



MNL

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
52832/76	11 de MAYO 1.976	JAPON
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION CATALITICA DE ACRILONITRILO.		
67 SOLICITANTE (S)		
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
25 Boulevard d l'Amiral Bruix, 75116 PARIS (Francia)		
72 INVENTOR (ES)		
SUMIO UMEMURA, KYOJI OH DAN, TOKUO MATSUZAKI, TAIZO UDA, MIKIO HIDAKA, YASUO NAKAMURA y MASAO TSURUOKA, todos de nacionalidad japonesa.		
73 TITULAR (ES)		
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

COPIA  
16 DIC. 1977

1 La presente invención se refiere a un procedimiento  
para preparar acrilonitrilo. Más especialmente, la inven-  
ción se refiere a un procedimiento de preparación de acri-  
lonitrilo por amoxidación catalítica del propileno en fase  
5 gaseosa a una temperatura elevada.

Se conocen diversos procedimientos de amoxidación  
catalítica para la producción de acrilonitrilo, según los  
cuales se pone el propileno en contacto con el oxígeno y  
amoníaco en fase gaseosa en presencia de un catalizador a  
10 una temperatura elevada. Diversos catalizadores han sido  
igualmente propuestos para los procedimientos anteriormente  
mencionados. Los catalizadores clásicos consisten principal-  
mente en composiciones de óxidos que contienen combinaciones  
de óxidos de varios elementos. Así, las solicitudes de paten-  
15 tes japonesas publicadas antes del examen No. 47-17718  
(1972) N° 48-49719 (1973) describen unos catalizadores del  
tipo Mo-Co-Fe-Bi-O. Sin embargo, la utilización de catali-  
zadores del tipo Mo-Co-Fe-Bi-O para la producción de acri-  
lonitrilo por amoxidación del propileno presenta los incon-  
20 venientes dados a continuación, a saber en primer lugar que  
el rendimiento en acrilonitrilo, sobre la base de la can-  
tidad de propileno utilizada, es relativamente pequeña, en  
este caso como máximo aproximadamente el 80%; en segundo  
lugar, en lo que se refiere a la relación entre la tempera-  
25 tura de amoxidación y el rendimiento en acrilonitrilo, que  
la temperatura óptima a la cual se obtiene el acrilonitrilo  
con el rendimiento más elevado es de aproximadamente 450°C,  
la cual es relativamente elevada y no es preferible bajo  
el punto de vista industrial, y en tercer lugar, en lo que  
30 se refiere a la relación entre el rendimiento en acriloni-

1 trilo y la duración del contacto de la mezcla de reacción  
con el catalizador, que la duración óptima de contacto que  
conduce al rendimiento más elevado en acrilonitrilo es re-  
lativamente y exageradamente largo y que la producción es-  
5 pacial horaria de acrilonitrilo como se define a continua-  
ción durante el tiempo de contacto óptimo es escaso. Además,  
los catalizadores de tipo clásico presentan otros inconve-  
nientes, principalmente su coste elevado resultante del  
hecho que contienen en cantidad relativamente importante de  
10 bismuto, el cual es costoso. Los catalizadores clásicos con  
escaso contenido en bismuto proporcionan rendimientos me-  
diocres en acrilonitrilo.

La presente invención trata de proporcionar un ca-  
talizador de un nuevo tipo que permite convertir el propi-  
leno en acrilonitrilo con un rendimiento elevado a una tem-  
peratura relativamente pequeña y con un tiempo de contacto  
relativamente corto.  
15

La invención tiene por objeto proporcionar un pro-  
cedimiento de preparación catalítica de acrilonitrilo por  
amoxidación de propileno en presencia de un catalizador  
que permite obtener acrilonitrilo con un elevado rendimien-  
to, sobre la base de la cantidad de propileno utilizada.  
20

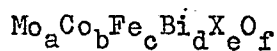
La invención tiene igualmente por objeto proporcio-  
nar un procedimiento de preparación catalítico de acriloni-  
trilo por amoxidación de propileno en presencia de un cata-  
lizador que permite obtener acrilonitrilo con un rendimiento  
muy elevado a una temperatura de reacción relativamente baja  
con una duración de contacto relativamente corta.  
25

La invención tiene por otro lado por objeto propor-  
cionar un procedimiento de preparación catalítica de acrilonitrilo.  
30

1 nitrilo por amoxidación de propileno en presencia de un  
catalizador con una producción espacial horaria elevada de  
acrilonitrilo.

5 La presente invención está basada en distintos es-  
tudios realizados por la Firma solicitante que le han per-  
mitido lograr los fines anteriormente mencionados. La Firma  
solicitante ha descubierto así que los fines anteriormente  
descritos pueden ser logrados por medio de un nuevo tipo de  
10 catalizador que comprende un constituyente catalítico de  
base consistente en óxidos de molibdeno, cobalto, hierro y  
bismuto y una pequeña cantidad de un constituyente suplemen-  
tario que consiste en por lo menos un compuesto selecciona-  
do entre los óxidos de vanadio y telurio, encontrándose  
15 presentes los elementos citados en unas relaciones atómicas  
determinadas. La presente invención se basa en el descubri-  
miento anteriormente mencionado.

En otras palabras, es posible conseguir los fines  
anteriormente citados conforme al invento por un procedi-  
miento según el cual se lleva una alimentación que contiene  
20 propileno, amoniaco y oxígeno molecular en fase gaseosa en  
contacto con un catalizador consistente en una composición  
de óxidos de fórmula global:



25 donde X representa un átomo de vanadio y/o un átomo de telu-  
rio, los índices a, b, c, d, e y f indican el número de los  
átomos correspondientes de los elementos, siendo la rela-  
ción a:b:c:d:e de 10:3 a 10:1 a 7:0,1 a 0,7:0,01 a 1, y f  
indica el número de átomos de oxígeno requeridos para satis-  
30 facer la valencia media de los elementos, entendiendose que  
la relación a:f tiene un valor de 10:34,6 a 10:54,1. Prefe-

1 rentemente, la relación a:b:c:d:e es de 10:4 a 9:1,5 a 5:  
0,15 a 0,5:0,03 a 0,5.

5 La presente invención tiene por particularidad el  
recurso al catalizador del nuevo tipo anteriormente mencio-  
nado.

La utilización del catalizador conforme a la inven-  
ción ofrece las ventajas técnicas siguientes.

10 (1) En comparación con el procedimiento clásico rea-  
lizado por medio del catalizador conocido del tipo Mo-Co-  
Fe-Bi-O, el procedimiento de la invención permite obtener  
el acrilonitrilo con un elevado rendimiento, sobre la base  
del propileno utilizado. Cuando el procedimiento de la in-  
vención se realiza en las condiciones óptimas, es posible  
conseguir un rendimiento de acrilonitrilo del 80% o más.

15 (2) La temperatura óptima de reacción a la cual se  
ha obtenido el acrilonitrilo con el rendimiento más elevado  
de acuerdo con el procedimiento de la invención es relati-  
vamente baja, a saber de aproximadamente 400°C, lo cual es  
ventajoso bajo el punto de vista industrial.

20 (3) Como la duración de contacto óptima de la ali-  
mentación con el catalizador de la presente invención, es  
decir la duración de contacto que permite obtener acriloni-  
trilo con el rendimiento más elevado, es más corta que en  
el procedimiento clásico realizado por medio del catalizador  
25 conocido del tipo Mo-Co-Fe-Bi-O, la producción espacial hora-  
ria de acrilonitrilo es bastante elevada, a saber de por lo  
menos 250 g/l.h o más.

30 (4) Como el catalizador de la presente invención  
solo debe contener una pequeña cantidad de bismuto, resulta  
relativamente poco costoso.

1 El procedimiento de la presente invención permite  
pues obtener acrilonitrilo a partir de propileno de forma  
bastante ventajosa bajo el punto de vista industrial.

5 Es necesario en el nuevo catalizador de la inven-  
ción que la relación atómica a:b:c:d:e caiga dentro del in-  
tervalo de 10:3 a 10:1 a 7:0,1 a 0,7:0,01 a 1. Si el cata-  
lizador tiene contenidos en molibdeno, cobalto, hierro y  
bismuto que caen fuera del intervalo anteriormente menciona-  
do, se observa una disminución tanto de la selectividad para  
10 el acrilonitrilo como de la conversión del propileno. Espe-  
cialmente, la selectividad para el acrilonitrilo se dismi-  
nuye bastante. Estas condiciones llevan a un escaso rendi-  
miento en acrilonitrilo.

15 Si el catalizador contiene vanadio o telurio en una  
relación atómica superior al valor 1 mencionado como límite  
superior anteriormente citado, se observa una disminución tan-  
to de la selectividad como del rendimiento en acrilonitrilo.  
Si la relación atómica del vanadio o del telurio en el cata-  
lizador es más pequeña que el valor límite inferior indicado  
20 de 0,01, la actividad catalítica es insuficiente y el rendi-  
miento en acrilonitrilo se vuelve demasiado bajo.

25 En el catalizador del nuevo tipo de la presente inven-  
ción, los elementos constitutivos existen en forma de óxidos.  
Algunos de los óxidos pueden formar un complejo. Varios de es-  
tos elementos pueden formar un compuesto con el oxígeno.

30 Para la preparación del catalizador, se pueden apor-  
tar los compuestos que contienen los elementos constitutivos  
del catalizador en forma de óxidos, hidróxidos, sales o áci-  
dos. Las sales son preferentemente adecuadas para descompo-  
nerse térmicamente.

1 El compuesto que contiene el molibdeno puede ser el ácido molibdico, el molibdato de amonio, el trióxido de molibdeno, el ácido fosfomolibdico, el fosfomolibdato de amonio o el sulfuro de molibdeno.

5 El compuesto que contiene cobalto puede ser el carbonato de cobalto, el nitrato de cobalto, el óxido de cobalto (II), el óxido de cobalto (III), el cloruro de cobalto, el tetróxido de tricobalto, el hidróxido de cobalto (II), el hidróxido de cobalto (III) o el sulfuro de cobalto.

10 El compuesto que contiene hierro puede ser el nitrato de hierro, el nitrato férrico, el óxido ferroso, el óxido ferrico, el cloruro ferroso, el cloruro férrico, el hidróxido ferroso, el hidróxido férrico, el fosfato férrico, un sulfuro de hierro, el sulfato ferroso o el sulfato férrico.

15 El compuesto que contiene bismuto puede ser el cloruro de bismuto, el nitrato de bismuto, el óxido de bismuto, el oxiclорuro de bismuto, el hidróxido de bismuto o el subnitrato de bismuto.

20 El compuesto que contiene vanadio puede ser pentóxido de vanadio, tetracloruro de vanadio, metavanadato de amonio, oxalato de vanadilo o nitrato de vanadilo.

25 El compuesto que contiene telurio puede ser el ácido ortotelúrico, el ácido metatелúrico, el dióxido de telurio, el dicloruro de telurio, el dioxalato de telurio o el nitrato de telurio.

30 El catalizador de la presente invención puede prepararse por medio de sustancias que contiene dos elementos o más seleccionados entre el molibdeno, cobalto, hierro, bismuto, vanadio y telurio, por ejemplo por medio de molibdato de cobalto o molibdato de hierro.

1 El catalizador de la invención puede prepararse de  
acuerdo con cualquier procedimiento adecuado. Por regla ge-  
neral, el catalizador puede obtenerse por constitución de  
5 una mezcla acuosa que comprende un compuesto que contiene  
un molibdeno, un compuesto que contiene cobalto, un compues-  
to que contiene hierro, un compuesto que contiene bismuto  
y por lo menos un compuesto seleccionado entre los compues-  
tos que contienen vanadio y telurio; por conversión de la  
mezcla acuosa en una mezcla sólida secada y mediante calcina-  
10 ción de la mezcla sólida secada a una temperatura de por lo  
menos 500°C.

Así, para el catalizador de la invención que contiene  
molibdeno, cobalto, hierro, bismuto, vanadio y oxígeno, es  
posible preparar la mezcla acuosa de los compuestos consti-  
15 tutivos de la forma siguiente.

Primeramente, se prepara una solución de una canti-  
dad determinada previamente de un compuesto hidrosoluble de  
molibdeno, como el ácido molíbdico o el molibdato de amonio,  
y una cantidad determinada previamente de un compuesto hidro-  
20 soluble de vanadio, como el metavanadato de amonio y el ni-  
trato de vanadilo, en una cantidad determinada de antemano  
de agua caliente, a saber a una temperatura de 50 a 90°C. A  
continuación, se prepara una solución de cantidades determi-  
nadas de antemano de un compuesto hidrosoluble de cobalto,  
25 como el nitrato de cobalto o el cloruro de cobalto, y de un  
compuestó hidrosoluble de hierro, como el nitrato férrico o  
el nitrato ferroso, en una cantidad determinada previamente  
de agua. En tercer lugar, se prepara una solución ácida de  
una cantidad determinada previamente de un compuesto hidro-  
30 soluble de bismuto, como el nitrato de bismuto o hidróxido

1 de bismuto, en una cantidad determinada de antemano de agua  
con acidificación de la solución por medio de ácido nítrico.  
Se vierte gota a gota la segunda solución y la tercera so-  
lución en la primera solución bajo agitación. Se obtiene  
5 así una suspensión acuosa que contiene los compuestos cons-  
titutivos del catalizador.

10 Para la preparación de la mezcla acuosa de los com-  
puestos constitutivos, es preferible que los compuestos que  
contienen molibdeno, cobalto, hierro, que están contenidos  
en grandes cantidades en el catalizador, sean hidrosolubles  
debido a que es posible entonces formar una mezcla uniforme  
acuosa de estos compuestos.

15 Para la preparación del catalizador, es posible rea-  
lizar la conversión de la mezcla acuosa en la mezcla sólida  
por evaporación. En variante, la mezcla acuosa puede estar  
sometida a una precipitación en el transcurso de la cual  
todos los compuestos que contienen un elemento constitutivo  
se encuentran precipitados. El precipitado se separa enton-  
ces de la mezcla por filtración o centrifugación, y luego se  
20 seca.

25 La mezcla sólida así obtenida puede calcinarse a  
una temperatura de por lo menos  $500^{\circ}\text{C}$  durante un tiempo su-  
ficiente para la conversión de la mezcla sólida en un cata-  
lizador activado. La temperatura de calcinación es preferen-  
temente de  $500$  a  $700^{\circ}\text{C}$  y más ventajosamente de  $530$  a  $670^{\circ}\text{C}$ .  
Una temperatura de calcinación inferior a  $500^{\circ}\text{C}$  tiende a  
bajar la selectividad para el acrilonitrilo. Se produce un  
escaso rendimiento en acrilonitrilo. Una temperatura de cal-  
cinación de más de  $700^{\circ}\text{C}$  tiende en cuanto a la misma a dis-  
minuir la conversión del propileno, lo cual proporciona igual  
30

1 mente un bajo rendimiento en acrilonitrilo.

Es posible utilizar por separado el catalizador indicado anteriormente de la presente invención. Sin embargo, para mejorar la resistencia mecánica del catalizador, es preferible que el catalizador, se deposite sobre un soporte. El soporte puede consistir en una cualquiera de las materias clásicas adecuadas para este fin. Sin embargo, es preferible que el soporte consista en por lo menos una materia seleccionada entre la sílice, la alúmina, la sílice-alúmina, el óxido de titanio y los silicatos. Es preferible que la relación ponderal del catalizador respecto al soporte sea de 1:0,01 a 1:3,0 y más ventajosamente de 1:0,1 a 1:2,0.

No existe ninguna limitación en cuanto a la dimensión y a la forma del catalizador. En otras palabras, el catalizador de la presente invención puede tamizarse al calibre deseado y conformarse a la forma requerida, por ejemplo presentarse en forma de polvo, granos, granulos, comprimidos o pastillas con la rigidez precisada según la aplicación y las condiciones de utilización del catalizador. Además, conviene notar que el conformado del catalizador no induce variación alguna en la actividad catalítica.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la alimentación para la reacción comprende propileno, amoniaco, y oxígeno molecular. Esta alimentación puede obtenerse mediante mezcla de una fuente de propileno en fase gaseosa con amoniaco y un gas que contiene oxígeno molecular. El gas que contiene oxígeno molecular puede ser oxígeno gaseoso de pureza industrial. Sin embargo, no es necesario que el gas que contiene el oxígeno molecular tenga un contenido particularmente elevado en oxígeno. Resulta que el gas que con-

1 tiene el oxígeno molecular puede ser aire, lo cual es eco-  
nómicamente ventajoso.

5 La fuente de propileno que se utiliza en el procedi-  
miento de la invención no debe comprender propileno de alta  
pureza. Sin embargo, es preferible que el propileno esté  
libre de algunos compuestos, como el n-butileno y acetileno,  
que son reactivos en las condiciones seleccionadas para la  
conversión catalítica de propileno.

10 De acuerdo con una forma de realización preferida,  
en la alimentación para la reacción, la relación molar del  
oxígeno respecto al propileno es de 1:1 a 4:1 y más ventajo-  
samente de 1,2:1 a 3:1, mientras que la relación molar del  
amoniaco respecto al propileno es de 0,5:1 a 2,0:1 y más  
15 ventajosamente de 0,8:1 a 1,2:1. Además, es preferible que  
el propileno represente del 1 al 30% y más ventajosamente  
del 2 al 15% del volumen de la alimentación para la reacción.

20 La alimentación para la reacción puede contener un  
diluyente gaseoso inerte que no influencia la conversión del  
propileno en acrilonitrilo, como lo es el nitrógeno, dióxido  
de carbono y vapor de agua. Es preferible que la relación  
molar del diluyente gaseoso inerte al propileno en la ali-  
mentación sea de 0,1:1 a 30:1.

25 Más especialmente, el vapor de agua es eficaz para  
aumentar no solamente la selectividad para el acrilonitrilo.  
buscado sino igualmente la durabilidad de la actividad cata-  
lítica. Cuando el diluyente gaseoso es vapor de agua, es  
preferible que la relación molar del vapor de agua respecto  
al propileno en la alimentación sea de 0,1:1 a 5:1 y más  
ventajosamente de 0,5:1 a 4:1.

30 El procedimiento de la presente invención puede rea-

1       lizarse en las condiciones habituales para las reacciones  
de amoxidación clásicas. De acuerdo con el procedimiento  
del invento, la alimentación puede realizarse en contacto  
con el catalizador a presión ambiente o a una presión lige-  
5       ramente superior o ligeramente inferior. Sin embargo, resul-  
ta cómodo realizar el contacto a presión ambiente.

De acuerdo con el procedimiento del invento, la  
reacción se lleva a cabo a una temperatura elevada que es  
preferentemente de 330 a 470°C, más ventajosamente de 350  
10       a 450°C y mejor a 380-470°C.

La duración del contacto no está sometida a limita-  
ción alguna mientras que la oxidación requerida se consiga  
durante este plazo. En otras palabras, la reacción según la  
presente invención puede llevarse a su término por el paso  
15       de la alimentación en contacto con el catalizador durante  
0,2 a 7 segundos, pero preferentemente de 0,5 a 4 segundos  
y sobretodo de 1 a 3 segundos a presión ambiente.

El catalizador del invento puede utilizarse en lecho  
fluido, en lecho móvil o lecho fijo. Más especialmente,  
20       cuando se utiliza en lecho fijo en el procedimiento del  
invento, es preferible añadir vapor de agua a la alimenta-  
ción para la reacción debido a que la actividad catalítica  
del lecho fijo es más duradera en una adición de este tipo  
de vapor de agua.

25       El acrilonitrilo obtenido por el procedimiento de  
la invención puede aislarse de la mezcla de reacción de  
acuerdo con cualquier procedimiento clásico a este fin, por  
ejemplo como se ha descrito en las patentes de los Estados  
Unidos de América No. 3.424.781 y 3.688.002.

30       Los ejemplos específicos dados a continuación ilus-

1 tran adicionalmente la aplicación del procedimiento del  
invento. Sin embargo, conviene notar que estos ejemplos se  
dan tan solo a título ilustrativo y no limitan en modo al-  
guno el marco de la invención.

5 En los ejemplos, la conversión del propileno en %, la selectividad para el acrilonitrilo en % y el rendimiento en acrilonitrilo en % se calculan respectivamente según las ecuaciones dadas a continuación:

10 Conversión del propileno =  $\frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100$

Selectividad para el acrilonitrilo =  $\frac{Y}{X_1 - X_2} \times 100$  y

Rendimiento en acrilonitrilo =  $\frac{Y}{X_1} \times 100$

15 donde  $X_1$  representa el número de moles de propileno que contiene la alimentación antes del comienzo de la reacción;  $X_2$  representa el número de moles de propileno que no ha cambiado en la mezcla de reacción al término de esta última e Y representa el número de moles de acrilonitrilo resultante.  
20 Además, en estos ejemplos, se calcula la producción espacial horaria del acrilonitrilo, en g/l.h según la ecuación dada a continuación:

producción espacial horaria =  $\frac{W}{Z(1)}$

25 donde W representa la cantidad en gramos de acrilonitrilo producido en 1 hora y Z representa la cantidad en litros de catalizador utilizado. La producción espacial horaria de acrilonitrilo se expresa, como ya se ha indicado, en g/l.h.

EJEMPLOS 1 a 6 Y EJEMPLOS DE COMPARACION 1 a 3.

30 Para el ejemplo 1, se prepara una suspensión acuosa de los constituyentes aplicandole el modo operatorio dado a

1 continuación . Primeramente, se disuelven 166,1 g de molibda  
to de amonio  $[(NH_4)_6.Mo_7O_{24}.4H_2O]$  y 0,55 g de metavanadato  
de amonio  $[NH_4VO_3]$  en 250 ml de agua que se ha calentado  
5 hasta 80°C, bajo agitación. A continuación, se disuelven  
191,7 g de nitrato de cobalto  $[Co(NO_3)_2.6H_2O]$  y 76,1 g  
de nitrato férrico  $[Fe(NO_3)_3.9H_2O]$  en 200 ml de agua ca-  
liente, a saber a 80°C. En tercer lugar, se disuelven 9,12  
g de nitrato de bismuto  $[Bi(NO_3)_3.5H_2O]$  en 10 ml de una  
10 solución acuosa al 15% en peso de ácido nítrico. Se vierte  
entonces gota a gota la segunda solución y la tercera solu-  
ción en la primera solución agitándo esta última. Se obtiene  
así una suspensión acuosa.

Se calienta esta suspensión hasta 200°C para formar  
una mezcla sólida seca de los constituyentes citados ante-  
riormente. Se conforma entonces la mezcla sólida seca en com-  
15 primidos teniendo cada uno un diámetro de 5 mm y un espesor  
de 5 mm que se calienta hasta 550°C a razón de 50°C por  
hora y que se calcina a esta temperatura durante 5 horas en  
un horno. El catalizador resultante comprende los elementos  
20 constitutivos en la relación atómica indicada en la tabla I.

Se prepara una columna de reacción introduciendo 8 ml  
del catalizador anteriormente citado en un tubo de vidrio  
en forma de U con un diámetro interno de 8 mm. Se calienta  
la columna de reacción hasta 400°C y se la mantiene a esta  
25 temperatura. Se hace pasar entonces por la columna, a un  
caudal de 282 ml por minuto, una alimentación obtenida por  
mezcla en fase gaseosa de propileno, amoniaco, aire y vapor  
de agua en la relación molar de 1,0:1,0:11,0:2,0. El con-  
tacto de la alimentación con el catalizador dura 1,7 segun-  
30 dos a presión ambiente. La relación molar del oxígeno res-

1 pecto al propileno de esta alimentación es de aproximadamen-  
te 2,3:1.

5 Para el ejemplo 2, se repiten las operaciones del  
ejemplo 1, pero llevando la cantidad de metavanadato de amonio a 1,1 g.

Para el ejemplo 3, se repiten las operaciones del  
ejemplo 1, pero llevando la cantidad de metavanadato de amonio a 2,2 g.

10 Para los ejemplos 4 a 6, se repiten las operaciones  
del ejemplo 2, pero tomando el nitrato de bismuto a razón  
de 6,84 g (ejemplo 4), de 13,68 g (ejemplo 5) y de 18,24 g  
(ejemplo 6).

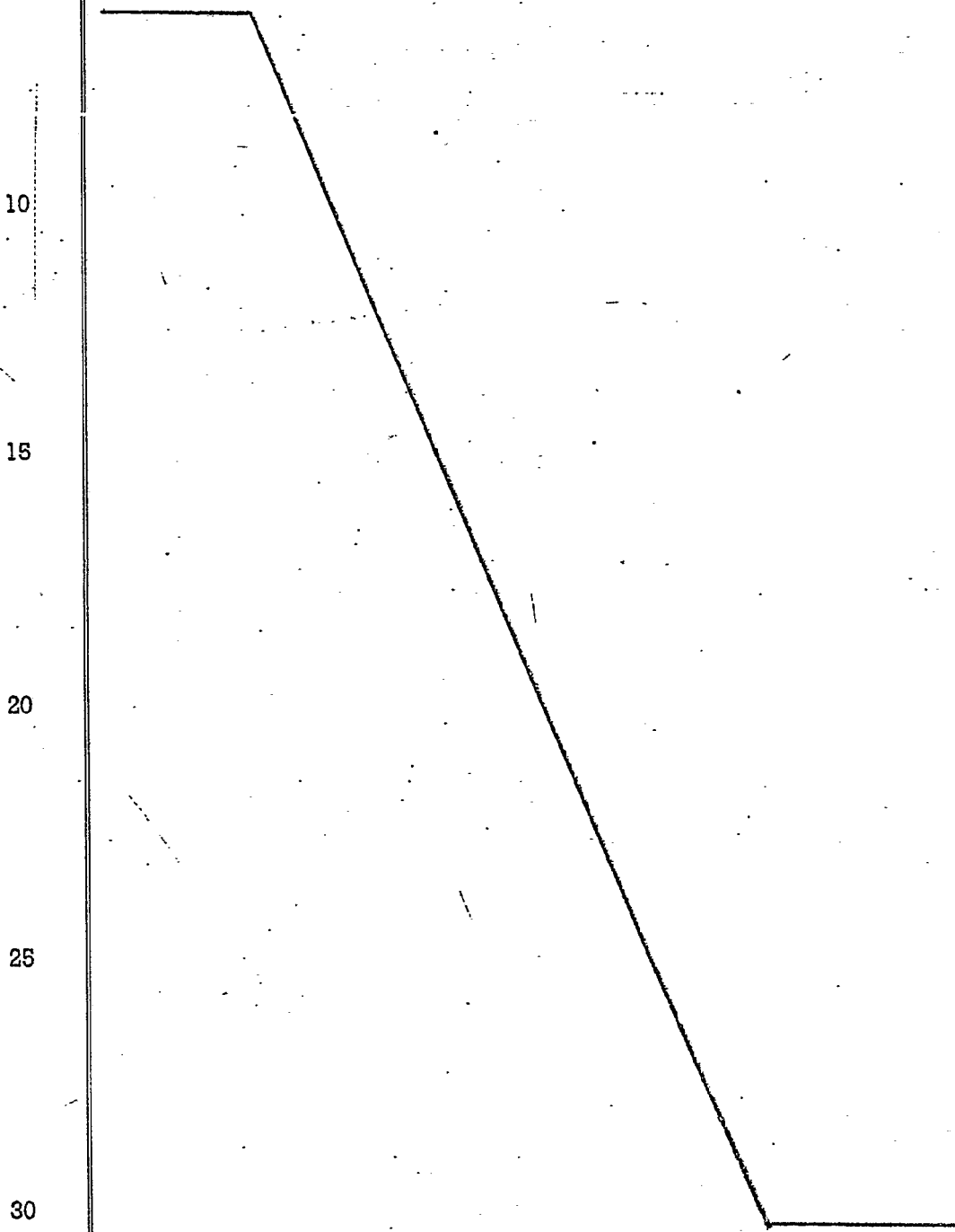
15 Para el ejemplo de comparación 1, se repiten las  
operaciones del ejemplo 1, pero sin utilizar metavanadato  
de amonio para la producción del catalizador.

Para el ejemplo de comparación 2, se repiten las  
operaciones del ejemplo 3, pero sin utilizar metavanadato  
de amonio para la preparación del catalizador.

20 Para el ejemplo de comparación 3, se repiten las ope-  
raciones del ejemplo 5, pero tomando una cantidad de meta-  
vanadato de amonio de 22 g más bien que de 1,1 g. El conte-  
nido en vanadio del catalizador resultante cae fuera del in-  
tervalo indicado para el catalizador de la presente inven-  
ción.

25 La tabla I dada a continuación indica las relaciones  
atómicas de los elementos constitutivos de los catalizadores  
así obtenidos en los ejemplos y los ejemplos de comparación  
dados anteriormente. La tabla I indica igualmente la conver-  
sión del propileno, la selectividad para el acrilonitrilo y  
30 el rendimiento en acrilonitrilo así como la producción espa-

1 cial horaria de acrilonitrilo en los ejemplos y ejemplos  
de comparación dados anteriormente. Se determinan las mag-  
nitudes citadas anteriormente al igual que la producción  
espacial horaria de acrilonitrilo a partir de los resulta-  
5 dos mostrados una hora después del comienzo de la reacción.



T A B L A I

Ejemplo No.	Relación atómica de los elementos constitutivos.					Conversión del propileno, %	Selectividad para el acrilonitrilo, %	Rendimiento en acrilonitrilo, %	Producción especial horaria de acrilonitrilo, g/l.h
	Mo	Co	Fe	Bi	V				
1	10	7	2	0,2	0,05	96,3	84,2	81,0	271
2	10	7	2	0,2	0,1	98,1	84,7	83,1	278
3	10	7	2	0,2	0,2	96,3	83,9	82,7	276
4	10	7	2	0,15	0,1	97,8	84,3	82,4	276
5	10	7	2	0,3	0,1	98,6	83,4	82,2	275
6	10	7	2	0,4	0,1	98,8	80,0	79,0	264
Comparación 1	10	7	2	0,2	-	82,9	81,2	67,3	-
"	2	10	7	0,3	-	81,7	80,3	65,6	-
"	3	10	7	0,3	2	98,7	51,6	50,9	-

1

5

10

15

20

25

50

T A B L A I

Ejemplo No.	Relación atómica de los elementos constitutivos.					Conversión del propileno, %	Selección del ac
	Mo	Co	Fe	Bi	V		
1	10	7	2	0,2	0,05	96,3	
2	10	7	2	0,2	0,1	98,1	
3	10	7	2	0,2	0,2	98,3	
4	10	7	2	0,15	0,1	97,8	
5	10	7	2	0,3	0,1	98,6	
6	10	7	2	0,4	0,1	98,8	
Comparación 1	10	7	2	0,2	-	82,9	
" 2	10	7	2	0,3	-	81,7	
" 3	10	7	2	0,3	2	98,7	

1

5

10

15

20

25

30

T A B L A I

los ele- s.		Conversión del propileno, %	Selectividad para el acrilonitrilo, %	Rendimiento en acrilonitrilo, %	Producción espa- cial horaria de acrilonitrilo, g/l.h
i	v				
2	0,05	96,3	84,2	81,0	271
2	0,1	98,1	84,7	83,1	278
2	0,2	98,3	83,9	82,7	276
15	0,1	97,8	84,3	82,4	276
3	0,1	98,6	83,4	82,2	275
4	0,1	98,8	80,0	79,0	264
2	-	82,9	81,2	67,3	-
3	-	81,7	80,3	65,6	-
3	2	98,7	51,6	50,9	-

1 EJEMPLOS. 7 a 17.

5 Para el ejemplo 7, se prepara un catalizador aplicando el modo operatorio del ejemplo 4, pero tomando 2,16 g de ácido telúrico  $[H_2TeO_4 \cdot 4H_2O]$  más bien que metavanadato de amonio. Se realiza la amoxidación como se ha descrito en el ejemplo 2.

10 Para el ejemplo 8, se repiten las operaciones del ejemplo 2, pero preparando el catalizador por medio de 2,16 g de ácido telúrico en sustitución del metavanadato de amonio.

15 Para el ejemplo 9, se prepara un catalizador aplicando el modo operatorio del ejemplo 5, pero tomando 2,16 g de ácido telúrico en sustitución del metavanadato de amonio y se utiliza el catalizador en una amoxidación realizada como en el ejemplo 2.

Para los ejemplos 10 y 11, se repiten las operaciones del ejemplo 2, pero con una temperatura de calcinación de 600°C (ejemplo 10) y de 650°C (ejemplo 11).

20 Para los ejemplos 12 y 13, se repiten las operaciones del ejemplo 2, pero realizando la amoxidación a 380°C (ejemplo 12) y a 420°C (ejemplo 13).

25 Para los ejemplos 14 y 15, se repiten las operaciones del ejemplo 2, pero tomando el nitrato de cobalto a razón de 137 g (ejemplo 14) y de 219,2 g (ejemplo 15).

Para los ejemplos 16 y 17, se repiten las operaciones del ejemplo 2, pero tomando el nitrato férrico a razón de 57,08 g (ejemplo 16) y de 114,15 g (ejemplo 17) más bien que de 76,1 g.

30 Los resultados obtenidos en los ejemplos 7 a 17 se reagrupan en la tabla II.

T A B L A II

Ejemplo No.	Relación atómica de los elementos constitutivos						Temperatura de calcinación, CC.	Temperatura de reacción, CC	Conversión del propileno, %	Selectividad para el acrilonitrilo, %	Rendimiento en acrilonitrilo, %
	Mo	Co	Fe	Bi	V	Te					
7	10	7	2	0,15	-	0,1	550	400	94,8	85,2	80,8
8	10	7	2	0,2	-	0,1	550	400	96,0	85,3	81,5
9	10	7	2	0,3	-	0,1	550	400	94,3	84,9	80,1
10	10	7	2	0,2	0,1	-	600	400	95,8	85,1	81,5
11	10	7	2	0,2	0,1	-	650	400	92,2	85,6	78,9
12	10	7	2	0,2	0,1	-	550	380	93,4	84,8	79,2
13	10	7	2	0,2	0,1	-	550	420	99,2	81,7	81,0
14	10	5	2	0,2	0,1	-	550	400	96,8	84,1	81,4
15	10	8	2	0,2	0,1	-	550	400	98,7	83,9	82,8
16	10	7	1,5	0,2	0,1	-	550	400	97,3	84,0	81,7
17	10	7	3	0,2	0,1	-	550	400	98,4	84,2	82,9

1

5

10

15

20

25

30

T A B L A II

Ejem- plo No.	Relación atómica de los ele- mentos constitutivos						Temperatura de calcina- ción, °C.	Temperatura de reacción, °C	Conver propil
	Mo	Co	Fe	Bi	V	Te			
7	10	7	2	0,15	-	0,1	550	400	?
8	10	7	2	0,2	-	0,1	550	400	?
9	10	7	2	0,3	-	0,1	550	400	?
10	10	7	2	0,2	0,1	-	600	400	?
11	10	7	2	0,2	0,1	-	650	400	?
12	10	7	2	0,2	0,1	-	550	380	?
13	10	7	2	0,2	0,1	-	550	420	?
14	10	5	2	0,2	0,1	-	550	400	?
15	10	8	2	0,2	0,1	-	550	400	?
16	10	7	1,5	0,2	0,1	-	550	400	?
17	10	7	3	0,2	0,1	-	550	400	?

1

5

10

15

20

25

30

T A B L A II

Te	Temperatura de calcinación, °C.	Temperatura de reacción, °C	Conversión del propileno, %	Selectividad para el acrilonitrilo, %	Rendimiento en acrilonitrilo, %
,1	550	400	94,8	85,2	80,8
,1	550	400	96,0	85,3	81,5
,1	550	400	94,3	84,9	80,1
-	600	400	95,8	85,1	81,5
-	650	400	92,2	85,6	78,9
-	550	380	93,4	84,8	79,2
-	550	420	99,2	81,7	81,0
-	550	400	96,8	84,1	81,4
-	550	400	98,7	83,9	82,8
-	550	400	97,3	84,0	81,7
-	550	400	98,4	84,2	82,9

1 EJEMPLOS 18 Y 19

5 Para el ejemplo 18, se prepara una suspensión acuosa como se ha descrito en el ejemplo 2. Se mezcla la suspensión acuosa resultante con 118 g de una solución acuosa que contiene un 30% en peso de un sol de sílice. Se evapora a 200°C la mezcla acuosa así obtenida para convertirla en una mezcla sólida. Se conforma la mezcla sólida en comprimidos de igual dimensión que en el ejemplo 1. Se calientan los comprimidos hasta 550°C a razón de 50°C por hora y se los calcina a esta temperatura durante 5 horas para obtener el catalizador sobre soporte. La proporción ponderal del soporte, sobre la base del catalizador, se facilita en la tabla III. Se realiza la amoxidación descrita en el ejemplo 2 por medio de 8 ml del catalizador sobre soporte obtenido anteriormente.

15 Para el ejemplo 19, se repiten las operaciones del ejemplo 18, pero tomando 236 ml del sol de sílice acuoso.

Los resultados se agrupan en la tabla III

T A B L A III

20

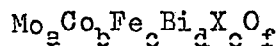
Ejem plo No.	Propor ción del soporte % en peso	Conver- sión del propile no, %	Selectivi- dad para el acrilonitri lo, %	Rendimiento en acrilonitrilo, %
18	20	99,0	84,1	83,3
19	40	98,2	84,3	82,8

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

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación catalítica de acrilonitrilo, caracterizado porque se pone una alimentación que contiene propileno, amoniaco y oxígeno molecular en fase gaseosa en contacto a una temperatura elevada con un catalizador que consiste en una composición de óxidos de fórmula general:



donde X representa un átomo de vanadio y/o un átomo de telurio, los índices a, b, c, d, e y f indican el número de átomos correspondientes de los elementos, siendo la relación a:b:c:d:e de 10:3 a 10:1 a 7:0,1 a 0,7:0,01 a 1 y f que indica el número de átomos de oxígeno requeridos para satisfacer la valencia media de los elementos, entendiéndose que la relación a:f tiene un valor de 10:34,6 a 10:54,1.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza el contacto a una temperatura de 330 a 470°C.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de contacto es de 350 a 450°C.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura de contacto es de 380 a 420°C.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza el contacto durante 0,2 a 7 segundos.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la duración del contacto es de 0,5 a 4 segundos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la duración del contacto es de 1 a 3 segundos.

1           8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación contiene un diluyente gaseoso inerte.

5           9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la relación molar del diluyente gaseoso respecto al propileno en la alimentación para la reacción es de 0,1:1 a 30:1.

10          10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el diluyente gaseoso está seleccionado entre el vapor de agua, nitrógeno y dióxido de carbono.

          11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación molar del vapor de agua respecto al propileno de la alimentación es de 0,1:1 a 5:1.

15          12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación molar del vapor de agua respecto al propileno de la alimentación es de 0,5:1 a 4:1.

          13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de oxígeno molecular que contiene la alimentación para la reacción es aire.

20          14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de propileno que comprende la alimentación para la reacción está exenta de n-butileno y acetileno.

25          15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar del oxígeno respecto al propileno de la alimentación para la reacción es de 1:1 a 4:1.

30          16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la relación molar del oxígeno respecto al propileno es de 1,2:1 a 3:1.

1 17. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar del amoniaco respecto al propileno de la alimentación para la reacción es de 0,5:1 a 2,0:1.

5 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la relación molar del amoniaco respecto al propileno es de 0,8:1 a 1,2:1.

10 19. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el propileno representa del 1 al 30% del volumen de la alimentación para la reacción.

20 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el propileno representa del 2 al 15% del volumen de la alimentación.

15 21. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está soportado por un soporte seleccionado entre la sílice, la alúmina, la sílice-alúmina, el óxido de titanio y los silicatos.

20 22. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque la relación ponderal del soporte respecto al catalizador es de 0,01:1 a 3:1.

25 23. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque la relación ponderal del soporte respecto al catalizador es de 0,1:1 a 2:1.

30 24. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtiene el catalizador mediante constitución de una mezcla acuosa que comprende un compuesto que contiene molibdeno, un compuesto que contiene cobalto, un compuesto que contiene hierro, un compuesto que contiene bismuto, y por lo menos un compuesto seleccionado entre los compuestos que contiene vanadio y telurio; por conversión

1 de la mezcla acuosa en una mezcla sólida seca y por calci-  
nación de esta mezcla sólida seca a una temperatura de por  
lo menos 500°C.

5 25. Procedimiento según la reivindicación 24, ca-  
racterizado porque la temperatura de calcinación es de 500  
a 700°C.

26. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque, en la fórmula, X representa vanadio.

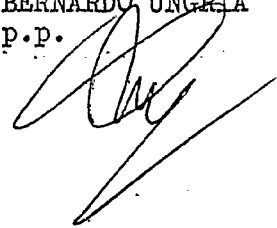
10 27. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque, en la fórmula, X representa telurio.

28. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:  
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION CATALITICA DE ACRILONITRILO.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro pá-  
ginas mecanografiadas.

Madrid, 10 de Mayo 1.977

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



20

25

30