar finalmente el catalizador, resultó claro que el catalizador tenía una mayor resistencia con cantidades menores de estos tres componentes. - - - - -

Basándose en la información obtenida, se utilizó un componente Mo conjuntamente con por lo menos uno de los

componentes V y W. Como resultado de ello, los efectos de adición no se redujeron incluso aunque la cantidad total de los tres componentes disminuyera y, en cambio, dentro de una gama específica, los efectos de la adición pudieron mejorarse. Por ello, se ha desarrollado con éxito un catalizador que tiene una resistencia suficientemente alta al desgaste para resistir el uso comercial como catalizadores fluidizados y, además, el catalizador resulta fácil de producir. - - - - -

5.

10.

Se ha hallado también que, dado que el componente Mo, cuyo efecto sobre la velocidad de reacción es pequeño, se halla siempre presente en el catalizador utilizado según la presente invención, y dado que disminuye la cantidad de los componentes V y W, cuyos efectos sobre la velocidad de reacción son mayores, la velocidad de reacción puede ajustarse fácilmente de modo tal que sea moderada y que esta posibilidad sea altamente eficaz. - - - - -

15.

20.

Si se desea proporcionar una velocidad de reacción suficiente por adición de sólo un componente Mo, la cantidad del componente Mo debe aumentarse y surgirán dificultades. Por ejemplo, el rendimiento de acrilonitrilo y la resistencia mecánica del catalizador se reducirán y, debido a una susceptibilidad respecto a la sinterización, resultarán difíciles de elegir las condiciones finales de calcinación. Estas dificultades pueden también eliminarse utilizando

25.

do el componente Mo junto con por lo menos uno de los compo-
nentes V y W. - - - - -

5. Los componentes hierro y antimonio, que son los
componentes básicos del catalizador utilizado según esta in-
vención, se eligen de modo tal que la relación atómica del
componente antimonio respecto al componente hierro sea de
13 a 28 (preferentemente 15 a 25):10. - - - - -

10. Si la cantidad del compuesto de antimonio es sup-
rior al límite superior especificado anteriormente, se ori-
gina una baja velocidad de reacción y el catalizador tiene
insuficiente resistencia mecánica como catalizador fluidiza-
do. Incluso si el catalizador tiene una resistencia mecáni-
ca inicial suficientemente alta, la resistencia disminuye
15. gradualmente a medida que se utiliza durante largos perio-
dos de tiempo en la síntesis del acrilonitrilo. Además dado
que, como se revela en la patente US 3.716.496, tienden a
formarse bastones compuestos por óxido de antimonio libre
en el momento de la calcinación final del catalizador, de-
ben añadirse grandes cantidades de un componente que inhiba
20. la formación de bastones, en el cual caso es probable que
disminuya la actividad del catalizador. Por el contrario,
cuando la cantidad del componente antimonio es inferior al
límite inferior especificado anteriormente, disminuye el
rendimiento de acrilonitrilo. - - - - -

25. No sólo son importantes las relaciones molares del

componente hierro al componente antimonio, sino que también es importante que estos componentes se hallen presentes como compuesto óxido de hierro/antimonio (FeSbO_4). - - - - -

5. Como se ha indicado anteriormente, los componentes Mo y W, siendo el último por lo menos un componente V ó W, se utilizan en combinación en el catalizador utilizado según la presente invención. - - - - -

10. La cantidad de componente molibdeno se elige dentro de una estrecha gama expresada por una relación atómica Mo/Fe de 0,1 a 2,5 (preferentemente de 0,1 a 1,5):10. Si el componente molibdeno se añade en una cantidad mayor que el límite superior de esta gama, se reduce la resistencia mecánica del catalizador y es difícil formar una disolución sólida en el momento de la calcinación final del catalizador.

15. Por el contrario, si la cantidad del componente molibdeno es inferior que el límite inferior de esta gama, no puede mantenerse la alta actividad del catalizador a una baja relación molar de oxígeno/propileno y a una baja relación molar de amoníaco/propileno y a mayores presiones de reacción.

20. La cantidad del componente W se elige dentro de una estrecha gama expresada por una relación atómica W/Fe de 0,05 a 1 (preferentemente 0,05 a 0,7):10. Cuando el componente W se añade en una cantidad mayor que el límite superior de esta gama, se reduce la resistencia mecánica del

5. catalizador y es difícil controlar la velocidad de reacción y también formar una disolución sólida en el momento de la calcinación final del catalizador. Por el contrario, si la cantidad es inferior al límite inferior de esta gama, no puede mantenerse la alta actividad del catalizador a una relación molar baja de oxígeno/propileno y a una relación molar baja de amoníaco/propileno. - - - - -

10. Como resultado del uso del componente Mo junto con por lo menos un componente V ó W, las cantidades de estos componentes requeridas para que éstos presenten totalmente los efectos anteriormente descritos pueden disminuirse en comparación con el caso del uso individual de los componentes Mo, V y W. Por ello se prefiere específicamente que, en términos de relación atómica, se añada de 0,5 a 1,2 de componente (Mo + Ma) a 10 del componente hierro. - - - -

20. La patente US 3.668.147 establece que la inclusión de un componente telurio puede originar un aumento de la selectividad para con el acrilonitrilo. En el catalizador utilizado según esta invención, el efecto del componente telurio es el mismo que el descrito en la patente US 3.668.147. La cantidad del componente telurio, sin embargo, está relacionada con las cantidades del componente molibdeno y del componente Ms. En el catalizador utilizado según esta invención, la cantidad del componente telurio se elige dentro de una gama expresada por una relación atómica Te/Fe de 0,2 a

25.

5 (preferentemente 0,5 a 4):10. Si el componente Te se añade en una cantidad más grande que el límite superior de esta gama, la velocidad de reacción es baja y el catalizador no es comercialmente adecuado. Por el contrario, si la cantidad del componente Te es inferior al límite inferior descrito anteriormente, disminuye la selectividad para con el acrilonitrilo. - - - - -

10. Cuando el contenido de antimonio es mayor que el contenido de hierro en los catalizadores de óxido de hierro/antimonio, se forman frecuentemente bastones (diminutos materiales en forma de espina constituidos en la superficie del catalizador a modo de resaltes) compuestos por óxido de antimonio libre (principalmente tetróxido de antimonio) en la etapa de calcinación realizada a altas temperaturas, de modo que se perjudica la deseada actividad del catalizador. 15. Los bastones se separan del catalizador durante el uso, son lanzados a modo de pequeños fragmentos pegajosos y pueden provocar dificultades, por ejemplo por bloquear tuberías. La formación de tales bastones puede impedirse añadiendo un 20. componente metálico que reaccione con el óxido de antimonio durante la calcinación del catalizador sin perjudicar la actividad del catalizador, como se revela en la patente US 3.716.496. - - - - -

25. En el catalizador utilizado según esta invención, se añade también como componente Q, por lo menos un compo-

mente metálico de metal elegido del grupo formado por Cu, Mg, Zn y Ni. El efecto de este componente metálico Q es inhibir la formación de bastones de la misma manera que la revelada en la patente US 3.716.496. La limitación del componente Q a los cuatro metales descritos anteriormente es debida al hecho de que inhiben suficientemente la formación de bastones y tienden a aumentar el rendimiento de acrilonitrilo en vez de tener simplemente un efecto suficiente de impedir la formación de bastones sin perjudicar la actividad catalítica. Además, eligiendo la cantidad de componente inhibidor de bastones pueden controlarse adecuadamente tanto la velocidad de reacción como las proporciones de los distintos subproductos. - - - - -

La cantidad del componente Q añadida al catalizador utilizado según esta invención varía según la relación entre los componentes hierro y antimonio. La razón de ello podrá comprenderse del hecho de que, dado que los bastones están principalmente compuestos por tetróxido de antimonio, como se ha indicado anteriormente, la formación de bastones tiene lugar sólo cuando la relación atómica Sb/Fe en el catalizador es elevada y de que la formación de bastones tiende a presentarse en mayor grado cuando esta relación crece.-

Así, cuando la relación atómica Sb/Fe en el catalizador es de 13 a 20:10, el componente Q se añade en una cantidad expresada por una relación atómica Q/Fe de 0 a 4

(preferentemente de 0 a 3):10. Cuando la relación atómica Sb/Fe es de 20 a 28:10, el componente Q se añade en una relación atómica Q/Fe de 2 a 6 (preferentemente de 2 a 5):10. Las gamas de la cantidad añadida del componente Q se solapan parcialmente entre sí. Esto es debido a que cuando la relación atómica Sb/Fe es la misma, tienden a formarse bastones a altas temperaturas de calcinación y a que la temperatura óptima de calcinación del catalizador varía según los cambios de las cantidades añadidas de Mo, Me y Te. - -

- 5.
10. La patente US 3.716.496 establece que cuando el componente Sb se halla presente en una cantidad inferior a 20 por 10 del componente hierro, en términos de relación atómica, existe muy poca probabilidad de formación de bastones incluso en ausencia del componente Q y, por ello, no es necesario añadir un inhibidor de formación de bastones.
15. Sin embargo, dado que el componente Q utilizado según la presente invención tiene otros efectos, tales como el aumento del rendimiento de acrilonitrilo, el control de la velocidad de reacción y el control de las proporciones de varios subproductos formados, la adición de una pequeña cantidad de componente Q da frecuentemente lugar a buenos resultados incluso cuando la relación atómica Sb/Fe es inferior a 20:10 (excepto cuando la cantidad de antimonio es particularmente pequeña). - - - - -
- 20.

25. Si la cantidad del componente Q es mayor que el

límite superior de la gama anteriormente mencionada, se reduce el rendimiento de acrilonitrilo. Si el componente antimonio se halla presente en una cantidad de 20 a 28 por 10 de componente hierro, en términos de relación atómica, y la cantidad del componente Q es inferior que el límite inferior especificado anteriormente, no se logra una satisfactoria inhibición de la formación de bastones. - - - - -

Se utiliza sílice como componente soporte en el catalizador utilizado según esta invención, debido a que es superior a otros componentes soporte con respecto a la resistencia del lecho fluidizado, ya que reacciona escasamente con los ingredientes activos del catalizador (la alúmina, por ejemplo, tiende a reaccionar con el componente antimonio) y debido a que no afecta adversamente la actividad del catalizador. El uso de sílice imparte una resistencia adecuada como catalizador fluidizado y proporciona una moderada densidad de partículas para lograr un buen estado de fluidización. - - - - -

La cantidad de sílice se elige dentro de una gama expresada por una relación atómica de sílice/hierro de 25 a 200 (preferentemente de 40 a 150):10. Si el sílice se utiliza en una cantidad mayor que el límite superior de esta gama, los ingredientes activos del catalizador se diluyen y no tiene lugar suficiente actividad catalítica. Además, la densidad de partículas disminuye para aumentar las pérdidas

del catalizador debidas a la dispersión. Por el contrario, las cantidades inferiores al límite inferior aumentan demasiado la densidad de las partículas y reducen por lo tanto la capacidad de fluidización del catalizador. Una menor capacidad de fluidización origina menores rendimientos de acrilonitrilo. - - - - -

5.

Se utiliza sol de sílice como materia prima para el sílice. Dado que el sol de sílice es producido usualmente a partir de silicato sódico tiende a contener un componente sodio. Además, se añade a veces una pequeña cantidad de sodio para estabilizar el sol. Debe tenerse mucho cuidado cuando se utiliza un sol de sílice que contiene sodio. Debe tenerse también el mismo cuidado en cuanto a la inclusión de sodio en los materiales de partida de los otros ingredientes. La razón es que, si se halla presente sodio en una cantidad mayor de cierto valor crítico en el catalizador utilizado según la presente invención, disminuye el rendimiento de acrilonitrilo. - - - - -

10.

15.

Algunos catalizadores de molibdeno/bismuto/hierro para la producción de acrilonitrilo requieren la presencia de cierta cantidad de metales alcalinos [por ejemplo, los descritos en la patente US 3.766.092 y en las solicitudes de patente japonesa (OPI) 47476/73 y 129519/75]. En el catalizador utilizado según la presente invención el sodio no es un ingrediente activo sino que se considera más bien un

20.

25.

componente perjudicial. Actualmente no se sabe la razón exacta de esta diferencia pero se presume que el catalizador utilizado según esta invención es más bien básico en comparación con los catalizadores de molibdeno/bisulfito/hierro y que la presencia del sodio aumenta excesivamente la basicidad del catalizador. - - - - -

La cantidad de componente sodio tolerable en el catalizador utilizado según esta invención es inferior a 3 y preferentemente inferior a 1,5 por 10 de hierro, en términos de relación atómica. No es necesario eliminar totalmente el sodio del sol de sílice con gastos adicionales. A efectos prácticos, el componente sodio puede hallarse presente preferentemente en una cantidad de 0,05 a 1,5 por 10 de hierro, en términos de relación atómica. - - - - -

La patente US 3.988.359 describe en detalle que el óxido de hierro/antimonio debe hallarse presente como un compuesto de óxido de hierro/antimonio ($FeSbO_4$), a fin de que actúe eficazmente como catalizador para la amoxidación de propileno y también ampliamente como catalizador para la oxidación y la deshidrogenación oxidante de olefinas y que, a fin de que un catalizador multifomentado con óxido de hierro/antimonio que tenga por lo menos un componente elegido de entre V, Mo y W, Te y Q añadido al mismo, actúe eficazmente como catalizador para la amoxidación de propileno los componentes V, Mo, W y Te deben disolverse en el compuesto

de óxido de hierro/antimonio (FeSbO_4) para formar una disolución sólida. - - - - -

5. Como en el caso de la patente US 3.988.359, en el catalizador utilizado según esta invención el Mo, el Me (es decir, V y/o W) y el Fe deben disolverse en el compuesto de óxido de hierro/antimonio (FeSbO_4) para formar una disolución sólida. Cuando los componentes anteriormente descritos se hallan presentes como óxidos separados, contribuyen escogadamente, en muchos casos, al trabajo del catalizador. Especialmente, cuando el Mo y el Me se hallan presentes en el estado libre el rendimiento del acrilonitrilo disminuye de forma evidente. - - - - -
- 10.

- Según ello, el catalizador utilizado según esta invención debe prepararse eligiendo materiales de partida y preparando una suspensión de los materiales de partida de la manera que se describirá a continuación. - - - - -
- 15.

Materiales de partida para el catalizador

- Para los componentes Fe, Mo, Me, Te y Q, se utilizan materiales de partida solubles en agua o ácido nítrico. Para el componente Sb se utiliza un material de partida que tiene alta reactividad. - - - - -
- 20.

Los materiales de partida que pueden utilizarse para proporcionar el componente hierro en el catalizador

- son, por ejemplo, sales de hierro de ácidos inorgánicos, tales como nitrato de hierro o cloruro de hierro, y sales de hierro de ácidos orgánicos, tales como acetato de hierro u oxalato de hierro. También puede utilizarse hidróxido de hierro y hierro metálico y puede utilizarse hierro metálico, preferentemente polvo de hierro electrolítico, por medio de su disolución en ácido nítrico calentado. Dado que es importante que cualquier material de partida para el hierro esté íntimamente mezclado con los otros componentes, debe hallarse en una forma soluble en agua o ácido nítrico.
- 5.
- 10.

- Los materiales de partida adecuados para el componente antimonio incluyen, por ejemplo, trióxido de antimonio, tetróxido de antimonio y pentóxido de antimonio. También pueden utilizarse sustancias que finalmente se convertirán en un óxido estable de antimonio después del tratamiento químico, del tratamiento de calcinación, etc. Por ejemplo, pueden utilizarse varios hidróxidos de antimonio y un producto obtenido por oxidación de antimonio metálico con ácido nítrico. También pueden utilizarse sales de antimonio fácilmente hidrolizables, por ejemplo haluros de antimonio, tales como tricloruro de antimonio o pentacloruro de antimonio. También pueden utilizarse óxidos hidrúricos obtenidos hidrolizando estos haluros de antimonio. - - - - -
- 15.
- 20.

- Señ ejemplos de materiales de partida adecuados para el componente molibdeno el molibdato de amonio, el ácido
- 25.

de molibdico y una disolución de trióxido de molibdeno en amoníaco acuoso. - - - - -

5. El metavanadato amónico y el oxalato de vanadilo pueden citarse como materiales de partida adecuados para el componente vanadio. Puede también utilizarse una disolución de pentóxido de vanadio en peróxido de hidrógeno acuoso. - - - - -

10. Son ejemplos de materiales de partida adecuados para el componente tungsteno el tungstato amónico y el ácido tungstico. - - - - -

15. Los materiales de partida para el componente telurio que son adecuados son, por ejemplo, ácido teluroso, ácido telurico y bióxido de telurio. Puede también utilizarse una disolución de telurio metálico o de óxido de telurio en ácido nítrico. - - - - -

20. Los materiales de partida que pueden utilizarse para proporcionar el componente Q, es decir el componente cobre, magnesio, zinc y níquel, son preferentemente nitratos de estos componentes. Puede también utilizarse una disolución de cada componente metálico, un óxido del mismo o un hidróxido del mismo, en ácido nítrico. - - - - -

Como se ha indicado anteriormente, se utiliza solo de sílice como material de partida para el sílice utilizado

- como componente vehículo o soporte. El sol de sílice puede producirse utilizando muchos métodos convencionales, tales como descomposición con ácido o diálisis electrolítica de silicato sódico, hidrólisis de silicato de metilo, peptización de gel de sílice o intercambio iónico de silicato sódico. Convenientemente, pueden emplearse adecuadamente sales de sílice disponibles comercialmente. Se conocen muchos tipos de sales de sílice disponibles comercialmente y debe tenerse cuidado en cuanto a su contenido de sodio, como se ha descrito anteriormente. Dado que muchos de los sales de sílice disponibles comercialmente son preparados a partir de silicato sódico tienden a contener sodio. El sol de sílice de partida debe elegirse por ello de modo tal que el contenido de sodio del catalizador final sea inferior a 3, preferentemente inferior a 1,5, por 10 del componente hierro, en términos de relación atómica. Los ejemplos preferidos de sales de sílice son los que tienen una concentración de sílice de unos 5 a unos 90% en peso, preferentemente de unos 10 a unos 60% en peso, un diámetro de partícula de sílice de unos 5 a unos 100 μ m y una relación en peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de por lo menos unos 30. Los sales de sílice que tienen el mismo contenido de sodio pueden originar un aumento de la cantidad de sodio incluida en el catalizador cuando aumenta el contenido de sílice del catalizador y debe tenerse cuidado en este aspecto. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Preparación de la suspensión de materiales de partida

En el catalizador utilizado según esta invención

- los componentes Mo, Me y Te deben disolverse en el compuesto de óxido de hierro/antimonio para formar una disolución sólida. Por ello es necesario que la suspensión preparada a partir de los materiales de partida descritos anteriormente para los ingredientes del catalizador sea muy uniforme. Es innecesario decir que los materiales individuales deben estar totalmente mezclados en la suspensión así preparada y que debe mantenerse lo mejor posible la dispersión de estos ingredientes. El orden de adición de estos materiales de partida no es crítico y puede determinarse opcionalmente con vistas, principalmente, a la facilidad de trabajo. --
- 5.
- 10.

- El uso del método revelado en las patentes US 3.657.155 y 3.686.138 proporciona resultados ventajosos en la mejora de la resistencia mecánica del catalizador. Este método implica ajustar el pH de la suspensión que contiene los materiales anteriormente descritos a no más de unos 7 (preferentemente de unos 1 a unos 4), por ejemplo, por adición de un álcali tal como amoníaco o un ácido tal como ácido nítrico mientras se mezcla cuidadosamente la suspensión y tratar entonces térmicamente la suspensión a una temperatura de unos 40 a unos 150°C (preferentemente unos 80 a unos 100°C), durante por lo menos 20 minutos (preferentemente de unas 1-12 horas), al tiempo que se mantiene la forma de suspensión. Cuando se ha realizado tal tratamiento de la suspensión es necesario que por lo menos una parte de cada uno de los materiales de Fe y Sb y del sol de sílice se ha-
- 15.
- 20.
- 25.

lle presente en la suspensión antes del ajuste del pH (cuando se utiliza un compuesto de antimonio trivalente como material de partida para el componente Sb es necesario que se halle también presente ión nitrato). Los materiales Mo, Me, Te y Q pueden mezclarse inicialmente o pueden mezclarse después del tratamiento térmico de la suspensión. - - - - -

5. A fin de aumentar la resistencia mecánica del catalizador, se prefiere también emplear un método en el que la suspensión preparada se seca por atomización, se calcina y se pulveriza y el polvo resultante se mezcla con sol de sílice para preparar de nuevo una suspensión. Específicamente, este método comprende mezclar íntimamente los materiales de partida para los componentes Fe, Mo, Me, Te, Q y Sb y una parte del sol de sílice para preparar una suspensión. 10. secar luego por atomización la suspensión preparada, calcinar las partículas resultantes a una temperatura de la gama de unos 600 a unos 950°C, pulverizar entonces las partículas calcinadas resultantes para formar un polvo fino y mezclar el resto del sol de sílice con el polvo resultante para formar de nuevo una suspensión. - - - - - 15. 20.

Secado por atomización de la suspensión

La suspensión así preparada se seca luego por atomización para formar pequeñas partículas esféricas. Puede utilizarse, según se desee, cualquier método conocido de secado por atomización. Pueden utilizarse varios dispositi- 25.

vos de secado por atomización, tales como dispositivos del tipo de toberas de alta presión, dispositivo del tipo de discos rotativos o dispositivos del tipo de toberas de dos fluidos. La concentración de la suspensión a secar por atomización es de unos 10 a unos 50% en peso, calculada sobre la base de los óxidos de los elementos que forman el catalizador (contenido de sólidos no volátiles). Aunque esta gama no es crítica, las concentraciones inferiores al límite inferior de esta gama son económicamente desventajosas y las concentraciones superiores al límite superior de esta gama no son convenientes en cuanto a la manipulación de la suspensión. - - - - -

El secado por atomización se realiza bajo condiciones adecuadamente controladas, con concentraciones de suspensión adecuadamente ajustadas, de modo que pueda obtenerse la deseada distribución del tamaño de partícula. De manera general, al secar por atomización, la temperatura adecuada de entrada de gas puede oscilar entre unos 200 y unos 400°C y el tiempo medio de permanencia es del orden de varios segundos. Adecuadamente, se obtiene un nivel de humedad de menos de 10% en peso en las partículas secadas por atomización. La calcinación puede provocar a veces algún cambio de la distribución obtenida del tamaño de partícula, pero usualmente no existirá un gran cambio. Según ello, la distribución del tamaño de partículas del catalizador final puede ajustarse por la adecuada elección de las condiciones

de secado por atomización. - - - - -

Calcinación del catalizador

El catalizador en partículas finas, después de se-
cado por atomización, se calcina para impartirle un alto
5. grado de actividad. Las condiciones de calcinación son im-
portantes en la activación del catalizador. Las condiciones
óptimas de calcinación varían según la composición del catalizador y el método de preparación del catalizador, pero el
10. catalizador en partículas es finalmente calcinado a una tem-
peratura del orden de unos 600 a unos 950°C. Preferentemen-
te, el catalizador secado por atomización se calcina a una
temperatura de unos 200 a unos 600°C durante de unas 1 a
unas 50 horas y finalmente a de unos 600 a unos 950°C duran-
te de unas 1 a unas 50 horas. La atmósfera en que se reali-
15. za la calcinación es preferentemente no reductora, por ejem-
plo una atmósfera tal como aire, una mezcla de un gas iner-
te, tal como nitrógeno y argón, etc. Se prefiere realizar
la calcinación en una corriente de aire. - - - - -

Pueden utilizarse muchos tipos de dispositivos de
20. calcinación, tales como un horno de túnel, un horno rotati-
vo o un horno de fluidización. Para operaciones a escala co-
mercial, se prefieren los hornos rotativos y los hornos de
fluidización. Dado que la calcinación final se realiza a al-
tas temperaturas, se prefiere el uso de un horno de fluidi-
25. zación en que la distribución de temperaturas es buena y en

que no tiene lugar la formación de tortas de catalizador durante la calcinación. Por ejemplo, la calcinación por fluidización puede realizarse por medio del método descrito en la publicación de la patente japonesa 3756/75 en que la calcinación se realiza en un dispositivo de lecho fluidizado que contiene un catalizador en la porción de lecho fluidizado con una relación del área de sección transversal de la superficie superior a la del fondo de 1,2 a 3, tomando el fondo como normal, al tiempo que se mantiene la velocidad lineal aparente en una columna de gas de fluidización no inferior a 15 cm/seg en el fondo y no superior a 60 cm/seg en la superficie superior. - - - - -

En la presente invención, el propileno utilizado no queda limitado a propileno substancialmente puro sino que puede ser una mezcla de propileno con un hidrocarburo parafínico, tal como etano, propano o butano. Cuando se utiliza una mezcla de propileno con otros materiales, una concentración adecuada es de unos 50% en volumen de propileno. - - - - -

En la presente invención, puede emplearse oxígeno en cualquier forma, pero por razones económicas se prefiere el aire. El aire puede utilizarse diluido con un gas inerte hallándose presente el gas inerte en una cantidad de unos 21% en volumen a unos 70% en volumen o como aire adecuadamente enriquecido con oxígeno, según se desee. - - - - -

De manera general, la presión parcial de propileno es a veces aumentada en la producción de acrilonitrilo a fin de aumentar la productividad. En tal caso, disminuye usualmente la selectividad para con el acrilonitrilo. El catalizador utilizado según esta invención, sin embargo, reduce el grado de disminución de la selectividad para con el acrilonitrilo. Esto da lugar a la ventaja de que el procedimiento de la presente invención pueda realizarse bajo mayores presiones parciales de propileno (provocadas por medio de una disminución de la presión parcial de nitrógeno) mediante el uso de aire enriquecido con oxígeno. - - - - -

La relación molar de oxígeno/propileno en la carga suministrada al reactor se halla, según la presente invención, dentro de la gama de unos 1:1 a unos 4:1. Una concentración de oxígeno adecuada de carga es de unos 10 a unos 30% en volumen de la carga. Dado que el catalizador utilizado según esta invención proporciona una alta selectividad para con el acrilonitrilo, son suficientes relaciones molares de oxígeno/propileno relativamente bajas, es decir de unos 1,5:1 a unos 2,5:1. Al reducir la relación molar de oxígeno/propileno, por disminución de la cantidad de aire utilizado, puede aumentarse mucho la producción (rendimiento espacio-tiempo) de acrilonitrilo por tiempo unitario y por volumen unitario del reactor, es decir la productividad. Además de proporcionar una alta selectividad para con el acrilonitrilo, el catalizador utilizado según esta inven-

ción tiene una superior actividad catalítica incluso cuando la presión parcial de oxígeno es baja. - - - - -

- La relación molar de amoníaco/propileno en la carga suministrada al reactor puede hacerse variar dentro de
5. una gama de unos 0,8:1 a unos 3:1, preferentemente de unos 0,9:1 a unos 1,5:1. El catalizador utilizado según esta invención podría provocar la descomposición por oxidación (es decir el quemado) del amoníaco en ausencia de propileno (es decir, en presencia de amoníaco y aire solos). Sin embargo,
10. si también se halla presente propileno, o sea bajo las condiciones reales de la reacción de amoxidación, no existe quemado substancial de amoníaco. Además, este catalizador no aumenta las cantidades de subproductos como es el caso con catalizadores convencionales, incluso aunque disminuya
15. la relación de carga de amoníaco. En este caso, sólo disminuye algo la cantidad de HCN formado y se forma acroleína en una pequeñísima cantidad, pero no se observa la formación de ácido acrílico. Por ello, no tiene substancialmente sentido alguno utilizar exceso de amoníaco. Así, se prefiere
20. especialmente que la relación molar amoníaco/propileno en la carga de alimentación suministrada al reactor sea de unos 0,9:1 a unos 1,15:1. - - - - -

- Disminuyendo la relación de amoníaco cargado, puede disminuirse la cantidad de amoníaco no reaccionado que
25. sale del reactor y que queda en el producto gaseoso reaccio

nado. Por consiguiente, puede reducirse la cantidad de ácido (usualmente ácido sulfúrico) a consumir para neutralizar el amoníaco en el gas de salida o efluente. Esto origina además la ventaja de que puede reducirse la cantidad de sales amónicas (usualmente sulfato amónico) contenidas en el agua residual procedente de las instalaciones de fabricación de acrilonitrilo y se facilita el tratamiento de la misma. Por ello, además de proporcionar alta selectividad para con el acrilonitrilo, el catalizador utilizado según esta invención tiene una actividad catalítica superior incluso cuando la presión parcial de amoníaco es baja. - - - - -

5.

10.

Dado que el catalizador utilizado según la invención no provoca el quemado del amoníaco, la cantidad consumida de oxígeno es pequeña también a este respecto y por lo tanto puede reducirse la relación molar de oxígeno/propieno y la relación molar de oxígeno/amoníaco en la carga, lo que proporciona la ventaja de una productividad mucho mayor. El quemado del amoníaco tiende a formar óxido de nitrógeno (NO_x) que provoca un serio problema de contaminación atmosférica. El catalizador utilizado según la presente invención, que no provoca el quemado del amoníaco, está totalmente libre de este problema. - - - - -

15.

20.

En la oxidación catalítica en fase vapor y en la reacción de amoxidación ha sido una práctica frecuente introducir agua en el sistema de reacción a fin de aumentar la

25.

selectividad para con el producto deseado (para inhibir adicionalmente el quemado del amoniaco en el caso de la reaccion de amoxidacion). Existen muchos ejemplos en los cuales se añade tambien agua en la amoxidacion de propileno. Según la presente invencion, sin embargo, apenas existe necesidad de adición de agua, desventajosa tanto desde el punto de vista de la energia como del trabajo, dado que el catalizador utilizado no provoca el quemado del amoniaco e incluso en ausencia de agua puede mantenerse una selectividad suficientemente alta para con el acrilonitrilo. Sin embargo, el agua puede añadirse en la medida necesaria debido a que a veces la adición de una pequeña cantidad de agua tiene el efecto de inhibir en cierto grado la formación de subproductos, especialmente dióxido de carbono gaseoso. En tal caso, una cantidad suficiente de agua es como máximo de 2 moles por mol de propileno cargado. - - - - -

La composición del gas de carga descrita anteriormente lo ha sido en relación con la suma total de gases que entran en el reactor. El gas de carga puede hacerse pasar cada vez en mayor cantidad al reactor. - - - - -

En la presente invención una temperatura adecuada de reacción se halla dentro de la gama de unos 380 a unos 500°C y preferentemente dentro de la gama de unos 400 a unos 480°C. - - - - -

Una presión adecuada de reacción se halla dentro

de la gama de unos 0,2 a unos 3 kg/cm²-M, preferentemente dentro de una gama de unos 0,3 a unos 1,5 kg/cm²-M. En la producción de acrilonitrilo por medio de una reacción de suoxidación, las elevadas presiones de reacción tienden a reducir los rendimientos de acrilonitrilo. A pesar de ello, la reacción se realiza usualmente a una presión algo elevada debido a las ventajas económicas del aumento de la producción de acrilonitrilo por volumen unitario de reactor (rendimiento espacio-tiempo). Además, con el catalizador utilizado según esta invención, las elevadas presiones de reacción tienden a reducir los rendimientos de acrilonitrilo en cierto grado pero el grado de reducción es menor que con los catalizadores convencionales. Así, el catalizador preparado y utilizado según esta invención es también mejor en este aspecto. - - - - -

Un tiempo de contacto aparente adecuado se halla dentro de la gama de unos 1 a unos 30 segundos y, preferentemente, dentro de la gama de unos 2 a unos 20 segundos. -

Incluso cuando los catalizadores tienen un comportamiento superior en una etapa temprana de su uso, no son catalizadores comerciales superiores a menos que su comportamiento perdure durante largos períodos de tiempo bajo condiciones económicas de reacción. El catalizador utilizado según esta invención es también superior en este aspecto y retiene su alto comportamiento durante largos períodos.

ríodos de tiempo bajo severas condiciones de reacción. - -

El procedimiento de esta invención se realiza utilizando un reactor catalítico de lecho fluidizado. La producción a escala comercial de acrilonitrilo se realiza utilizando un reactor catalítico de lecho fijo o un reactor catalítico de lecho fluidizado. El último tipo de reactores tiene muchas ventajas y ha conquistado una amplia aceptación. Por ejemplo, con este tipo de reactor la temperatura de reacción puede mantenerse uniforme, puede eliminarse fácilmente el calor, puede aumentarse la concentración de gas de partida y el reactor puede construirse fácilmente de gran tamaño. - - - - -

Dado que el catalizador preparado y utilizado según esta invención se utiliza en un reactor catalítico de lecho fluidizado, la distribución del tamaño de partícula y la resistencia mecánica del catalizador son importantes. -

Una distribución adecuada del tamaño de partícula es tal que las partículas del catalizador que tienen un tamaño de la gama de unos 20 a unos 200 micrones constituyan por lo menos unos 80% en peso de todas las partículas. Si la cantidad de partículas muy finas es excesivamente grande, tienen lugar pérdidas crecientes de catalizador durante el trabajo. Por el contrario, cuando las proporciones de partículas grandes es demasiado alta empeora el estado flui

5. diseño del catalizador en el momento de la reacción y los resultados de la reacción son insatisfactorios. Comercialmente no pueden utilizarse catalizadores que tengan baja resistencia aunque se logren buenos rendimientos de acrilonitrilo. Ello es debido a que aumenta el coste unitario de producción asignado al catalizador, con lo que aumenta el coste del acrilonitrilo. - - - - -

10. El catalizador utilizado según esta invención tiene un excelente comportamiento y una alta resistencia mecánica incluso cuando se utiliza durante largos períodos de tiempo bajo condiciones de reacción que son ventajosas para la producción comercial de acrilonitrilo. - - - - -

15. El producto de reacción puede recuperarse por cualquier método deseado conocido en la técnica. Por ejemplo, el gas efluente del reactor se lava con agua fría o con un disolvente adecuado para la extracción de acrilonitrilo, a fin de separar HCN y acetnitrilo, así como el deseado acrilonitrilo, a lo que sigue la ulterior separación y recuperación del deseado acrilonitrilo. - - - - -

20. Los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos se dan para ilustrar específicamente realizaciones y ventajas de la presente invención. - - - - -

El rendimiento y selectividad del producto, tal como se utilizan aquí estas expresiones, se definen como si

que. - - - - -

$$\text{Conversión de propileno (\%)} \quad (= \text{rendimiento del producto}) = \frac{\text{Peso de carbono en el producto}}{\text{Peso de carbono en el propileno cargado}} \times 100$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{Peso de carbono en el producto}}{\text{Peso de carbono en el propileno reaccionado}} \times 100$$

Preparación de catalizadores

Los catalizadores 1 a 14 son según esta invención y los catalizadores 15 a 24 son catalizadores comparativos para demostrar la importancia de la presente invención. - -

En la preparación de los catalizadores se utilizan los tres géneros de sol de sílice indicados en la Tabla 1. En la Tabla 2, los soles de sílice utilizados se designan como A, B ó C según las descripciones de la Tabla 1. -

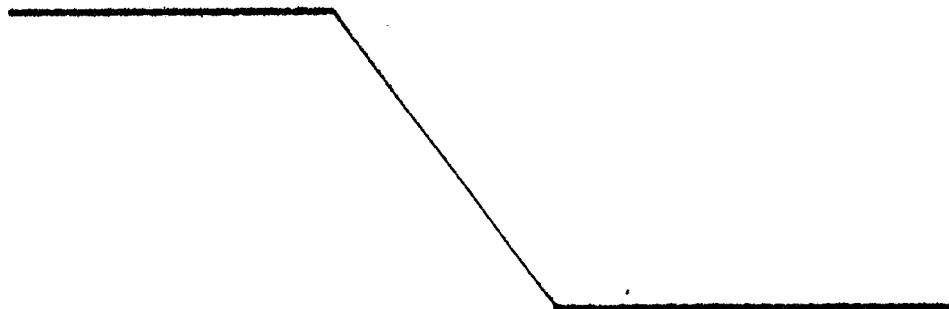


Tabla 1

Descripción de los soles de sílice

	Sol de sílice		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Concentración de SiO ₂ (% en peso)	20	30	30
Relación en peso SiO ₂ /Na ₂ O	666,7	107,1	46,2

Los catalizadores se prepararon como sigue: - - -

Catalizador 1

5. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10} Sb_{15} Mo_{0,3} W_{0,2} Te_{0,5} Na_{0,15} O_{47,6} (SiO_2)_{50}$ utilizando el siguiente proceso: - - - - -

Se empleó trióxido de antimonio en polvo (1,749 kg) (I). - - - - -

10. Se empleó polvo de hierro electrolítico (0,447 kg). Se mezclaron y se calentaron agua (2 litros) y 3,2 litros de ácido nítrico (peso específico 1,38). El polvo de hierro se añadió en cantidades crecientes a la mezcla para disolver el hierro (II). - - - - -

15. Se disolvieron paramolibdato amónico (42,3 g) y 43,2 g de paratungstato amónico en 500 ml de agua. Además se añadieron y se disolvieron 91,9 g de ácido telúrico (H₆TeO₆) (III). - - - - -

Se emplearon 12,3 kg de sol de sílice (concentración de sílice: 20% en peso; tamaño de partícula: 10-20 μ ; contenido de Na_2O : 0,03% en peso) (IV). - - - - -

5. Los componentes (III), (II) y (I) se añadieron en este orden a (IV) y, con buena agitación, se añadió amoníaco acuoso al 15% en cantidades crecientes para ajustar el pH a 2. La suspensión se calentó a 100°C durante 8 horas con buena agitación. La concentración de la suspensión se ajustó a unos 20% en peso (calculado como óxidos) y la suspensión se secó por atomización de manera convencional utilizando un aparato secador por atomización del tipo de discos rotativos.
- 10.

15. Las partículas esféricas finas resultantes se calcinaron a 250°C durante 8 horas y a 400°C durante 16 horas en un horno rotativo calentado por el exterior y, finalmente, se calcinaron a 790°C durante 4 horas en un horno de calcinación, con fluidización calentado externamente con un calentador eléctrico mientras se fluidizaba el catalizador con aire.

20. El catalizador final obtenido tenía un tamaño medio de partícula de 63 micrones y contenía 6% de partículas con un tamaño de 20 micrones o menos y 100% de partículas con un tamaño de 149 micrones o menos. - - - - -

Catalizador 2

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{16}\text{Mo}_{0,5}\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{1,2}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_{55,6}(\text{SiO}_2)_{50}$ de la misma

forma que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó metavanadato amónico en vez del paratungstato amónico y de que la calcinación final se realizó a 770°C durante 4 horas. - - - - -

5. Catalizador 3

10. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,5}W_{0,5}Te_{1,5}Cu_{1}Ni_{3}Na_{0,09}O_{64,1}(SiO_2)_{30}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizaron nitratos como materiales de partida para los componentes cobre y níquel. Estos nitratos se disolvieron en una cantidad predeterminada de agua pura y se añadieron a una disolución de nitrato de hierro; la calcinación final se realizó a 760°C durante 4 horas. - - - - -

Catalizador 4

15. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,8}W_{0,2}Te_{1,7}Cu_{2,5}Na_{0,15}O_{64,0}(SiO_2)_{50}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó nitrato de cobre como material de partida para el componente cobre, que se mezcló y disolvió en una disolución de nitrato de hierro y que la calcinación final se realizó a 740°C durante 4 horas. El espectro de difracción de rayos X de este catalizador se indica en la Figura 1. - -

Catalizador 5

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula em

5. fórmula $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{1,0}V_{0,2}Te_{2,5}Cu_3Na_{0,23}O_{66,6}(SiO_2)_{80}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 2, excepto que se utilizó nitrato de cobre como material de partida para el componente cobre, que se disolvió en una cantidad pre-determinada de agua pura y se añadió a la suspensión que había sido tratada térmicamente y que la calcinación final se realizó a 750°C durante 4 horas en un horno de tipo caja calentado eléctricamente. - - - - -

Catalizador 6

10. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,8}V_{0,1}Te_{2,0}Cu_{2,5}Na_{0,23}O_{65,3}(SiO_2)_{80}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 5, excepto que se utilizó polvo de telurio metálico como material de partida para el componente telurio, que se añadió y se disolvió en una disolución de polvo de hierro electrolítico y que la calcinación final se realizó a 750°C durante 5 horas. - - -

Catalizador 7

20. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,5}V_{0,1}W_{0,3}Te_{2,3}Cu_3Na_{0,23}O_{65,4}(SiO_2)_{100}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó hidrato de pentóxido de antimonio preparado a partir de pentacloruro de antimonio como material de partida para el componente antimonio, que se utilizó oxalato de vanadilo como material de partida para el componente vanadilo.

dio que se utilizó nitrato de cobre como material de partida para el componente cobre y que la calcinación final se realizó a 770°C durante 5 horas. - - - - -

Catalizador 8

5. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,1}V_{0,1}W_{0,6}Te_{1,5}Zn_{2}Na_{0,23}O_{62,5}(SiO_2)_{80}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó metavanadato amónico como material de partida para el componente vanadio, que se utilizó nitrato de zinc como material de partida para el componente zinc y que la calcinación final se realizó a 760°C durante 4 horas.
- 10.

Catalizador 9

15. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,5}V_{0,3}Te_{2,0}Cu_{2}Mg_{2}Na_{1,45}O_{66,0}(SiO_2)_{80}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 5, excepto que se utilizó hidróxido magnésico, disuelto en ácido nítrico, como material de partida para el componente magnesio y que la calcinación final se realizó a 780°C durante 4 horas en un horno de tipo caja calentado eléctricamente. - - -

20. Catalizador 10

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{1,0}V_{0,2}W_{0,1}Te_{3,0}Ni_{4}Na_{0,38}O_{68,5}(SiO_2)_{130}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, ex-

cepto que se utilizó metavanadato amónico como material de partida para el componente vanadio que se utilizó nitrato de níquel como material de partida para el componente níquel y que la calcinación final se realizó a 760°C durante 4 horas.

5. Catalizador 11

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{25}Mo_2V_{0,06}Te_{3,5}Cu_3Na_{1,09}O_{79,7}(SiO_2)_{60}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 5, excepto que la calcinación final se realizó a 690°C durante 4 horas.

10. Catalizador 12

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{25}Mo_{1,0}W_{0,1}Te_{1,5}Cu_4Na_{1,09}O_{75,8}(SiO_2)_{60}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto por lo que se indica a continuación: Se utilizó tricloruro de antimonio como material de partida para el componente antimonio. Se hidrolizó con amoníaco acuoso y se lavó perfectamente con agua. Se utilizó nitrato de cobre como material de partida para el componente cobre y se mezcló y disolvió en una disolución de nitrato de hierro. La calcinación final se realizó a 740°C durante 5 horas. - - - - -

15.

20.

Catalizador 13

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{25}Mo_{0,3}W_{0,5}Te_{2,0}Mg_4Na_{0,90}O_{75,9}(SiO_2)_{50}$ de la

5. misma manera que en la preparación del Catalizador 4, excepto que se utilizó sol de pentóxido de antimonio como material de partida para el componente antimonio, que se utilizó nitrato magnésico en vez de nitrato de cobre y que la calcinación final se realizó a 760°C durante 5 horas. - - - - -

Catalizador 14

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{27}Mo_{0,7}V_{0,2}Ta_{2,5}Cu_5Na_{0,90}O_{32,1}(SiO_2)_{50}$ de la siguiente forma: - - - - -

10. Se empleó polvo de antimonio metálico que tenía un tamaño de partícula inferior a 100 micrones (0,974 kg). Se calentó ácido nítrico (peso específico 1,38; 3,5 litros) a unos 80°C y el polvo de antimonio se añadió gradualmente al ácido nítrico. Después de que el antimonio se hubo oxidado completamente, se eliminó el exceso de ácido nítrico. El producto de oxidación resultante se lavó cinco veces con 2 litros de agua y se pulverizó en un molino de bolas (I). - -

20. Se empleó polvo de hierro electrolítico (0,447 kg). Se mezclaron tres litros de ácido nítrico (peso específico: 1,38) con 4 litros de agua. La mezcla se calentó a unos 80°C. El polvo de hierro se añadió gradualmente a esta mezcla para disolver totalmente el polvo de hierro (II). - -

Se disolvió paramolibdato amónico (98,9 g) en 0,5 litros de agua (III). - - - - -

Se disolvió metavanadato amónico (18,7 g) en 2 li
tros de agua (IV). - - - - -

5. Se disolvió ácido telúrico (459 g) en 2,67 kg de
sol de sílice (concentración de sílice: 30% en peso; diáme-
tro de partícula: 10 a 20 μ ; contenido de Na_2O : 0,23% en
peso) (V). - - - - -

Se añadieron los componentes (III), (IV), (II) y
(I) en este orden a (V) y la mezcla se agitó perfectamente.
La suspensión resultante se secó por atomización. - - - - -

10. Las partículas esféricas finas resultantes se cal-
cinaron a 300°C durante 4 horas y a 650°C durante 4 horas.
Se añadió agua pura (2 litros) y las partículas calcinadas
de catalizador se pulverizaron en húmedo utilizando un moli
no vibratorio para ajustar el diámetro de partícula a menor
15. de 10 micrones. Se añadieron 5,34 kg del mismo sol de síli-
ce que el utilizado en el anterior componente (V) y se mez-
claron perfectamente. - - - - -

20. La suspensión resultante se secó por atomización
y las partículas esféricas finas obtenidas se calcinaron a
200°C durante 4 horas a 400°C durante 4 horas y finalmente
a 750°C durante 5 horas. Se utilizó en la calcinación un hor
no de tipo caja, calentado eléctricamente. - - - - -

Todos los Catalizadores de 1 a 14 presentaron el
mismo espectro de difracción de rayos X que el Catalizador 4,

5. cuyo espectro se ilustra en la Figura 1. Las intensidades de difracción de estos catalizadores variaron según las concentraciones de los ingredientes del catalizador y las temperaturas finales de calcinación, pero no se observó la formación de óxidos libres de Mo, V, W ni Fe. - - - - -

Catalizador 15

10. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{25}Mo_{1,0}V_{0,5}Te_3Cu_{0,5}Na_{1,09}O_{76,5}(SiO_2)_{60}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó nitrato de cobre como material de partida para el componente cobre, que se mezcló y disolvió en una disolución de nitrato de hierro y que la calcinación final se realizó a 710°C durante 4 horas. Este catalizador tenía un contenido de cobre inferior que el catalizador de dentro

15. del alcance de la invención. - - - - -

Catalizador 16

20. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{30}Mo_{1,5}V_{0,1}Te_4Cu_2Ni_2Na_{1,09}O_{90,3}(SiO_2)_{60}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó metavanadato amónico en vez del paratungstato amónico, se utilizaron nitratos como materiales de partida para los componentes cobre y níquel (se disolvieron cantidades predeterminadas de los mismos en agua pura y se añadieron a una disolución de nitrato de hierro) y la calcina-

ción final se realizó a 730°C durante 4 horas. Este catalizador tenía un contenido de antimonio superior que los catalizadores de dentro del alcance de la invención. - - - - -

Catalizador 17

5. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{25}Mo_{2,7}V_{0,1}Te_5Cu_{6,5}Na_0,20O_{96}(SiO_2)_{70}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó metavanadato amónico en vez del paratungstato amónico, se utilizó nitrato de cobre como material de partida para el componente cobre, que se mezcló y disolvió en una disolución de nitrato de hierro, y la calcinación final se realizó a 660°C durante 4 horas. Este catalizador tenía un contenido de molibdeno superior que los catalizadores de dentro del alcance de la invención. El espectro de difracción de rayos X de este catalización se ilustra en la Figura 2. -
- 10.
- 15.

Catalizador 18

- Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{25}Mo_{1,0}W_{0,1}Te_{1,5}Cu_4Na_0,06O_{75,3}(SiO_2)_{20}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó nitrato de cobre como material de partida para el componente cobre que se mezcló y disolvió en una disolución de nitrato de hierro, y que la calcinación final se realizó a 690°C durante 5 horas. Este catalizador tenía un contenido de sílice inferior que los catalizadores de dentro del alcance de la invención. - - - - -
- 20.
- 25.

Catalizador 19

5. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula em
pírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,2}W_{1,5}Te_{2,5}Ni_3Na_{0,15}O_{68,2}(SiO_2)_{50}$ de la
misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excep
to que se utilizó nitrato de níquel como material de partida
para el componente níquel que se mezcló y disolvió en una di
solución de nitrato de hierro, y que la calcinación final se
realizó a 750°C durante 4 horas. Este catalizador tenía un
10. contenido de tungsteno superior que los catalizadores de den
tro del alcance de la invención. - - - - -

Catalizador 20

19. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula em
pírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,8}V_{0,1}Te_{2,0}Cu_{2,5}Na_{3,4}O_{65,9}(SiO_2)_{80}$ de la
misma manera que en la preparación del Catalizador 6, excep
to que se utilizó sol de sílice C que tenía un contenido ele
vado de Na como sol de sílice. El catalizador obtenido tenía
un contenido de sodio más alto que los catalizadores de den
tro del alcance de la invención. - - - - -

Catalizador 21

20. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula em
pírica $Fe_{10}Sb_{20}Mo_{0,8}W_{0,2}Te_{1,7}Cu_{2,5}Na_{0,61}O_{64,2}(SiO_2)_{210}$ de la
misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excep
to que se utilizó nitrato de cobre como material de partida
para el componente cobre, que se mezcló y disolvió en una di

solución de nitrato de hierro, y que la calcinación final se realizó a 770°C durante 4 horas. El catalizador resultante tenía un contenido de sílice más alto que los catalizadores de dentro del alcance de la invención. - - - - -

5. Catalizador 22

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{25}Mo_{1,0}W_{0,1}Te_{1,5}Cu_4Na_{4,1077,4}(SiO_2)_{60}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 12, excepto que el producto obtenido por hidrólisis de tricloruro de antimonio con hidróxido sódico y lavado del hidrolizado con agua se utilizó como material de partida para el componente antimonio y la calcinación final se realizó a 710°C durante 5 horas. Debido a que el lavado con agua del hidrolizado de óxido de antimonio (que resultó ser un trióxido de antimonio del tipo valentinita, por análisis de difracción de rayos X) resultó insuficiente, el catalizador resultante tenía un contenido de Na mayor que los catalizadores de dentro del alcance de la invención. - - - - -

10.

15.

Catalizador 23

Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{25}Mo_{0,25}Te_{1,0}Cu_{0,5}Na_{1,09068,3}(SiO_2)_{60}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 1, excepto que se utilizó nitrato de cobre como material de partida para el componente cobre, que se mezcló y disolvió en una solución de nitrato de hierro, no se añadió paratungstato am-

20.

25.

nico y la calcinación final se realizó a 810°C durante 4 horas. El catalizador resultante no contenía componente Mo y quedaba fuera del alcance de la invención. - - - - -

Catalizador 24

5. Se preparó un catalizador que tenía la fórmula empírica $Fe_{10}Sb_{29}Mo_2V_{0,06}Ta_{3,5}Cu_3Na_{1,09}O_{81,7}(SiO_2)_{60}$ de la misma manera que en la preparación del Catalizador 11, excepto que se utilizó trióxido de molibdeno como materia prima para el componente molibdeno y la calcinación final se realizó a
10. 690°C durante 4 horas. En el catalizador resultante se halla ba presente una parte del componente molibdeno como óxido li bre (véase la Figura 3). Este catalizador tenía una estructu ra de fuera del alcance de la invención. El espectro de di- fracción de rayos X de este catalizador se ilustra en la Fi- gura 3. - - - - -
- 15.

Métodos de ensayo de los catalizadores

Cada uno de los catalizadores obtenidos se ensayó por lo que se refiere a lo siguiente: - - - - -

(1) Ensayo de la resistencia mecánica de los catalizadores

20. El ensayo se realizó por medio del método descri- to en "Test Methods for Synthetic Cracking Catalysts" (American Cyanamid Company, 6/31-4m-1/57), bien conocido co- mo método de ensayo de catalizadores fluidizados de craqueo

catalítico (los denominados "catalizadores FCC"). El ensayo se realizó en partículas que tenían un tamaño de 63 a 105 micrones. - - - - -

5. La razón de desgaste (%) indicada en la Tabla 2 se obtuvo a partir de la siguiente relación. - - - - -

$$\text{Razón de desgaste (\%)} = R = \frac{B}{C - A} \times 100$$

A: peso (g) del catalizador que se desgastó durante un período de 0 a 5 horas

10. B: peso (g) del catalizador que se desgastó durante un período de 5 a 15 horas

C: peso (g) del catalizador utilizado en el ensayo. - - - - -

Los catalizadores con mayor resistencia mecánica tenían menor razón de desgaste (%) (=valor R). - - - - -

15. (2) Ensayo de la actividad de los catalizadores - - - - -

20. Utilizando un reactor de lecho fluidizado que comprendía una porción de fluidización del catalizador con un diámetro interior de 5 cm y una altura de 2 metros, se cargó una mezcla gaseosa de partida (propileno, amoníaco y aire) en el reactor, de modo que la velocidad lineal aparente de la mezcla gaseosa fuera de 15 cm/seg. - - - - -

La Tabla 3 ilustra los resultados obtenidos bajo las siguientes condiciones. - - - - -

Relación molar de aire/propileno cargado = 10,5

Relación molar de amoníaco/propileno cargado = 1,05

5. La Tabla 4 ilustra los resultados del ensayo de actividad durante largos períodos de tiempo y la Tabla 5 ilustra los resultados del ensayo de resistencia mecánica.-

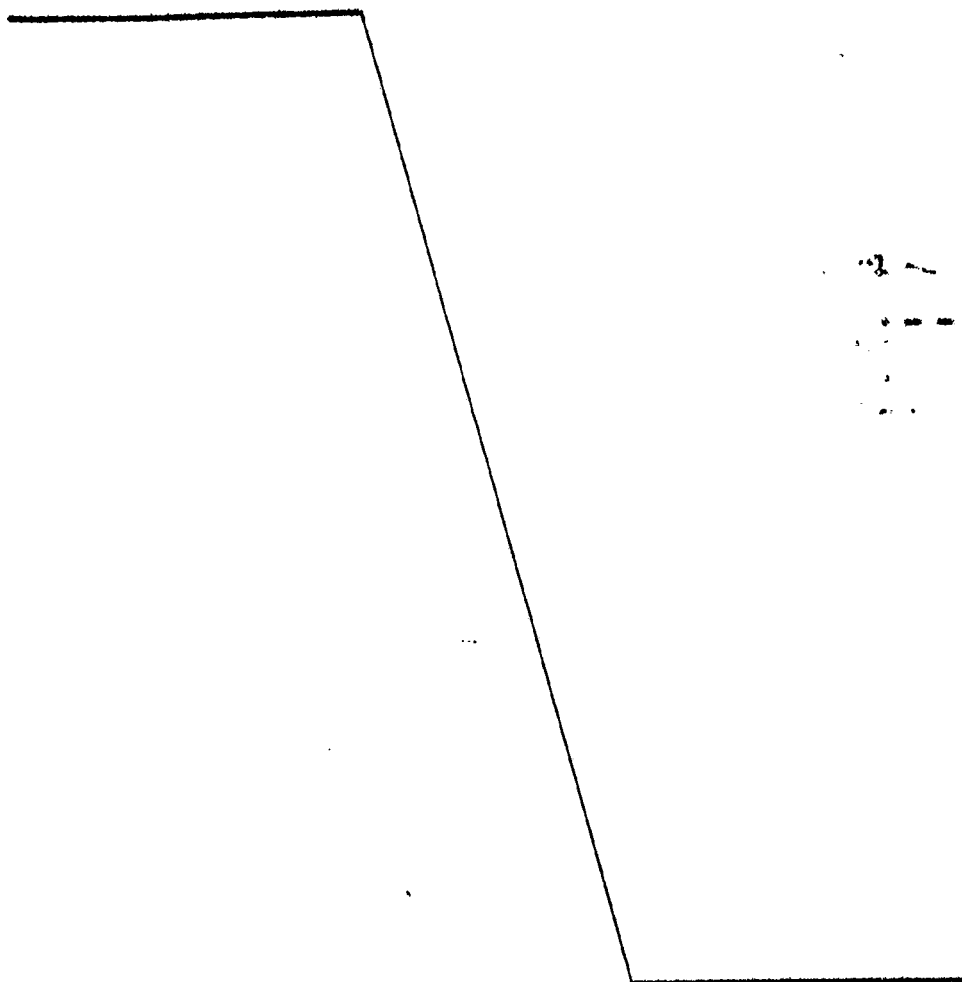


Tabla 2

Resultado de los ensayos de la resistencia mecánica de los catalizadores

Catalizador	Componentes (relaciones atómicas)										Condiciones de calcinación			Razón de desgaste (%)
	Fe	Sb	Mo	V	W	Te	Q	Mn	Si	Sílice	Temperatura (°C)	Tiempo (h)		
1	10	15	0,3	W	0,2	0,5	0	0,15	50	A	790	4	1,1	
2	10	18	0,5	V	0,2	1,2	0	0,15	50	A	770	4	0,8	
3	10	20	0,5	W	0,2	1,5	1	0,09	30	A	760	4	1,5	
4	10	20	0,8	W	0,2	1,7	3	0,15	50	A	740	4	0,7	
5	10	20	1,0	V	0,2	2,5	3	0,23	80	A	750	4	0,8	
6	10	20	0,8	V	0,1	2,0	2,5	0,23	30	A	750	5	0,9	
7	10	20	0,5	V	0,1	2,3	3	0,29	100	A	770	5	1,1	
8	10	20	0,1	V	0,1	1,5	2	0,23	80	A	760	4	0,3	
9	10	20	0,5	W	0,6	2,0	2	1,45	80	B	780	4	0,5	
10	10	20	1,0	V	0,2	3,0	4	0,38	130	A	760	4	0,5	
11	10	25	2,0	W	0,1	3,5	3	1,09	60	B	690	4	1,8	
12	10	25	1,0	W	0,1	1,5	4	1,09	60	B	740	5	1,3	
13	10	25	0,3	W	0,5	2,0	4	0,90	50	B	760	5	1,2	
14	10	27	0,7	V	0,2	2,5	5	0,90	50	B	750	5	1,5	

15	10	25	1.0	W	0.5	3	Cu	0.5	1.09	60	B	710	4	3,4
16	10	30	1.5	V	0.1	4	Cu	2	1.09	60	B	730	4	5,8
17	10	28	2.7	V	0.1	5	Ni	6.5	0.20	70	A	660	4	16,3
18	10	25	1.0	W	0.1	1.5	Cu	4	0.06	20	A	690	5	44,2
19	10	20	0.2	W	1.5	25	Ni	3	0.15	50	B	750	4	1,3
20	10	20	0.8	V	0.1	2.0	Cu	2.5	3.4	80	C	750	5	0.7
21	10	20	0.8	W	0.2	1.7	Cu	2.5	0.61	210	A	770	4	1,3
22	10	25	1.0	W	0.1	1.5	Cu	4	4.1	60	A	710	5	1,1
23	10	25	0.25	0	0	1.0	Cu	0.5	1.09	60	B	810	4	2,1
24	10	25	2	V	0.06	3.5	Cu	3	1.09	60	B	690	4	2,2

Tabla 3

Resultados de los ensayos de la actividad de los catalizadores

<u>Catali- zador</u>	<u>Condiciones de reacción</u>			<u>Conversión de C₃H₆ (%)</u>			<u>Conver- sión de C₃H₆ (%)</u>	<u>Selecti- vidad AN (1) (%)</u>
	<u>Pre- sión (kg/cm²)</u>	<u>Tempe- ratura (°C)</u>	<u>Tiempo de contacto (seg)</u>	<u>AN⁽¹⁾</u>	<u>CH₃CN</u>	<u>HCN</u>		
1	0,3	435	4,5	79,9	0,6	6,4	98,6	81,0
2	0,3	435	4,0	81,5	0,4	5,2	97,9	83,2
3	0,3	430	4,0	80,8	0,5	5,8	98,1	82,4
4	0,5	435	3,5	81,1	0,3	5,4	98,5	82,3
5	0,5	435	3,5	81,3	0,3	5,3	98,2	82,8
6	0,5	430	4,0	80,9	0,4	5,5	97,6	82,9
7	0,5	440	5,0	79,3	0,4	5,4	97,5	81,8
8	0,3	450	3,5	79,7	0,8	6,2	98,4	81,0
9	0,5	430	4,5	80,3	0,7	5,6	98,6	81,4
10	0,3	440	5,0	80,1	0,4	5,5	98,8	81,1
11	0,3	430	3,5	80,0	0,5	5,7	97,8	81,8
12	0,3	440	3,0	80,5	0,5	5,2	97,9	82,2
13	0,3	450	4,0	80,7	0,7	5,9	98,2	82,2
14	0,3	430	4,0	80,6	0,4	5,6	98,1	82,2
<hr/>								
15	0,5	430	4,5	79,5	0,5	5,1	97,8	81,3
16	0,5	420	4,5	79,1	0,4	5,8	98,2	80,5
17	0,5	420	5,0	78,3	1,2	5,3	98,5	80,5
18 ⁽²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
19	0,5	410	3,5	74,6	1,3	6,7	97,1	76,8
20	0,5	430	4,0	60,1	0,8	3,6	86,1	69,8
21	0,5	450	6,0	70,3	0,2	4,3	87,6	80,3
22	0,3	430	3,5	57,3	0,6	3,4	81,1	70,7
23	0,5	460	6,0	74,2	0,3	5,6	98,1	75,6
24	0,3	430	3,5	70,1	0,2	5,1	96,3	72,8

(1) AN: Acrilonitrilo; (2) Sin valorar, debido a la resistencia extrema-
damente baja del catalizador.

Tabla 4

Resultado de los ensayos de actividad a largo plazo de los catalizadores

		Condiciones de ensayo				Conversión de C_3H_6 (%)						Conversión total de C_3H_6 (%)	Selectividad A (%)	
C_3H_6	Gases cargados (relación molar)	NH ₃	Aire	Presión de reacción (kg/cm ² -m)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de contacto (seg)	Conversión de C_3H_6 (%)			AL	CO	AL		
							CH ₃ CN	HCN	CO ₂					
<u>Catalizador 4</u>														
1	Inicial	1,03	10,2	0,5	430	4,0	80,7	0,5	5,2	10,4	2,7	0,2	99,7	80,9
	1000 horas más tarde	1,03	10,2	0,5	430	4,0	80,5	0,4	5,1	10,3	2,1	0,3	98,7	81,6
<u>Catalizador 15</u>														
1	Inicial	1,03	10,2	0,5	430	4,5	79,0	0,4	5,2	10,4	2,8	0,4	98,2	80,4
	1000 horas más tarde	1,03	10,2	0,5	435	4,5	78,4	0,3	5,0	10,8	3,2	0,3	98,0	80,0

AL = Acrolefina

Tabla 5

Resultados de los ensayos de actividad a largo plazo de los catalizadores

	<u>Grado de desgaste (%)</u>	
	<u>Antes del ensayo</u>	<u>Después del ensayo</u>
Catalizador 4	0,7	0,8
Catalizador 15	3,4	5,5

5. El catalizador 15 tenía una resistencia al desgaste inferior que los catalizadores preparados y utilizados según esta invención, como puede verse de los resultados de la Tabla 2, y la resistencia mecánica del catalizador 15 se redujo adicionalmente durante el ensayo a largo plazo, como puede verse de los resultados de la Tabla 5. Puede verse de los resultados de la Tabla 2 que los Catalizadores 16 a 18 tenían una resistencia al desgaste muy baja. Puede verse también que los catalizadores 19 a 24 eran inferiores a los catalizadores preparados y utilizados según esta invención en cuanto a rendimientos de acrilonitrilo. - - - - -

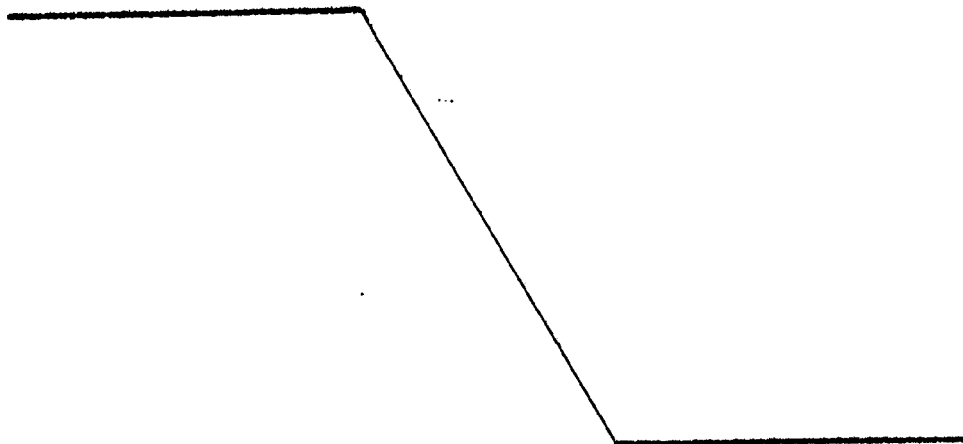
15. Los resultados de las Tablas 2 y 3 demuestran que los Catalizadores 1 a 14 preparados y utilizados según la presente invención son catalizadores fluidizados superiores que proporcionan altos rendimientos de acrilonitrilo y que tienen alta resistencia al desgaste. - - - - -

Resulta evidente, de los resultados de las Tablas

4 y 5, que los catalizadores preparados y utilizados según la presente invención proporcionan altos rendimientos de acrilonitrilo incluso cuando disminuyen la relación molar amoníaco/propileno y la relación molar aire/propileno (es de cir, la relación molar oxígeno/propileno) e incluso bajo es tas severas condiciones se mantienen altos rendimientos de acrilonitrilo y los catalizadores tienen alta resistencia mecánica que se mantiene durante el uso a largo plazo. - - -

10. Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma resultará evidente para los entendidos en la técnica que pueden introducirse en ella varios cambios y modificaciones sin sa lir de su espíritu y alcance. - - - - -

15. A los efectos consiguientes, se declaran de no ve dad y propiedad para España, sus territorios y plazas de so ber anía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para producir acrilonitrilo, por medio de la oxidación catalítica en fase vapor de propileno, caracterizado porque comprende: - - - - -

5. (I) hacer reaccionar propileno, un gas que contiene oxígeno molecular y amoníaco en presencia de un catalizador expresado por la siguiente fórmula empírica: - - - - -



10. donde Me es por lo menos un elemento elegido del grupo formado por V y W, - - - - -

Q es por lo menos un elemento elegido del grupo formado por Cu, Mg, Zn y Ni y - - - - -

15. los subíndices a, b, c, d, e, f, g, h, e i representan cada uno unas relaciones atómicas tales que cuando a = 10, b = 13 - 28, c = 0,1 - 2,5, d = 0,05 - 1, e = 0,2 - 5, f = 0 - 4 (en el cual caso b = 13 - 20) ó f = 2 - 6 (en el cual caso b = 20 - 28), g = 0 - 3, h = número de oxígenos correspondientes al óxido formado por la combinación de dichos componentes e i = 25 - 200, - - -

20.

en una zona de reacción catalítica de lecho fluidizado a una temperatura de unos 380°C a unos 500°C y a una presión de

unos 0,2 a unos 3 kg/cm² manométricos, a la vez que se ajusta la relación molar de propileno/oxígeno/amoníaco a de aproximadamente 1:aproximadamente 1:aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1:aproximadamente 4:aproximadamente 3; - - - - -

5. (II) habiéndose preparado dicho catalizador: - -

10. (1) incorporando íntima y conjuntamente los materiales de partida para dichos componentes Fe, Mo, Me, Te y Q en una forma soluble en agua o ácido nítrico, un material de partida para el componente Sb y sol de sílica que puede contener o no componente Na, para formar con ello una suspensión que contiene estos componentes y que tiene un contenido de sólidos no volátiles de unos 10 a unos 50% en peso, - - -

15. (2) de modo que la composición del catalizador final se encuentre dentro de la gama expresada por dicha fórmula empírica dada antes; - - - - -

(3) secando por atomización la suspensión resultante, y - - - - -

20. (4) calcinando las partículas secadas por atomización resultantes a una temperatura de unos 600°C a 950°C, a fin de formar un catalizador con una composición dentro de la anterior fórmula empírica y estando todos los componentes Mo, Me y Te disueltos substancialmente en un compuesto de óxido de hierro/antimonio (FeSbO₄) en forma de una disolución sólida. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula empírica del catalizador Q es Cu. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los materiales de partida para los componentes Fe y Q son nitratos. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los materiales de partida para los componentes Mo y W son sales amónicas de sus oxácidos. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de partida para el componente Te es un producto obtenido oxidando telurio metálico con ácido nítrico, ácido telurioso o ácido telurico. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de partida para el componente Sb es trióxido de antimonio o un producto obtenido oxidando antimonio metálico con ácido nítrico. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sol de sílice tiene un diámetro de partícula de sílice de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 m μ y una concentración de sílice de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 60 en peso. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

5. racterizado porque la suspensión se prepara mezclando íntimamente los materiales de partida para los componentes Fe, Mo, Me, Te y Q en una forma soluble en agua o ácido nítrico, un material de partida para el componente Sb, ión nitrato y un sol de sílice que pueda contener o no un componente Na, para preparar una suspensión que contiene estos componentes y que posee un contenido de sólidos no volátiles de aproximadamente un 10 hasta aproximadamente 50% en peso, ajustando el pH de la suspensión a un valor no superior a 7 aproximadamente y tratando térmicamente la suspensión resultante a una temperatura de dentro de una gama de unos 40 a unos 150°C durante por lo menos unos 20 minutos, mientras se mantiene la forma de suspensión, y luego secando la suspensión por atomización. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la suspensión se prepara formando primero una suspensión que contiene al menos un material de partida para el componente Fe en una forma soluble en agua o ácido nítrico, un material de partida para el componente Sb, ión nitrato y un sol de sílice que pueda contener o no un componente Na, ajustando el pH de la suspensión a un valor no superior a 7 aproximadamente, tratando térmicamente la suspensión resultante a una temperatura de dentro de una gama de unos 40 a unos 150°C durante al menos unos 20 minutos, mientras se mantiene la forma de suspensión, añadiendo luego materiales de partida para los demás componentes en una forma soluble en agua o ácido nítrico a la suspensión tratada

térmicamente y mezclando la mezcla íntimamente para formar una suspensión que contiene todos los componentes y que posee un contenido de sólidos no volátiles de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 50% en peso, y secando luego la suspensión resultante por atomización. - - - - -

5.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas secadas por atomización se calcinan a una temperatura de unos 200 a unos 600°C durante aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 50 horas y luego a una temperatura de unos 600 a unos 950°C durante aproximadamente 1 hora, hasta aproximadamente 50 horas. - -

10.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la calcinación final se realiza en un horno de calcinación de lecho fluidizado. - - - - -

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el secado por atomización se realiza de manera que al menos aproximadamente 80% en peso de las partículas de catalizador obtenidas por calcinación tengan un tamaño de partícula dentro de los límites de unos 20 a unos 200 micrones. - - - - -

20.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción es de unos 400 a unos 400°C. - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

racterizado porque la presión de reacción es de unos 0,3 a unos 1,5 kg/cm³ manométricos. - - - - -

5. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de propileno/oxígeno/amoniaco en la mezcla gaseosa de alimentación es de aproximadamente 1:aproximadamente 1,5: aproximadamente 0,9 hasta aproximadamente 1:aproximadamente 2,5:aproximadamente 1,5. - - -

16.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ACRILONITRILLO". -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de sesenta y dos hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 9 ABR. 1977
P.A. M. CURELL SUÑOL

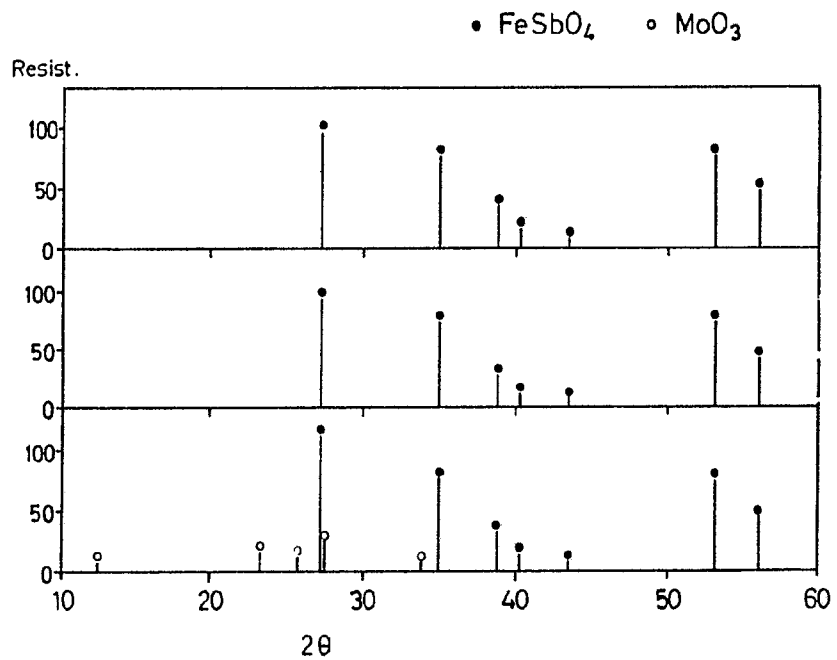
Curell

A
ngi.

FIG. 1
Cat. 4

FIG. 2
Cat. 17

FIG. 3
Cat. 24



BARCELONA, - 9 ABR. 1977
P. A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol