

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 387 067**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/843 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 27/043 (2006.01)
B01J 27/14 (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **09003460 .4**

(96) Fecha de presentación: **10.03.2009**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2100663**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

(54)

Título: **Catalizador para sintetizar acrilonitrilo y procedimiento para producir acrilonitrilo**

(30)

Prioridad:
14.03.2008 JP 2008066697

(73) Titular/es:

DIA-NITRIX CO., LTD.
1-6-10 SHIBA
MINATO-KU TOKYO, JP

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.09.2012

(72) Inventor/es:

Miyaki, Kenichi;
Yanagita, Motoo;
Watanabe, Hirokazu y
Karasuda, Takashi

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.09.2012

(74) Agente/Representante:

Fúster Olagubel, Gustavo Nicolás

ES 2 387 067 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador para sintetizar acrilonitrilo y procedimiento para producir acrilonitrilo

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un catalizador para sintetizar acrilonitrilo por amoxidación en fase vapor de propileno por oxígeno molecular y amoniaco, y a un procedimiento para producir acrilonitrilo usando ese catalizador.

TÉCNICA ANTERIOR

10 Los procedimientos para la amoxidación en fase vapor de propileno por oxígeno molecular y amoniaco en presencia de un catalizador son ampliamente conocidos como procedimientos para producir acrilonitrilo. Hasta la fecha se han propuesto diversos catalizadores para su uso como catalizadores usados en ese momento.

Por ejemplo, el documento de patente 1 desvela un catalizador de óxido complejo de antimonio, hierro y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobalto y níquel.

15 Además, los documentos de patente 2 a 8 desvelan catalizadores de óxidos complejos que contienen, por ejemplo, hierro, antimonio y telurio, además de vanadio, molibdeno y tungsteno. Además, los documentos de patente 9 a 11 desvelan procedimientos para preparar estos catalizadores que contienen hierro y antimonio.

Además, los documentos de patente 12 a 19 desvelan catalizadores de óxidos complejos que contienen molibdeno, bismuto, hierro y similares.

[Documento de patente 1] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S38-19111

[Documento de patente 2] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S46-2804

20 [Documento de patente 3] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S47-19765

[Documento de patente 4] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S47-19766

[Documento de patente 5] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S47-19767

[Documento de patente 6] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S50-108219

[Documento de patente 7] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S52-125124

25 [Documento de patente 8] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº H4-118051

[Documento de patente 9] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S47-18722

[Documento de patente 10] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S47-18723

[Documento de patente 11] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº S59-139938

[Documento de patente 12] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S38-17967

30 [Documento de patente 13] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación S59-204163

[Documento de patente 14] Solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº S61-13701

[Documento de patente 15] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación H1-228950

[Documento de patente 16] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación H7-47272

[Documento de patente 17] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación H10-43595

35 [Documento de patente 18] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación H11-169715

[Documento de patente 19] Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2001-114740

DIVULGACIÓN DE LA INVENCIÓN

[Problemas que van a resolverse por la invención]

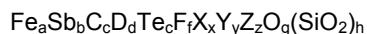
40 Sin embargo, estos catalizadores no fueron necesariamente satisfactorios en términos de rendimiento del acrilonitrilo, resultando así una necesidad de mejorar adicionalmente estos catalizadores desde un punto de vista industrial.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador para sintetizar acrilonitrilo que pueda sintetizar acrilonitrilo con alto rendimiento, y para proporcionar un procedimiento para producir acrilonitrilo.

[Medios para resolver los problemas]

Como resultado de realizar extensos estudios sobre un catalizador para sintetizar acrilonitrilo que contiene hierro, antimonio y telurio, los inventores de la presente invención encontraron que combinando adicionalmente estos componentes con componentes específicos a relaciones específicas puede obtenerse un catalizador que demuestra un alto rendimiento del acrilonitrilo, conduciendo así a la completitud de la presente invención.

5 Concretamente, el catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención se caracteriza porque tiene la composición representada por siguiente fórmula general:



En la fórmula, Fe representa hierro, Sb representa antimonio, Te representa telurio, el componente C representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobre, níquel y cobalto, el componente D representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en molibdeno, tungsteno y vanadio, el componente F representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en fósforo y boro, el componente X representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, niobio, tántalo, cromo, plata, aluminio, galio, indio, arsénico, bismuto, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario, el componente Y representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en magnesio, calcio, estroncio, bario, manganeso y cinc, el componente Z representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, O representa oxígeno, SiO_2 representa sílice, a, b, c, d, e, f, x, y, z, g y h representan la relación atómica de cada elemento (silicio en el caso de sílice) en la que a = 10, b = 5 a 60, c = 0,1 a 8,0, d = 0,1 a 4,0, e = 0,1 a 5,0, f = 1,3 a 5,0, x = 0 a 5, y = 0 a 2, z = 0 a 2, h = 10 a 200 y g es la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los elementos excluyendo silicio, y f / d = 1 a 5.

Además, el catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención contiene preferentemente antimonato de hierro como fase cristalina.

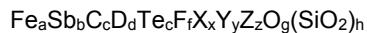
Además, el procedimiento para producir acrilonitrilo de la presente invención se caracteriza por producir acrilonitrilo haciendo reaccionar propileno, oxígeno molecular y amoniaco en presencia del catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención.

[Efectos de la invención]

Según el catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención, el acrilonitrilo puede sintetizarse con mayor rendimiento inhibiendo la formación de subproductos.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN

30 El catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención tiene una composición representada por la siguiente fórmula general:



En la fórmula, Fe representa hierro, Sb representa antimonio, Te representa telurio, el componente C representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobre, níquel y cobalto, el componente D representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en molibdeno, tungsteno y vanadio, el componente F representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en fósforo y boro, el componente X representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, niobio, tántalo, cromo, plata, aluminio, galio, indio, arsénico, bismuto, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario, el componente Y representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en magnesio, calcio, estroncio, bario, manganeso y cinc, el componente Z representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, O representa oxígeno y SiO_2 representa sílice.

Además, en la fórmula, a, b, c, d, e, f, x, y, z, g y h representan la relación atómica de cada elemento (silicio en el caso de sílice) en la que a = 10, b = 5 a 60 y preferentemente 10 a 55, c = 0,1 a 8,0 y preferentemente 0,3 a 7,0, d = 0,1 a 4,0 y preferentemente 0,3 a 3,0, e = 0,1 a 5,0 y preferentemente 0,3 a 4,5, f = 1,3 a 5,0 y preferentemente 1,4 a 4,0, x = 0 a 5 y preferentemente 0 a 4,5, y = 0 a 5 y preferentemente 0 a 4,5, z = 0 a 2 y preferentemente 0 a 1,8, h = 10 a 200 y preferentemente 20 a 180, y g es la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los elementos excluyendo silicio.

Si la relación atómica de cada elemento contenido en el catalizador está fuera de los intervalos anteriormente mencionados, los efectos de la presente invención no se demuestran adecuadamente debido a, por ejemplo, la disminución del rendimiento del acrilonitrilo, dificultando así lograr el objeto de la presente invención.

Además, en el catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención, se requiere que la relación de la relación atómica d del componente D con respecto a la relación atómica f del componente F sea de forma que f / d = 1 a 5. El límite inferior de f / d es preferentemente 1,1, mientras que el límite superior es preferentemente 4,8.

En el caso de que el valor de f / d esté por debajo del límite inferior o supere el límite superior, la formación de subproductos tales como ácido hidroclánico aumenta, produciéndose así una disminución en el rendimiento del acrilonitrilo.

Además, en la presente invención, la composición del catalizador para sintetizar acrilonitrilo se refiere a la composición en masa del catalizador y, siempre que sorprendentemente no se usen componentes altamente volátiles, la composición del catalizador (relación atómica) puede calcularse a partir de las cantidades cargadas de los materiales de partida de cada elemento que compone el catalizador.

Además, el catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención contiene preferentemente antimonato de hierro como fase cristalina. Aunque hay varios tipos de composiciones para el antimonato de hierro (véase el documento de patente 8), FeSbO₄ es el más común, y la presencia de una fase cristalina del mismo puede confirmarse por análisis de difracción de rayos X. Además de estar en forma de antimonato de hierro puro, el antimonato de hierro también puede estar en forma de una disolución sólida con diversos elementos.

Como resultado de contener antimonato de hierro como fase cristalina, la actividad del catalizador puede mejorarse y puede hacerse que propiedades físicas tales como la resistencia de partículas y la densidad aparente sean preferibles.

En el caso de uso del catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención en un lecho fluidizado, la forma del mismo es preferentemente esférica. Además, el diámetro externo del mismo está preferentemente dentro del intervalo de 1 µm a 200 µm y particularmente preferentemente dentro del intervalo de 5 µm a 150 µm.

Aunque no hay limitaciones particulares sobre el procedimiento para preparar el catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención, preferentemente consiste en preparar una suspensión acuosa que contiene materiales de partida de cada elemento que compone el catalizador, secar la suspensión acuosa resultante y calcinar el producto seco resultante.

Todos los elementos deseados para componer el catalizador pueden estar contenidos en la suspensión acuosa a las relaciones atómicas deseadas de los mismos, y pueden añadirse mediante un procedimiento tal como impregnación a la composición de catalizador después de secar o calcinar una parte de los elementos.

Además, en el caso de preparación de un catalizador que contiene antimonato de hierro como fase cristalina puede usarse un procedimiento descrito, por ejemplo, en el documento de patente 9 o el documento de patente 10.

Concretamente, se prepara una suspensión acuosa que contiene materiales de partida de antimonio, un componente de hierro trivalente e iones nitrato y el pH de la suspensión se ajusta a 7 o menos, seguido de tratamiento por calor a una temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 150 °C, secado de la suspensión resultante y calcinación. Este procedimiento permite preparar un catalizador que contiene antimonato de hierro como fase cristalina.

No hay limitaciones particulares a los materiales de partida de cada elemento, y pueden usarse óxidos de cada elemento, o nitratos, carbonato, sales de ácidos orgánicos, sales de amonio, hidróxidos o haluros que pueden convertirse fácilmente en óxidos por calcinación. Además, también pueden usarse en combinación una pluralidad de tipos de los mismos.

Por ejemplo, no hay limitaciones particulares al material de partida del componente de hierro ya que puede convertirse fácilmente en un óxido. Además, en el caso de la preparación de un catalizador que contiene antimonato de hierro como fase cristalina, el hierro está preferentemente presente como ión trivalente tanto en disolución como en una suspensión, incluyendo ejemplos preferibles de los mismos sales de ácidos inorgánicos tales como nitrato de hierro (III) o sulfato de hierro (III), sales de ácidos orgánicos tales como citrato de hierro, y disoluciones de hierro metálico tal como polvo de hierro electrolítico disuelto en ácido nítrico y similares.

No hay limitaciones particulares al componente de antimonio usado, y ejemplos del mismo que pueden usarse incluyen óxidos tales como trióxido de antimonio o pentóxido de antimonio, cloruro de antimonio y sulfato de antimonio.

No hay limitaciones particulares al componente de telurio usado, y ejemplos del mismo que pueden usarse incluyen dióxido de telurio, ácido telúrico, además de disoluciones en las que el telurio metálico se ha disuelto en ácido nítrico o peróxido de hidrógeno acuoso.

Tampoco hay limitaciones particulares a los materiales de partida de cada uno de los otros elementos, pudiendo usarse diversos tipos de compuestos que contienen cada elemento del mismo modo que se ha descrito anteriormente, y también puede usarse una pluralidad de tipos de los mismos en combinación.

Aunque no hay limitaciones particulares al material de partida de sílice, preferentemente se usa sílice coloidal. La sílice coloidal puede seleccionarse adecuadamente de productos comercialmente disponibles.

Aunque no hay limitaciones particulares sobre el tamaño de las partículas coloidales en la sílice coloidal, el diámetro medio de partícula es preferentemente 2 nm a 100 nm y más preferentemente 5 nm a 75 nm. El tamaño de las partículas coloidales de la sílice coloidal puede ser uniforme o pueden mezclarse partículas coloidales de varios tamaños diferentes. Además, también puede usarse una pluralidad de tipos de sílice coloidal que tienen diámetro medio de partícula diferente, pH y similares como una mezcla.

No hay limitaciones particulares al procedimiento para secar la suspensión acuosa, y puede usarse un procedimiento arbitrariamente seleccionado de procedimientos conocidos.

Aunque la presente invención puede aplicarse tanto a un catalizador de lecho fijo como a un catalizador de lecho fluidizado, se aplica particularmente preferentemente a un catalizador de lecho fluidizado.

En el caso de producir un catalizador de lecho fluidizado, partículas secas esféricas se obtienen preferentemente usando un secador por pulverización. Para el secador por pulverización puede usarse un tipo disco giratorio, tipo boquilla u otro tipo conocido de secador por pulverización. Durante el secado por pulverización, las condiciones del secado por pulverización se ajustan adecuadamente de forma que se obtenga un catalizador que tiene propiedades

físicas preferibles para su uso como catalizador de lecho fluidizado, tal como distribución del tamaño de partículas y resistencia de las partículas.

Una estructura de catalizador deseable se forma calcinando el producto seco resultante a una temperatura dentro del intervalo de 550 °C a 1000 °C, produciendo la aparición de la actividad del catalizador. Aunque no hay limitaciones particulares al tiempo de calcinación, ya que no se obtiene un catalizador satisfactorio si el tiempo de calcinación es demasiado corto, el tiempo de calcinación es preferentemente 0,5 horas o más, y más preferentemente 1 hora o más. Aunque no hay limitaciones particulares sobre el límite superior del tiempo de calcinación, ya que no se obtienen efectos más allá de un cierto nivel fijo del mismo aunque el tiempo de calcinación se prolongue más allá del tiempo de calcinación requerido, el tiempo de calcinación es normalmente 20 horas o menos. No hay limitaciones particulares al procedimiento de calcinación, y puede usarse un procedimiento usando un horno de calcinación de uso general. En el caso de producir un catalizador de lecho fluidizado, particularmente preferentemente se usan un horno de secado giratorio o calcinador de lecho fluidizado y similares.

Durante la calcinación, aunque el producto seco puede calcinarse inmediatamente a una temperatura dentro del intervalo de 550 °C a 1000 °C, hay casos en los que las propiedades físicas del catalizador y la actividad se mejoran llevando a cabo la calcinación por calcinación previa en una a dos etapas a una temperatura dentro del intervalo de 250 °C a 500 °C, seguido de calcinación a una temperatura dentro del intervalo de 550 °C a 1000 °C.

Cuando se sintetiza acrilonitrilo por amoxidación en fase vapor de propileno por oxígeno molecular (para simplificar se denomina en lo sucesivo oxígeno) y amoniaco usando el catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención, es preferible usar un reactor de lecho fluidizado.

La concentración de propileno en el gas del material de partida cuando se lleva a cabo la amoxidación en fase vapor puede variarse durante un amplio intervalo, es adecuadamente del 1 % al 20 % en volumen y particularmente preferentemente del 3 % al 15 % en volumen.

La relación molar de propileno con respecto a oxígeno en el gas del material de partida (propileno:oxígeno) es preferentemente 1:1,5 a 1:3. Aunque el aire se usa ventajosamente industrialmente para la fuente de oxígeno, también puede usarse aire enriquecido en oxígeno según sea necesario añadiendo oxígeno puro.

Además, la relación molar de propileno con respecto a amoniaco en el gas de reacción (propileno: amoniaco) es preferentemente 1:1 a 1:1,5.

El gas del material de partida puede diluirse con un gas inerte o vapor de agua y similares.

La reacción de amoxidación en vapor fase se lleva normalmente a cabo a una temperatura de reacción de 370 °C a 500 °C y una presión de reacción es de presión atmosférica a 500 kPa, el tiempo de contacto aparente entre el catalizador y el gas del material de partida es 1 a 20 segundos.

Además, en la presente invención, "tiempo de contacto aparente" se refiere al valor determinado según la fórmula indicada más adelante.

Tiempo de contacto aparente (s) = volumen de catalizador basado en la densidad aparente (ml) / cantidad de gas del material de partida convertida a las condiciones de reacción (ml / s)

[Ejemplos]

Aunque los efectos de la presente invención se indican usando los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, la presente invención no está limitada absolutamente nada por los siguientes ejemplos.

[Ejemplo 1]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó según el procedimiento descrito a continuación.

Primero, 63,5 g de polvo de cobre se disolvieron en 2400 g de 63 % en peso de ácido nítrico. A esta disolución se añadieron 2300 g de agua pura, seguido de calentamiento a 60 °C, añadiendo gradualmente 185,9 g de polvo de hierro electrolítico y 42,5 g de polvo de telurio y disolviendo. Despues de confirmarse la disolución, secuencialmente se añadieron 96,8 g de nitrato de níquel, 40,0 g de nitrato de cromo, 9,6 g de nitrato de manganeso y 1,2 g de nitrato de litio y se disolvieron (Líquido A).

Separado del procedimiento anterior, respectivamente se prepararon una disolución en la que 34,8 g de paratungstate de amonio se disolvieron en 800 g de agua pura (Líquido B) y una disolución en la que 29,4 g de paramolibdato de amonio se disolvieron en 100 g de agua pura (Líquido C).

A continuación, 5998,4 g de 20 % en peso de sílice coloidal, 1212,7 g de polvo de trióxido de antimonio, Líquido B y Líquido C se añadieron secuencialmente al Líquido A mientras que se agitaba para obtener una suspensión acuosa.

A esta suspensión acuosa se añadió gota a gota 15 % en peso de amoniaco acuoso para ajustar el pH a 2,0, seguido de tratamiento por calor de la suspensión acuosa resultante durante 3 horas en el punto de ebullición mientras que se sometía a refluo.

Tras completarse el tratamiento por calor, la suspensión acuosa se enfrió a 80 °C, seguido de la adición de 19,2 g de 85 % en peso de ácido fosfórico y 37,0 g de ácido bórico.

La suspensión acuosa resultante se secó por pulverización con un secador por pulverización a una temperatura del aire de secado en la entrada del secador de 330 °C y una temperatura en la salida del secador de 160 °C para obtener partículas secas esféricas. A continuación, las partículas secas resultantes se calcinaron durante 2 horas a 250 °C y luego durante 2 horas a 400 °C, seguido finalmente de llevar a cabo calcinación fluidizada durante 3 horas a 800 °C usando un cal cinador de lecho fluidizado para obtener un catalizador para sintetizar acrilonitrilo.

5 < Prueba de actividad >

Se llevó a cabo una reacción de síntesis de acrilonitrilo por amoxidación por contacto en vapor fase de propileno según el procedimiento descrito a continuación usando el catalizador resultante.

10 El catalizador se cargó en un reactor de lecho fluidizado que tenía un diámetro interno de 55 mm y altura de 2000 mm para la porción de flujo del catalizador de manera que el tiempo de contacto aparente entre el catalizador y el gas del material de partida fuera como se muestra en la Tabla 2. El tiempo de contacto en ese momento se determinó según la fórmula indicada a continuación.

Tiempo de contacto aparente (s) = volumen de catalizador basado en la densidad aparente (ml) / cantidad de gas del material de partida convertida a las condiciones de reacción (ml / s)

15 Se usó aire para la fuente de oxígeno, y un gas del material de partida compuesto por propileno, amoniaco y oxígeno a una relación molar de 1: 1,1: 2,3 se alimentó a la capa del catalizador a una velocidad lineal del gas de 17 cm / s. La presión de reacción se fijó a 200 kPa y la temperatura de reacción se fijó a 460 °C.

20 Se usó cromatografía para cuantificar el producto de reacción, y la velocidad de conversión del propileno y el rendimiento del acrilonitrilo se determinaron 4 horas después del inicio de la reacción. La velocidad de conversión del propileno y el rendimiento del acrilonitrilo en ese momento se determinaron según la fórmula indicada a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Velocidad de conversión del propileno (%) = (número de moles de propileno consumidos en la reacción / número de moles de propileno suministrados como gas del material de partida) x 100

25 Rendimiento del acrilonitrilo (%) = (número de moles de acrilonitrilo formados / número de moles de propileno suministrados como gas del material de partida) x 100

[Ejemplo 2]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó según el procedimiento descrito a continuación.

30 Primero, 58,4 g de polvo de cobre se disolvieron en 1800 g de 63 % en peso de ácido nítrico. A esta disolución se añadieron 1700 g de agua pura, seguido de calentamiento a 60 °C, añadiendo gradualmente 128,2 g de polvo de hierro electrolítico y 64,5 g de polvo de telurio y disolviendo. Después de confirmarse la disolución, secuencialmente se añadieron 133,6 g de nitrato de cobalto, 30,7 g de oxinitrato de circonio, 17,2 g de nitrato de aluminio y 34,2 g de nitrato de cinc y se disolvieron (Líquido D).

35 Separado del procedimiento anterior, respectivamente se prepararon una disolución en la que 16,1 g de metavanadato de amonio se disolvieron en 400 g de agua pura (Líquido E) y una disolución en la que 60,8 g de paramolibdato de amonio se disolvieron en 200 g de agua pura (Líquido F).

A continuación, 5517,9 g de 20 % en peso de sílice coloidal, 1338,7 g de polvo de trióxido de antimonio, Líquido E y Líquido F se añadieron secuencialmente al Líquido D mientras que se agitaba para obtener una suspensión acuosa.

40 A esta suspensión acuosa se añadió gota a gota 15 % en peso de amoniaco acuoso para ajustar el pH a 2,2, seguido de tratamiento por calor de la suspensión acuosa resultante durante 3 horas en el punto de ebullición mientras que se sometía a refl ujo.

Tras completarse el tratamiento por calor, la suspensión acuosa se enfrió a 80 °C, seguido de la adición de 5,3 g de 85 % en peso de ácido fosfórico y 34,1 g de ácido bórico.

45 La suspensión acuosa resultante se secó por pulverización con un secador por pulverización a una temperatura del aire de secado en la entrada del secador de 330 °C y una temperatura en la salida del secador de 160 °C para obtener partículas secas esféricas. A continuación, las partículas secas resultantes se calcinaron durante 2 horas a 250 °C y luego durante 2 horas a 400 °C, seguido finalmente de llevar a cabo calcinación fluidizada durante 3 horas a 820 °C usando un cal cinador de lecho fluidizado para obtener un catalizador para sintetizar acrilonitrilo.

50 La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 3]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó según el procedimiento descrito a continuación.

55 Primero, 1500 g de agua pura se añadieron a 1700 g de 63 % en peso de ácido nítrico, seguido de calentamiento a 60 °C, añadiendo gradualmente 136,4 g de polvo de hierro electrolítico y 37,4 g de polvo de telurio y disolviendo. Después de confirmarse la disolución, secuencialmente se añadieron 198,8 g de nitrato de níquel, 92,4 g de nitrato

de cobalto, 10,6 g de nitrato de lantano, 14,0 g de nitrato de manganeso y 2,5 g de nitrato de potasio y se disolvieron (Líquido G).

Separado del procedimiento anterior, respectivamente se prepararon una disolución en la que 38,3 g de paratungstate de amonio se disolvieron en 950 g de agua pura (Líquido H) y una disolución en la que 34,5 g de paramolibdato de amonio se disolvieron en 100 g de agua pura (Líquido I).

A continuación, 7335,8 g de 20 % en peso de sílice coloidal, 1067,9 g de polvo de trióxido de antimonio, Líquido H y Líquido I se añadieron secuencialmente al Líquido G mientras que se agitaba para obtener una suspensión acuosa.

A esta suspensión acuosa se añadió gota a gota 15 % en peso de amoniaco acuoso para ajustar el pH a 2,0, seguido de tratamiento por calor de la suspensión acuosa resultante durante 3 horas en el punto de ebullición mientras que se sometía a reflujo.

Tras completarse el tratamiento por calor, la suspensión acuosa se enfrió a 80 °C, seguido de la adición de 30,2 g de ácido bórico.

La suspensión acuosa resultante se secó por pulverización con un secador por pulverización a una temperatura del aire de secado en la entrada del secador de 330 °C y una temperatura en la salida del secador de 160 °C para obtener partículas secas esféricas. A continuación, las partículas secas resultantes se calcinaron durante 2 horas a 250 °C y luego durante 2 horas a 400 °C, seguido finalmente de llevar a cabo calcinación fluidizada durante 3 horas a 780 °C usando un calcinador de lecho fluidizado para obtener un catalizador para sintetizar acrilonitrilo.

La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 4]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó según el procedimiento descrito a continuación.

Primero, 25,2 g de polvo de cobre se disolvieron en 3100 g de 63 % en peso de ácido nítrico. A esta disolución se añadieron 2800 g de agua pura, seguido de calentamiento a 60 °C, añadiendo gradualmente 277,2 g de polvo de hierro electrolítico y 50,7 g de polvo de telurio y disolviendo. Despues de confirmarse la disolución, secuencialmente se añadieron 86,6 g de nitrato de níquel, 38,2 g de nitrato de magnesio, 28,5 g de nitrato de manganeso y 5,9 g de nitrato de rubidio y se disolvieron (Líquido J).

Separado del procedimiento anterior, respectivamente se prepararon una disolución en la que 38,9 g de paratungstate de amonio se disolvieron en 900 g de agua pura (Líquido K), una disolución en la que 35,1 g de paramolibdato de amonio se disolvieron en 100 g de agua pura (Líquido L) y una disolución en la que 5,8 g de metavanadato de amonio se disolvieron en 150 g de agua pura (Líquido M).

A continuación, 5962,9 g de 20 % en peso de sílice coloidal, 1085,0 g de polvo de trióxido de antimonio, Líquido K, Líquido L y Líquido M se añadieron secuencialmente al Líquido J mientras que se agitaba para obtener una suspensión acuosa.

A esta suspensión acuosa se añadió gota a gota 15 % en peso de amoniaco acuoso para ajustar el pH a 2,2, seguido de tratamiento por calor de la suspensión acuosa resultante durante 3 horas en el punto de ebullición mientras que se sometía a reflujo.

Tras completarse el tratamiento por calor, la suspensión acuosa se enfrió a 80 °C, seguido de la adición de 34,3 g de 85 % en peso de ácido fosfórico y 76,7 g de ácido bórico.

La suspensión acuosa resultante se secó por pulverización con un secador por pulverización a una temperatura del aire de secado en la entrada del secador de 330 °C y una temperatura en la salida del secador de 160 °C para obtener partículas secas esféricas. A continuación, las partículas secas resultantes se calcinaron durante 2 horas a 250 °C y luego durante 2 horas a 400 °C, seguido finalmente de llevar a cabo calcinación fluidizada durante 3 horas a 750 °C usando un calcinador de lecho fluidizado para obtener un catalizador para sintetizar acrilonitrilo.

La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 5]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó según el procedimiento descrito a continuación.

Primero, 59,6 g de polvo de cobre se disolvieron en 2400 g de 63 % en peso de ácido nítrico. A esta disolución se añadieron 2200 g de agua pura, seguido de calentamiento a 60 °C, añadiendo gradualmente 200,0 g de polvo de hierro electrolítico y 36,6 g de polvo de telurio y disolviendo (Líquido N).

Separado del procedimiento anterior, respectivamente se prepararon una disolución en la que 25,3 g de paramolibdato de amonio se disolvieron en 100 g de agua pura (Líquido O), una disolución en la que 46,8 g de paratungstate de amonio se disolvieron en 1200 g de agua pura (Líquido P) y una disolución en la que 41,1 g de ácido telúrico se disolvieron en 300 g de agua pura (Líquido Q).

A continuación, 5379,1 g de 20 % en peso de sílice coloidal, 1305,0 g de polvo de trióxido de antimonio, Líquido O y Líquido P se añadieron secuencialmente al Líquido N mientras que se agitaba para obtener una suspensión acuosa.

5 A esta suspensión acuosa se añadió gota a gota 15 % en peso de amoniaco acuoso para ajustar el pH a 2,2, seguido de tratamiento por calor de la suspensión acuosa resultante durante 3 horas en el punto de ebullición mientras que se sometía a reflujo.

Tras completarse el tratamiento por calor, la suspensión acuosa se enfrió a 80 °C, seguido de la adición secuencial de 83,3 g de nitrato de níquel, 8,3 g de 85 % en peso de ácido fosfórico, 48,7 g de ácido bórico y Líquido Q.

10 La suspensión acuosa resultante se secó por pulverización con un secador por pulverización a una temperatura del aire de secado en la entrada del secador de 330 °C y una temperatura en la salida del secador de 160 °C para obtener partículas secas esféricas. A continuación, las partículas secas resultantes se calcinaron durante 2 horas a 250 °C y luego durante 2 horas a 400 °C, seguido finalmente de llevar a cabo calcinación fluidizada durante 3 horas a 800 °C usando un calentador de lecho fluidizado para obtener un catalizador para sintetizar acrilonitrilo.

15 La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 6]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó según el procedimiento descrito a continuación.

20 Primero, 72,6 g de polvo de cobre se disolvieron en 2400 g de 63 % en peso de ácido nítrico. A esta disolución se añadieron 2200 g de agua pura, seguido de calentamiento a 60 °C, añadiendo gradualmente 182,3 g de polvo de hierro electrolítico y 41,6 g de polvo de telurio y disolviendo. Despues de confirmarse la disolución, secuencialmente se añadieron 47,5 g de nitrato de níquel, 47,5 g de nitrato de cobalto y 15,8 g de nitrato de bismuto y se disolvieron (Líquido R).

25 Separado del procedimiento anterior, 28,8 g de paramolibdato de amonio y 25,0 g de polvo de telurio se suspendieron en 200 g de agua pura y se calentaron a 80 °C, seguido de la adición gota a gota en 80 g de 35 % en peso de peróxido de hidrógeno acuoso y disolución (Líquido S).

A continuación, 5881,7 g de 20 % en peso de sílice coloidal y 1189,1 g de polvo de trióxido de antimonio se añadieron secuencialmente al Líquido R mientras que se agitaba para obtener una suspensión acuosa.

30 A esta suspensión acuosa se añadió gota a gota 15 % en peso de amoniaco acuoso para ajustar el pH a 2,1, seguido de tratamiento por calor de la suspensión acuosa resultante durante 3 horas en el punto de ebullición mientras que se sometía a reflujo.

Tras completarse el tratamiento por calor, la suspensión acuosa se enfrió a 80 °C, seguido de la adición secuencial de 18,8 g de 85 % en peso de ácido fosfórico, 24,2 g de ácido bórico, 105,9 g de 50 % en peso de disolución acuosa de metatungstato de amonio y Líquido S.

35 La suspensión acuosa resultante se secó por pulverización con un secador por pulverización a una temperatura del aire de secado en la entrada del secador de 330 °C y una temperatura en la salida del secador de 160 °C para obtener partículas secas esféricas. A continuación, las partículas secas resultantes se calcinaron durante 2 horas a 250 °C y luego durante 2 horas a 400 °C, seguido finalmente de llevar a cabo calcinación fluidizada durante 3 horas a 790 °C usando un calentador de lecho fluidizado para obtener un catalizador para sintetizar acrilonitrilo.

40 La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo comparativo 1]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se añadió ácido bórico.

45 La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo comparativo 2]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se ajustó la cantidad de material de partida de cada elemento añadido.

50 La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo comparativo 3]

Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3, con la excepción de que no se añadió ácido bórico.

La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplos comparativos 4 y 5]

5 Los catalizadores que tienen la composición mostrada en la Tabla 1 se prepararon usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 5, con la excepción de que se ajustó la cantidad de material de partida de cada elemento añadido.

La prueba de actividad se llevó a cabo en los catalizadores resultantes del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo comparativo 6]

10 Un catalizador que tiene la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 6, con la excepción de que no se añadió polvo de telurio.

La prueba de actividad se llevó a cabo en el catalizador resultante del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 1]

Composición del catalizador (relación atómica)											
	Fe	Sb	C	D	T	F	X	Y	Z	Si	f/d
Ejemplos	1	10	25	Cu 3,0	Ni 1,0	Mo 0,5	W 0,4	1,0	P 0,5	B 1,8	Cr 0,3
	2	10	40	Cu 4,0	Co 2,0	Mo 1,5	V 0,6	2,2	P 0,2	B 2,4	Zr 0,5
	3	10	30	Ni 2,8	Co 1,3	Mo 0,8	W 0,6	1,2	B 2,0	La 0,1	Al 0,2
	4	10	15	Cu 0,8	Ni 0,6	Mo 0,4	W 0,3	0,8	P 0,6	B 2,5	Mn 0,1
	5	10	25	Cu 2,5	Ni 0,8	Mo 0,4	W 0,5	1,3	P 0,2	B 2,2	Rb 0,08
	6	10	25	Cu 3,5	Ni 0,5	Co 0,5	Mo 0,5	1,6	P 0,5	B 1,2	Mn 0,2
Ejemplos comparativos	1	10	25	Cu 3,0	Ni 1,0	Mo 0,5	W 0,4	1,0	P 0,5	Cr 0,3	Mn 0,1
	2	10	25	Cu 3,0	Ni 1,0	Mo 2,6	W 0,4	1,0	P 0,5	B 1,8	Cr 0,3
	3	10	30	Ni 2,8	Co 1,3	Mo 0,8	W 0,6	1,2		La 0,1	Mn 0,2
	4	10	25	Cu 2,5	Ni 0,8	Mo 0,1	W 0,2	1,3	P 0,2	B 2,2	K 0,1
	5	10	25	Cu 2,5	Ni 0,8	Mo 0,2	W 0,3	1,3	P 0,4	B 4,4	Li 0,05
	6	10	25	Cu 3,5	Ni 0,5	Co 0,5	Mo 0,5	W 0,7	P 0,5	B 1,2	Bi 0,1

[Tabla 2]

	Temp de calcinación (°C)	Prueba de actividad			
		Tiempo de contacto aparente (s)	Velocidad conversión propileno (%)	de del	Rendimiento del acrilonitrilo (%)
Ejemplos	1 800	2,5	98,4		82,1
	2 820	3,2	98,2		81,6
	3 780	3,5	98,8		81,2
	4 750	2,8	98,0		80,9
	5 800	2,6	98,4		82,1
	6 790	2: 5	98,8		82,0
Ejemplos comparativos	1 800	2,5	98,6		81,0
	2 800	2,5	99,2		80,4
	3 780	3,5	98,9		79,6
	4 800	2,6	97,9		80,8
	5 800	2,6	96,8		79,3
	6 790	2,5	99,4		77,6

Como es evidente de la Tabla 2, en el caso de uso de los catalizadores para sintetizar acrilonitrilo obtenidos en los ejemplos, el acrilonitrilo pudo sintetizarse con un alto rendimiento del 80 % o más en todos los casos.

Por otra parte, en el caso de uso de los catalizadores para sintetizar acrilonitrilo obtenidos en los ejemplos comparativos, los rendimientos del acrilonitrilo fueron inferiores en comparación con los ejemplos.

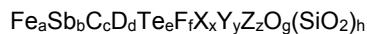
APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Según el catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención, puede lograrse un alto rendimiento del acrilonitrilo cuando se sintetiza acrilonitrilo por amoxidación en fase vapor de propileno.

Concretamente, el uso del catalizador para sintetizar acrilonitrilo de la presente invención permite producir ventajosamente industrialmente acrilonitrilo, permitiéndose así que el catalizador produzca el acrilonitrilo de la presente invención que tiene considerable valor industrial.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para sintetizar acrilonitrilo que tiene la composición representada por la siguiente fórmula general:



- 5 (en la que Fe representa hierro, Sb representa antimonio, Te representa telurio, el componente C representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobre, níquel y cobalto, el componente D representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en molibdeno, tungsteno y vanadio, el componente F representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en fósforo y boro, el componente X representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, niobio, tántalo, cromo, plata, aluminio, galio, indio, arseníco, bismuto, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario, el componente Y representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en magnesio, calcio, estroncio, bario, manganeso y cinc, el componente Z representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, O representa oxígeno, SiO_2 representa sílice, a, b, c, d, e, f, x, y, z, g y h representan la relación atómica de cada elemento (silicio en el caso de sílice) en la que a = 10, b = 5 a 60, c = 0,1 a 8,0, d = 0,1 a 4,0, e = 0,1 a 5,0, f = 1,3 a 5,0, x = 0 a 5, y = 0 a 5, z = 0 a 2, h = 10 a 200 y g es la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los elementos excluyendo silicio, y f / d = 1 a 5).
- 10 2. El catalizador para sintetizar acrilonitrilo según la reivindicación 1, en el que está contenido antimonato de hierro como fase cristalina.
- 15 3. Un procedimiento para producir acrilonitrilo que comprende: producir acrilonitrilo haciendo reaccionar propileno, oxígeno molecular y amoniaco en presencia del catalizador para sintetizar acrilonitrilo según la reivindicación 1 ó 2.