

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 949**

51 Int. Cl.:

B01J 23/88 (2006.01)

B01J 27/057 (2006.01)

B01J 27/192 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

C07C 255/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2002 E 02779893 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 1452231**

54 Título: **Catalizador para amoxidación y preparación y uso del mismo para la amoxidación de compuestos orgánicos**

30 Prioridad:

11.10.2001 JP 2001314054

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.03.2013

73 Titular/es:

**DIA-NITRIX CO., LTD. (100.0%)
12-5, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-0031, JP**

72 Inventor/es:

**MIYAKI, KENICHI;
YANAGITA, MOTOO y
MORI, KUNIO**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 397 949 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 amoxidación y preparación y uso del mismo para la amoxidación de compuestos orgánicos.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un catalizador complejo basado en óxido, su preparación y su uso para la amoxidación de compuestos orgánicos.

Técnica anterior

Hasta la fecha se han dado a conocer varios catalizadores como catalizadores para la amoxidación de compuestos orgánicos.

10 Como catalizadores para la síntesis de acrilonitrilo mediante amoxidación de propileno, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa, segunda publicación n.º Sho 38-17967, da a conocer un catalizador de óxido que contiene molibdeno, bismuto e hierro, mientras que la solicitud de patente japonesa, segunda publicación n.º Sho 38-19111, da a conocer un catalizador de óxido que contiene hierro y antimonio.

Estos catalizadores se han mejorado continua e intensivamente y se han propuesto diversos catalizadores que contienen elementos de las tierras raras como un componente esencial.

15 Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Sho 51-40391, la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Sho 59-204163, la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Hei 7-47272, la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Hei 7-51570, la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Hei 11-169715, la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º 2000-5603 y la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º 2001-114740 dan a conocer catalizadores que contienen molibdeno, bismuto, hierro y elementos de las tierras raras tales como lantano, cerio, praseodimio y neodimio.

Los métodos para preparar estos catalizadores se han estudiado para mejorar adicionalmente el rendimiento del producto objetivo.

25 Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Hei 6-9530, da a conocer un método de calentamiento de una suspensión espesa que contiene molibdeno, bismuto, níquel y cobalto a 90°C durante 3 horas, la patente japonesa n.º 2520282 da a conocer un método de ajuste del pH de una suspensión espesa que contiene componentes catalizadores a 5 o menos, y la patente japonesa n.º 2640356 da a conocer un método de ajuste del pH de una suspensión espesa que contiene molibdeno e hierro a 5 o menos y tratamiento térmico de la suspensión espesa a una temperatura dentro de un intervalo de desde 50 hasta 120°C.

30 Según estos métodos para preparar un catalizador, se ejerce algún efecto con respecto a una mejora en el rendimiento del producto diana y un mantenimiento de resultados de la reacción durante mucho tiempo; sin embargo, el efecto no es industrialmente satisfactorio. Por tanto, se ha deseado fuertemente desarrollar un catalizador que alcance un alto rendimiento del producto diana y pueda mantener un alto rendimiento durante mucho tiempo.

35 La presente invención se ha realizado para resolver los problemas descritos anteriormente, y un objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar un catalizador que es útil para la síntesis de nitrilos mediante amoxidación de compuestos orgánicos, especialmente síntesis de acrilonitrilo mediante amoxidación de propileno.

40 El documento US-A-4 148 757 da a conocer un catalizador complejo de óxido de molibdato o tungstato para la amoxidación de olefina, y el método de producción del mismo. La fase catalítica clave de dicho catalizador comprende un molibdato y/o tungstato de Bi, Te, Sb, Sn, Cu o mezclas de los mismos y se realiza antes de combinar con los otros elementos en dicho catalizador. El catalizador se ajusta a la fórmula general $[M_m N_n O_x]_q [A_a C_b D_c E_d F_e N_j O_y]_p$, en la que M = Bi, Te, Sb, Sn y/o Cu; N = Mo y/o W; y D = Fe, Cr, Ce y/o V; en la que m = 0,01-10, n = 0,1-30, a = 0-4, b = 0-20, c = 0,01-20, d = 0-4, e = 0-8 y f = 8-16.

45 El documento EP-A-1 223 162 da a conocer un catalizador de lecho fluidizado que tiene una composición de $Mo_{10}Bi_aFe_bSb_cNi_dCr_eFrGfHhKkMmX_xY_yO_i(SiO_2)$, en la que F es Y, La, Pr, Nd, Sm, Al y Ga (f = 0,1-1,5). En los ejemplos de realización de esta solicitud, se añade una disolución que tiene disueltos bismuto, potasio y cerio en la misma a una disolución de molibdeno y se mezclan juntas. En el ejemplo 1 el cambio del rendimiento con el tiempo es del 81,7% después de 50 horas, el 81,8% después de 500 horas y el 81,7% después de 1.000 horas. Los ejemplos se llevaron a cabo con adición de materiales que contenían molibdeno. El catalizador se produce según el método de la patente japonesa n.º 2640356. En este documento, se describe que "se prepara una suspensión espesa que contiene Mo y Fe, y se añaden los otros componentes en una etapa deseada después de la preparación de la suspensión espesa".

El documento EP 0 383 598 A1 da a conocer un procedimiento para producir un catalizador de lecho fluidizado de óxido de metal que contiene molibdeno, que comprende, como componentes esenciales, (i) al menos un elemento

seleccionado del grupo que consiste en hierro, bismuto y telurio, (ii) molibdeno y (iii) sílice, que comprende (a) ajustar una suspensión espesa acuosa que contiene un material de partida que proporciona el elemento (i), un compuesto de molibdeno, un sol de sílice, y un agente quelante que puede inhibir la gelación de una suspensión espesa a un pH de al menos 6, o (b) ajustar una suspensión espesa acuosa que contiene un material de partida que proporciona el elemento (i), un compuesto de molibdeno y un agente quelante que puede inhibir la gelación a un pH de al menos 6 y mezclar la suspensión espesa con un sol de sílice, después secar por pulverización la suspensión espesa acuosa con pH ajustado de este modo, y calcinar las partículas resultantes.

El ejemplo 21 da a conocer un catalizador que tiene la composición Mo 10, Bi 1,5, Fe 1,5, Ni 6,0, Sb 15 y Ce 1,0. En la preparación, se usó nitrato de cerio como material de partida para el componente de cerio y se añadió en forma de disolución acuosa tras la adición de paramolibdato de amonio, pero no como último componente.

El documento JP 2001 187771 A proporciona un método para obtener un alto rendimiento en la producción de acrilonitrilo mediante amoxidación de propileno. Cuando se produce el acrilonitrilo mediante la amoxidación del propileno, la reacción se lleva a cabo usando un catalizador de lecho fluidizado que consiste esencialmente en molibdeno, bismuto, hierro, níquel, cromo, potasio, un componente F y sílice, y regulado de modo que el número Mo/Me obtenido dividiendo el producto de la valencia y la razón atómica del molibdeno como ácido molíbdico, entre el total de los productos de las valencias y las razones atómicas de los elementos de bismuto, hierro, níquel, cromo, potasio, componente F, G e Y sea de 0,8-1, mientras se añade apropiadamente un material que contiene molibdeno.

Descripción de la invención

Los presentes inventores han investigado intensamente para resolver los problemas descritos anteriormente y han encontrado que, cuando se mezclan alimentaciones respectivas en un orden específico en la preparación de un catalizador complejo basado en óxido usado para la amoxidación de compuestos orgánicos, el rendimiento del producto objetivo puede mantenerse a un alto nivel durante mucho tiempo. Por tanto, se ha completado la presente invención.

El método para preparar un catalizador de amoxidación de la presente invención se refiere a un método para preparar un catalizador de amoxidación que comprende molibdeno (componente (1)), bismuto (componente (2)), al menos un elemento (X) seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre (componente (3)), y al menos un elemento (E) seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio (componente (4)), que puede usarse para la amoxidación de un compuesto orgánico, en el que el catalizador tiene la fórmula (I) facilitada a continuación, comprendiendo dicho método: una etapa de preparación de primera disolución de preparar una primera disolución que contiene al menos una parte de las alimentaciones del componente (1), al menos una parte de las alimentaciones del componente (2) y al menos una parte de las alimentaciones del componente (3), y no contiene alimentaciones del componente (4), y una etapa de preparación de segunda disolución de preparar una segunda disolución añadiendo al menos las alimentaciones del componente (4) a la primera disolución.

Preferiblemente, el método para preparar un catalizador de amoxidación de la presente invención comprende además una etapa de tratamiento térmico de calentar la segunda disolución hasta una temperatura dentro de un intervalo de desde 50 hasta 120°C durante 10 minutos o más.

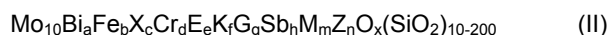
El pH de la segunda disolución se ajusta preferiblemente dentro de un intervalo de desde 1 hasta 6 antes de llevar a cabo una etapa de tratamiento térmico.

El catalizador de amoxidación tiene una composición representada por la siguiente fórmula empírica (I):



en la que Mo, Bi, Fe, Cr, K, Sb y Si representan cada uno molibdeno, bismuto, hierro, cromo, potasio, antimonio y silicio, X representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre; E representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio; G representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en calcio, estroncio, bario, cadmio, titanio, zirconio, vanadio, niobio, tántalo, tungsteno, samario, aluminio y galio; M representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en plata, boro, fósforo y telurio; Z representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, rubidio y cesio; O representa oxígeno; los subíndices a, b, c, d, e, f, g, h, m, n, x e y representan cada uno una razón atómica; cuando Mo = 10, a = de 0,1 a 2,5, b = de 0,1 a 10, c = de 2 a 12, d = de 0,1 a 2,5, e = de 0,1 a 2,5, f = de 0,01 a 2, g = de 0 a 5, h = de 0 a 20, m = de 0 a 3 y n = de 0 a 1; x representa el número de átomos de oxígeno en un óxido de metal producido uniendo los componentes respectivos anteriores; e y = de 0 a 200.

Preferiblemente, el catalizador de amoxidación es un catalizador para reacción de lecho fluidizado y su composición se representa mediante la siguiente fórmula (II):



El compuesto orgánico es preferiblemente propileno.

Mejor modo de realizar la invención

Se describirá con más detalle la presente invención.

- El catalizador de amoxidación que puede obtenerse mediante el método de la presente invención es un catalizador complejo basado en óxido que contiene molibdeno (componente (1)), bismuto (componente (2)), al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre (componente (3)), y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio (componente (4)), y se usa preferiblemente para la amoxidación de compuestos orgánicos tales como olefina, alcohol, éter, compuesto aromático y compuesto aromático heterocíclico. El catalizador de amoxidación de la presente invención puede contener elementos distintos de los componentes (1) a (4).
- Los ejemplos específicos del compuesto orgánico incluyen propileno, isobuteno, metanol, etanol, terc-butanol, metil terc-butil éter, tolueno, xileno, picolina y quinaldina. El catalizador de amoxidación obtenido mediante el método de la presente invención es particularmente adecuado para su uso en caso de sintetizar acrilonitrilo mediante amoxidación de propileno, y permite la preparación de acrilonitrilo con un alto rendimiento y puede mantener el alto rendimiento durante mucho tiempo.
- En el método para preparar un catalizador de amoxidación de la presente invención, en primer lugar se lleva a cabo una etapa de preparación de primera disolución de preparar una primera disolución que contiene al menos una parte de las alimentaciones de molibdeno (componente (1)), al menos una parte de las alimentaciones de bismuto (componente (2)) y al menos una parte de las alimentaciones de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre (componente (3)), y no contiene alimentaciones de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio (componente (4)).
- Las alimentaciones del componente (1) no están específicamente limitadas y, por ejemplo, pueden usarse óxidos de molibdeno tales como trióxido de molibdeno; ácidos molíbdicos tales como ácido molíbdico, paramolibdato de amonio y metamolibdato de amonio; sales de amonio de estos ácidos molíbdicos; heteropoliácidos que contienen molibdeno, tales como ácido fosfomolíbdico y ácido silicomolíbdico; y sales de estos heteropoliácidos.
- Estas alimentaciones del componente (1) pueden usarse en forma de un sólido, o usarse después de disolverse o dispersarse en un disolvente tal como agua.
- Las alimentaciones del componente (2) no están específicamente limitadas, siempre y cuando sean bismuto metálico o compuestos del mismo y, por ejemplo, pueden usarse sales de bismuto tales como nitrato de bismuto, carbonato de bismuto, sulfato de bismuto y acetato de bismuto; y trióxido de bismuto.
- Estas alimentaciones del componente (2) pueden usarse en forma de un sólido, o una disolución en la que el sólido se disuelve previamente en agua o una disolución acuosa de ácido nítrico, o una suspensión espesa de un compuesto de bismuto, que contiene un sólido depositado a partir de la disolución.
- En cuanto al componente (3), es decir, alimentaciones de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre, por ejemplo, pueden usarse óxidos de los mismos; nitratos, carbonatos, sales de ácidos orgánicos e hidróxidos que pueden convertirse en óxidos mediante calcinación; y mezclas de los mismos.
- En la etapa de preparación de primera disolución, puede añadirse al menos una parte de las alimentaciones de los componentes (1) a (3) sin añadir alimentaciones del componente (4), y no es necesario mezclar la cantidad total de los componentes (1) a (3). En ese caso, las alimentaciones restantes de los componentes (1) a (3) pueden añadirse apropiadamente en cualquier fase que siga a la etapa de preparación de primera disolución.
- En la etapa de preparación de primera disolución, se prepara una primera disolución usando un disolvente tal como agua. Como disolvente, pueden usarse opcionalmente disoluciones ácidas tales como disolución acuosa de ácido nítrico, y disoluciones alcalinas tales como agua amoniacal, además de agua. Estos disolventes pueden usarse después de calentar.
- Siempre que se prepare una primera disolución, que no contiene alimentación del componente (4) y contiene al menos una parte de las alimentaciones de los componentes (1) a (3), el método de mezclado de los componentes (1) a (3) y el orden de mezclarlos no están específicamente limitados.
- Por ejemplo, puede prepararse una primera disolución disolviendo o dispersando las alimentaciones respectivas de los componentes (1), (2) y (3) en un disolvente tal como agua y mezclando las disoluciones o suspensiones espesas respectivas, o puede prepararse una primera disolución añadiendo un disolvente a las mezclas de las alimentaciones respectivas de los componentes (1), (2) y (3) en forma de un sólido.
- Cuando el catalizador de amoxidación preparado en el presente documento contiene elementos distintos de los componentes (1) a (4) (denominados a continuación en el presente documento componente (5)), la totalidad o una parte de las alimentaciones pueden mezclarse en la etapa de preparación de primera disolución.

Como alimentaciones del componente (5), por ejemplo, pueden usarse óxidos de los mismos; nitratos, carbonatos, sales de ácidos orgánicos e hidróxidos que pueden convertirse en óxidos mediante calcinación; y mezclas de los mismos.

5 La primera disolución puede ser en forma de una disolución en la que se disuelven los componentes respectivos, o una suspensión espesa en la que al menos una parte de los componentes respectivos no está disuelta.

Entonces, una etapa de preparación de segunda disolución de preparar una segunda disolución añadiendo al menos un componente (4), es decir, alimentación de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio a la primera disolución obtenida en la etapa de preparación de primera disolución.

10 En la etapa de preparación de segunda disolución, siempre que se añada al menos la alimentación del componente (4) a la primera disolución, pueden añadirse opcionalmente alimentaciones del componente (5), o pueden añadirse el resto de las alimentaciones de los componentes (1) a (3). Cuando se añade el componente (4), puede añadirse alimentación sólida del mismo a la primera disolución o puede añadirse a la primera disolución después de disolverse o dispersarse previamente en un disolvente.

15 La forma de la segunda disolución varía dependiendo de la composición del catalizador de amoxidación objetivo y el tipo de compuesto usado como alimentaciones, y la segunda disolución puede ser en forma de una disolución en la que los componentes respectivos están disueltos, o una suspensión espesa en la que al menos una parte de los componentes respectivos no está disuelta.

20 Tal como se describió anteriormente, llevando a cabo la etapa de preparación de segunda disolución de añadir al menos alimentaciones del componente (4) después de la etapa de preparación de primera disolución, puede prepararse un catalizador de amoxidación que puede mantener un alto rendimiento del producto objetivo durante mucho tiempo.

25 La razón por la que se ejerce un efecto de este tipo aún no está clara, pero se cree que es como sigue. Es decir, se promueve la formación de una estructura de catalizador o una estructura de precursor del catalizador adecuada para la amoxidación preparando una primera disolución que contiene al menos una parte de las alimentaciones del componente (1), al menos una parte de las alimentaciones del componente (2) y al menos una parte de las alimentaciones del componente (3) y no contiene alimentaciones del componente (4), y añadiendo al menos alimentaciones del componente (4).

30 Entonces, se ajusta opcionalmente el pH de la segunda disolución así obtenida dentro de un intervalo de desde 1 hasta 6.

35 En el presente documento, el pH de la segunda disolución puede no estar dentro de un intervalo de desde 1 hasta 6. Sin embargo, cuando el pH está dentro de un intervalo de desde 1 hasta 6, la etapa de tratamiento térmico descrita a continuación en el presente documento puede llevarse a cabo de modo eficaz y el catalizador de amoxidación finalmente obtenido permite la preparación del producto objetivo con un alto rendimiento. Cuando el pH es menor que 1 o mayor que 6, a veces se reduce el rendimiento del producto diana.

El límite inferior del pH de la segunda disolución es preferiblemente de 1,5 y el límite superior es preferiblemente de 5,5. Puede aumentarse el pH añadiendo una disolución acuosa alcalina tal como disolución acuosa de amoníaco, y puede reducirse el pH añadiendo una disolución acuosa ácida, tal como una disolución acuosa de ácido nítrico.

40 Tal como se da a conocer en la patente japonesa n.º 2747920, pueden añadirse agentes quelantes tales como ácido etilendiaminatetraacético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido tartárico y ácido glucónico a la primera o segunda disolución para suprimir la gelación de la segunda disolución. La adición de estos agentes quelantes es eficaz cuando es probable que se produzca gelación debido al alto pH. Incluso cuando el pH se ajusta a un valor comparativamente bajo que oscila entre 1 y 3, la adición de una pequeña cantidad del agente quelante ejerce a veces el efecto de mejorar el rendimiento y la actividad del producto objetivo.

45 Entonces se lleva a cabo preferiblemente una etapa de tratamiento térmico de calentar una segunda disolución cuyo pH está opcionalmente ajustado. Llevando a cabo la etapa de tratamiento térmico, la estructura del catalizador o la estructura del precursor de catalizador se vuelve más estable, y por tanto puede prepararse un catalizador de amoxidación de alta eficacia con buena reproducibilidad de manera estable.

50 Puede llevarse a cabo la etapa de tratamiento térmico bajo presión o a presión atmosférica. La temperatura de tratamiento no está específicamente limitada y es preferiblemente de 50°C o superior, y más preferiblemente de 80°C o superior. Cuando la temperatura de tratamiento es inferior a 50°C, a veces no se ejerce el efecto de la etapa de tratamiento térmico. El límite superior de la temperatura de tratamiento no está específicamente limitado, y es habitualmente de 120°C o inferior cuando se lleva a cabo el tratamiento por calentamiento bajo presión atmosférica. Dado que el tiempo de tratamiento ejerce un efecto insuficiente cuando el tiempo de tratamiento es demasiado corto, éste es preferiblemente de 10 minutos o más, y más preferiblemente de 30 minutos o más. El límite superior del tiempo de tratamiento no está específicamente limitado y es habitualmente menor que 10 horas porque se ejerce

simplemente el mismo efecto aunque el tratamiento se lleve a cabo durante un tiempo mucho más largo que el requerido.

Después de llevarse a cabo la etapa de tratamiento térmico, pueden añadirse alimentaciones del componente (5), o puede añadirse el resto de las alimentaciones de los componentes (1) a (3) que no se añadieron en las fases previas.

Puede obtenerse un catalizador de amoxidación secando y calcinando la segunda disolución.

El método de secado no está específicamente limitado y puede usarse un método conocido. Cuando se usa el catalizador en el caso de preparar acrilonitrilo mediante amoxidación de propileno, es preferible preparar partículas de catalizador generalmente esféricas, que pueden usarse en un lecho fluidizado, secando el catalizador usando un método de secado por pulverización.

En el método de secado por pulverización, pueden usarse aparatos de secado por pulverización comunes tales como aparatos de secado por pulverización del tipo disco rotativo y aparatos de secado por pulverización tipo boquilla. Las condiciones de secado por pulverización se fijan preferiblemente de modo que los catalizadores resultantes tienen un tamaño de partícula dentro del intervalo descrito a continuación en el presente documento y pueden usarse en un lecho fluidizado siempre que el catalizador de amoxidación finalmente obtenido pueda usarse en un reactor de lecho fluidizado.

Entonces, se calcinan las partículas secadas obtenidas mediante secado. El método de calcinación incluye preferiblemente un procedimiento de calcinación a baja temperatura de calcar a una temperatura dentro de un intervalo de desde 200 hasta 500°C durante de 0,1 a 20 horas y el siguiente procedimiento de calcinación a alta temperatura de calcar a una temperatura dentro de un intervalo de desde 500 hasta 700°C durante de 0,1 a 20 horas. Cuando la calcinación se lleva a cabo en dos fases, es decir, calcinando a baja temperatura y calcinando a alta temperatura, a veces se mejoran los rendimientos del catalizador de amoxidación resultante. Siempre que la calcinación se lleve a cabo en dos intervalos de temperatura, es decir, un intervalo de baja temperatura y un intervalo de alta temperatura, la calcinación puede llevarse a cabo múltiples veces a diferentes temperaturas dentro de los intervalos de temperatura respectivos.

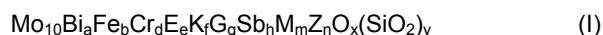
La calcinación a baja temperatura y la calcinación a alta temperatura se llevan a cabo preferiblemente en una atmósfera de gas que contiene oxígeno y puede llevarse a cabo en el aire y en una atmósfera mixta de gas oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y vapor.

En la calcinación, pueden usarse un calcinador tipo caja, un calcinador de túnel, un calcinador rotativo y un calcinador de lecho fluidizado. Cuando se usa el catalizador de amoxidación en un lecho fluidizado, preferiblemente se usa un calcinador de lecho fluidizado en la calcinación final.

El tamaño de partícula del catalizador así preparado se controla preferiblemente dentro de un intervalo de desde 5 hasta 200 μm . El límite inferior del tamaño de partícula es más preferiblemente de 10 μm y el límite superior es más preferiblemente de 150 μm . El catalizador que tiene un tamaño de partícula dentro del intervalo anterior es adecuado para su uso en un reactor de lecho fluidizado debido a su excelente fluidez.

Se controla el tamaño de partícula controlando las condiciones del secado descrito anteriormente. Tal como se usa en el presente documento, el tamaño de partícula no se refiere a un tamaño de partícula medio de todas las partículas, sino al tamaño de partícula de cada partícula.

El catalizador de amoxidación preparado mediante el método descrito anteriormente es un catalizador complejo basado en óxido que comprende molibdeno (componente (1)), bismuto (componente (2)), al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre (componente (3)), y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio (componente (4)), y tiene una composición representada por la siguiente fórmula (I):



en la que Mo, Bi, Fe, Cr, K, Sb y Si representan cada uno molibdeno, bismuto, hierro, cromo, potasio, antimonio y silicio.

X representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre, y níquel y/o cobalto están contenidos preferiblemente como X.

E representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio, y lantano y/o cerio están contenidos preferiblemente como E.

G representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en calcio, estroncio, bario, cadmio, titanio, zirconio, vanadio, niobio, tántalo, tungsteno, samario, aluminio y galio.

M representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en plata, boro, fósforo y telurio.

Z representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, rubidio y cesio, y O representa oxígeno.

Los subíndices a, b, c, d, e, f, g, h, m, n, x e y representan cada uno una razón atómica. Cuando Mo = 10, el límite inferior de a es preferiblemente 0,1, más preferiblemente 0,2, y el límite superior es preferiblemente 2,5, más preferiblemente 2.

El límite inferior de b es preferiblemente 0,1, más preferiblemente 0,3, y el límite superior es preferiblemente 10, más preferiblemente 8.

El límite inferior de c es preferiblemente 2, más preferiblemente 3, y el límite superior es preferiblemente 12, más preferiblemente 10.

El límite inferior de d es preferiblemente 0,1, más preferiblemente 0,2, y el límite superior es preferiblemente 2,5, más preferiblemente 2.

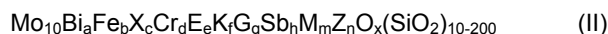
El límite inferior de e es preferiblemente 0,1, más preferiblemente 0,2, y el límite superior es preferiblemente 2,5, más preferiblemente 2.

El límite inferior de f es preferiblemente 0,01, más preferiblemente 0,05, y el límite superior es preferiblemente 2, más preferiblemente 1,5.

x representa el número de átomos de oxígeno en un óxido de metal producido uniendo los componentes respectivos anteriores, y es un valor numérico que se decide de manera natural.

El límite inferior de g es 0 y el límite superior es preferiblemente 5, el límite inferior de h es 0 y el límite superior es preferiblemente 20, el límite inferior de m es 0 y el límite superior es preferiblemente 3 y el límite inferior de n es 0 y el límite superior es preferiblemente 1. El límite inferior de y es 0 y el límite superior es preferiblemente 200. Cuando se usa el catalizador como un catalizador para reacción de lecho fluidizado, y está preferiblemente dentro de un intervalo de desde 10 hasta 200, y más preferiblemente desde 20 hasta 150 porque es posible reconciliar la mejora en la fuerza del catalizador y la mejora en el rendimiento del producto objetivo.

Cuando se usa el catalizador como catalizador para reacción de lecho fluidizado, la composición preferible del componente catalizador se representa mediante la siguiente fórmula (II).



Preparando un catalizador de amoxidación que tiene una composición representada por la fórmula (I) o (II) mediante el método descrito anteriormente, se hace posible obtener un catalizador de alta eficacia que alcanza un alto rendimiento del producto objetivo y puede mantener un alto rendimiento durante mucho tiempo, y también es particularmente adecuado para la síntesis de acrilonitrilo a partir de propileno.

Cuando el catalizador de amoxidación preparado en el presente documento contiene hierro y antimonio, también puede usarse antimoniato de hierro como alimentaciones. Cuando están contenidos antimonio e hierro en el catalizador en forma de antimoniato de hierro, puede mejorarse adicionalmente la eficacia del catalizador.

El antimoniato de hierro es un compuesto representado por la fórmula química FeSbO_4 descrita en la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Hei 4-118051 y la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Hei 10-231125, y puede identificarse mediante difracción de rayos X. Se han propuesto diversos métodos para la preparación de antimoniato de hierro. Por ejemplo, el método puede seleccionarse apropiadamente de métodos descritos en la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Hei 4-118051 y la solicitud de patente japonesa, primera publicación n.º Hei 10-231125. El antimoniato de hierro puede contener una pequeña cantidad de elementos distintos al antimonio e hierro.

Se añade preferiblemente antimoniato de hierro al catalizador de amoxidación después de preparar antimoniato de hierro mediante el método dado a conocer en las publicaciones descritas anteriormente. Puede añadirse antimoniato de hierro en cualquier fase del procedimiento para la preparación del catalizador.

Puede usarse el catalizador de amoxidación resultante puede usarse como tal o puede usarse después de soportarse sobre un portador.

Cuando se usa el catalizador de amoxidación para la preparación de acrilonitrilo debido a la amoxidación de propileno, se usa preferiblemente como catalizador de lecho fluidizado usando sílice como portador. Cuando se usa sílice como portador, se usan sol de sílice y sílice pirogénica como alimentaciones de sílice. Entre estos portadores, se usa preferiblemente sol de sílice debido a sus excelentes propiedades de manipulación.

La sílice usada como portador se usa preferiblemente dentro de una razón elemental de Si en las fórmulas (I) y (II), que es de 200 o menos cuando Mo = 10.

El catalizador de amoxidación preparado mediante el método según la presente invención se usa llenando en un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado en el caso de amoxidación de varios compuestos orgánicos.

En el caso en el que la reacción se lleve a cabo en una fase de vapor, las condiciones de reacción preferibles son tal como sigue: un gas de alimentación tiene la composición de compuesto orgánico de alimentación/amoniaco/aire = 1/0,1 con respecto a 3/8 con respecto a 12 (razón molar), la temperatura de reacción está dentro de un intervalo de desde 370 hasta 500°C, y la presión de reacción está dentro de un intervalo de desde presión atmosférica hasta 500 kPa. El tiempo de contacto aparente está dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 20 segundos. Se usa aire solo como una fuente oxígeno y puede diluirse con vapor de agua, nitrógeno, gas de dióxido de carbono, hidrocarburo saturado o similar. Alternativamente puede incrementarse la concentración de oxígeno añadiendo oxígeno.

El método de preparación de un catalizador de amoxidación de este tipo es un método para preparar un catalizador de amoxidación que comprende molibdeno (componente (1)), bismuto (componente (2)), al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre (componente (3)), y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio (componente (4)), que se usa para la amoxidación de un compuesto orgánico, comprendiendo dicho método: una etapa de preparación de primera disolución de preparar una primera disolución que contiene al menos una parte de las alimentaciones del componente (1), al menos una parte de las alimentaciones del componente (2) y al menos una parte de las alimentaciones del componente (3), y no contiene alimentaciones del componente (4), y una etapa de preparación de segunda disolución de preparar una segunda disolución añadiendo al menos las alimentaciones del componente (4) a la primera disolución. Por tanto, se hace posible preparar un catalizador de alta eficacia que alcanza un alto rendimiento del producto objetivo y puede mantener el alto rendimiento durante mucho tiempo.

Llevando a cabo la etapa de tratamiento térmico de calentar una segunda disolución a una temperatura dentro de un intervalo de desde 50 hasta 120°C durante 10 minutos o más, la estructura del catalizador o la estructura del precursor de catalizador se vuelve más estable, y por tanto puede prepararse un catalizador de amoxidación de alta eficacia con buena reproducibilidad de una manera estable.

Además, ajustando el pH de la segunda disolución dentro de un intervalo de desde 1 hasta 6 antes de la etapa de tratamiento térmico, se mejora el rendimiento del producto objetivo cuando se usa el catalizador de amoxidación finalmente obtenido.

El catalizador de amoxidación preparado mediante un método de este tipo tiene preferiblemente una composición representada por la fórmula anterior (I) o (II).

El catalizador de amoxidación obtenido mediante un método de este tipo es adecuado para la síntesis de acrilonitrilo a partir de propileno.

Ejemplos

La presente invención se describirá por medio de ejemplos y ejemplos comparativos. La presente invención no se limita al alcance de los ejemplos.

[Prueba para determinar la actividad del catalizador]

Se sintetizó acrilonitrilo mediante amoxidación de propileno usando catalizadores de amoxidación preparados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Entonces, se evaluó la actividad de cada catalizador determinando el rendimiento de acrilonitrilo. El rendimiento de acrilonitrilo se midió después de que pasaran 50 horas, 500 horas y 1000 horas desde el comienzo de la reacción.

Las condiciones de reacción son tal como sigue.

Se llenó un catalizador en un reactor de lecho fluidizado que tenía una zona de fluidización de catalizador con un diámetro interior de 25 mm y una altura de 400 mm y se introdujo en el mismo un gas mixto que tenía una composición de propileno/amoniaco/aire/vapor de agua = 1/1,2/9,5/0,5 (razón molar), como gas reactivo, a una velocidad lineal alimentación gaseosa de 4,5 cm/seg. Se controló la presión de reacción hasta 200 kPa.

El tiempo de contacto y rendimiento de acrilonitrilo mostrados en la tabla 1 se definen mediante las siguientes ecuaciones.

Tiempo de contacto (seg.) = volumen de catalizador en términos de densidad aparente (ml) / velocidad de flujo de gas de alimentación (ml/seg.)

La velocidad de flujo de gas de alimentación es un valor calculado en términos de condiciones de reacción (temperatura, presión).

Rendimiento de acrilonitrilo (%) = (número de moles de acrilonitrilo producido / número de moles de propileno alimentado) X 100

[Ejemplo 1]

Se preparó de la siguiente manera un catalizador de amoxidación con una composición representada por la siguiente fórmula



- 5 Una razón atómica x de oxígeno es un valor que se decide de manera natural por las valencias de los otros elementos. A continuación en el presente documento, se omite su descripción.

Se disolvieron 300,7 g de paramolibdato de amonio en 1000 g de agua pura (disolución A).

Por separado, se disolvieron 49,6 g de nitrato de bismuto, 272,4 g de nitrato de níquel, 24,8 g de nitrato de cobalto, 47,7 g de nitrato de cromo y 3,4 g de nitrato de potasio en 270 g de ácido nítrico al 3,3% (disolución B).

- 10 Se mezcló a su vez la disolución A con 3,9 g de ácido fosfórico al 85% y la disolución B para preparar una primera disolución. Posteriormente, se mezcló a su vez la primera disolución con una disolución preparada disolviendo 37,0 g de nitrato de cerio en 100 g de agua pura (disolución C) y 2046,5 g de sol de sílice al 20% y una disolución preparada disolviendo 89,5 g de nitrato de férrico y 20 g de ácido cítrico en 270 g de agua pura (disolución D) para preparar una segunda disolución.

- 15 A la segunda disolución de tipo suspensión espesa resultante, se le añadió amoníaco acuoso al 15%, para ajustar de esta manera el pH a 2,0, seguido de un tratamiento térmico a 99°C durante 1,5 horas.

Se secó por pulverización la suspensión espesa resultante usando un secador por pulverización de tipo disco rotativo en las condiciones de una temperatura de entrada de 330°C y una temperatura de salida de 160°C. Se sometieron las partículas secadas resultantes a tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 250°C durante 20 2 horas, después a 400°C durante 2 horas, y finalmente se calcinaron en un calcinador de lecho fluidizado a 650°C durante 3 horas.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

- 25 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2 .

[Ejemplo 2]

De la misma manera que en el ejemplo 1, se preparó un catalizador con una composición representada por la fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_{1,5}\text{Ni}_{4,0}\text{Co}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Cr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,3}\text{K}_{0,15}\text{V}_{0,05}(\text{SiO}_2)_{40}$ con las siguientes excepciones.

- 30 No se usó ácido fosfórico al 85%, se mezcló nitrato de magnesio como alimentaciones de magnesio con la disolución B, se mezcló nitrato de lantano como alimentaciones de lantano con la disolución C, y se mezcló metavanadiato de amonio como alimentaciones de vanadio con la disolución A.

Se ajustó el pH a 2,2 y se controló la temperatura de calcinación final hasta 640°C.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

- 35 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo 3]

De la misma manera que en el ejemplo 1, se preparó un catalizador con una composición representada por la fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,8}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{3,0}\text{Mg}_{2,0}\text{Zn}_{0,5}\text{Cr}_{0,8}\text{Ce}_{0,3}\text{Pr}_{0,1}\text{K}_{0,25}\text{W}_{0,1}(\text{SiO}_2)_{50}$ con las siguientes excepciones.

- 40 No se usaron nitrato de cobalto ni ácido fosfórico al 85%, se mezclaron nitrato de magnesio como alimentaciones de magnesio y nitrato de zinc como alimentaciones de zinc con la disolución B, se mezcló nitrato de praseodimio como alimentaciones de praseodimio con la disolución C, y se mezcló paratungstato de amonio como alimentaciones de tungsteno con la disolución A.

Se controló la temperatura de calcinación final hasta 640°C. La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

- 45 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo 4]

De la misma manera que en el ejemplo 1, se preparó un catalizador con una composición representada por la fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Co}_{4,0}\text{Cr}_{1,0}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,2}\text{K}_{0,1}\text{Rb}_{0,1}(\text{SiO}_2)_{40}$ con las siguientes excepciones.

5 No se usó ácido fosfórico al 85%, se mezcló nitrato de lantano como alimentaciones de lantano con la disolución C, y se mezcló nitrato de rubidio como alimentaciones de rubidio con la disolución B.

Se ajustó el pH a 1,8 y se controló la temperatura de calcinación final hasta 630°C.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

10 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo 5]

De la misma manera que en el ejemplo 1, se preparó un catalizador con una composición representada por la fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,3}\text{Fe}_{1,0}\text{Ni}_{3,0}\text{Co}_{3,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Cr}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{K}_{0,15}\text{Sm}_{0,1}\text{Te}_{0,2}\text{Cs}_{0,1}(\text{SiO}_2)_{40}$ con las siguientes excepciones.

15 No se usó ácido fosfórico al 85%, se mezclaron nitrato de magnesio como alimentaciones de magnesio, nitrato de samario como alimentaciones de samario y nitrato de cesio como alimentaciones de cesio con la disolución B, se añadió nitrato de lantano como alimentaciones de lantano a la disolución C, y se mezcló ácido telúrico como alimentaciones de telurio con la disolución A.

Se controló la temperatura de calcinación final hasta 640°C.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

20 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo 6]

25 De la misma manera que en el ejemplo 1, se preparó un catalizador con una composición representada por la fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{1,1}\text{Ni}_{6,0}\text{Cr}_{0,6}\text{Ce}_{0,5}\text{K}_{0,2}\text{P}_{0,2}(\text{SiO}_2)_{60}$ con la siguiente excepción.

No se usó nitrato de cobalto.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

30 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo 7]

De la misma manera que en el ejemplo 1, se preparó un catalizador con una composición representada por la fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,6}\text{Fe}_{1,1}\text{Ni}_{5,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Ce}_{0,4}\text{K}_{0,2}(\text{SiO}_2)_{40}$ con las siguientes excepciones.

35 No se usó ácido fosfórico al 85%, y se mezcló nitrato de manganeso como alimentaciones de manganeso con la disolución B.

Se ajustó el pH a 2,2 y se controló la temperatura de calcinación final hasta 640°C.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

40 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo 8]

Se preparó un catalizador con una composición representada por la siguiente fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{4,3}\text{Ni}_{5,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{Nd}_{0,2}\text{K}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{Sb}_{3,5}\text{P}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Rb}_{0,1}(\text{SiO}_2)_{40}$ de la siguiente manera.

En 1000 g de agua pura, se disolvieron 257,5 g de paramolibdato de amonio (disolución A).

Por separado, se disolvieron 28,3 g de nitrato de bismuto, 233,2 g de nitrato de níquel, 20,9 g de nitrato de manganeso, 7,1 g de nitrato de cobre, 35,0 g de nitrato de cromo, 1,5 g de nitrato de potasio, 3,9 g de oxinitrato de zirconio y 2,2 g de nitrato de rubidio en 270 g de ácido nítrico al 3,3% (disolución B).

- 5 Se mezcló a su vez la disolución A con 3,4 g de ácido fosfórico al 85%, 1,8 g de ácido bórico y disolución B para preparar una primera disolución. Posteriormente, se mezcló a su vez la primera disolución con una disolución preparada disolviendo 25,3 g de nitrato de cerio y 12,8 g de nitrato de neodimio en 100 g de agua pura (disolución C) y 1752,2 g de sol de sílice al 20% y una disolución preparada disolviendo 64,8 g de nitrato férrico y 20 g de ácido cítrico en 270 g de agua pura (disolución D) para preparar una segunda disolución.

- 10 A la segunda disolución de tipo suspensión espesa resultante se le añadió amoníaco acuoso al 15%, para ajustar de esta manera el pH a 2,0, seguido por un tratamiento térmico a 99°C durante 1,5 horas.

A la segunda disolución de tipo suspensión espesa, tras someterse a tratamiento térmico, se le añadieron 290,5 g de una suspensión espesa de antimoniató de hierro al 40% preparada por separado mediante el método descrito a continuación en el presente documento.

- 15 Se secó por pulverización la suspensión espesa resultante usando un secador por pulverización de tipo disco rotativo en las condiciones de una temperatura de entrada de 330°C y una temperatura de salida de 160°C. Se sometieron las partículas secadas resultantes a tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 250°C durante 2 horas, después a 400°C durante 2 horas, y finalmente se calcinaron en un calcinador de lecho fluidizado a 650°C durante 3 horas.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

- 20 La disolución que contenía alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

La suspensión espesa de antimoniató de hierro usada en el presente documento se preparó de la siguiente manera.

- 25 Se mezclaron 1815 g de ácido nítrico (al 65% en peso) con 1006 g de agua pura, y se añadieron lentamente 218,0 g de un polvo de hierro electrolítico a la disolución. Después de disolverse completamente el polvo de hierro se mezcló la disolución con 625,7 g de un polvo de trióxido de antimonio y se añadió gota a gota agua amoniacal al 15% mientras se agitaba, para ajustar de esta manera el pH a 1,8. Se calentó la suspensión espesa resultante a 98°C durante 3 horas mientras se agitaba. Se secó por pulverización la suspensión espesa usando un secador por pulverización en las condiciones de una temperatura de entrada de 330°C y una temperatura de salida de 160°C, y se calcinó en una atmósfera de aire a 250°C durante 2 horas, después a 400°C durante 2 horas. Además, se calcinaron las partículas secadas en un flujo de gas de nitrógeno a 850°C durante 3 horas. Después de la calcinación, se trituró el producto y entonces se mezcló con agua pura para obtener una suspensión espesa de antimoniató de hierro al 40%.

En los siguientes ejemplos se usó la suspensión espesa de antimoniató de hierro así preparada.

- 35 [Ejemplo 9]

Se preparó un catalizador con una composición representada por la siguiente fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{1,3}\text{Ni}_{4,0}\text{Co}_{2,0}\text{Cr}_{0,8}\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,1}\text{K}_{0,2}(\text{SiO}_2)_{40}$ de la siguiente manera.

En 1000 g de agua pura, se disolvieron 301,5 g de paramolibdato de amonio (disolución A).

- 40 Por separado, se disolvieron 41,4 g de nitrato de bismuto, 198,7 g de nitrato de níquel, 99,4 g de nitrato de cobalto, 54,7 g de nitrato de cromo y 3,5 g de nitrato de potasio en 270 g de ácido nítrico al 3,3% (disolución B).

Se mezcló la disolución A con la disolución B para preparar una primera disolución. Posteriormente, se mezcló la primera disolución con una disolución preparada disolviendo 37,1 g de nitrato de cerio y 7,4 g de nitrato de lantano en 100 g de agua pura (disolución C) y 2052,2 g de un sol de sílice al 20% para preparar una segunda disolución.

- 45 A la segunda disolución de tipo suspensión espesa resultante se le añadió amoníaco acuoso al 15%, para ajustar de esta manera el pH a 5,0, seguido por un tratamiento térmico a 99°C durante 1,5 horas. Por separado, se preparó una disolución disolviendo 89,7 g de nitrato férrico y 20 g de ácido cítrico en 270 g de agua pura (disolución D) y entonces se mezcló con la segunda disolución de tipo suspensión espesa después de someterse al tratamiento térmico.

- 50 Se secó por pulverización la suspensión espesa resultante usando un secador por pulverización de tipo disco rotativo en las condiciones de una temperatura de entrada de 330°C y una temperatura de salida de 160°C. Se sometieron las partículas secadas resultantes a tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 250°C durante 2 horas, después a 400°C durante 2 horas, y finalmente se calcinaron en un calcinador de lecho fluidizado a 660°C durante 3 horas.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

5 [Ejemplo 10]

De la misma manera que en el ejemplo 9, se preparó un catalizador con una composición representada por la fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,6}\text{Fe}_{1,3}\text{Ni}_{2,0}\text{Co}_{3,5}\text{Cr}_{0,7}\text{Ce}_{0,6}\text{K}_{0,25}\text{P}_{0,2}(\text{SiO}_2)_{40}$ con la siguiente excepción.

10 No se usó nitrato de lantano y se mezcló ácido fosfórico al 85% como alimentaciones de fósforo con la disolución A antes de mezclarse con la disolución B. Se ajustó el pH a 4,5 y se controló la temperatura de calcinación final hasta 630°C.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

15 [Ejemplo 11]

Se preparó un catalizador con la composición representada por la siguiente fórmula: $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{4,9}\text{Ni}_{3,0}\text{Co}_{2,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Cr}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{La}_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{Sb}_{4,2}\text{P}_{0,3}(\text{SiO}_2)_{40}$ de la siguiente manera.

En 1000 g de agua pura, se disolvieron 253,5 g de paramolibdato de amonio (disolución A).

20 Por separado, se disolvieron, 34,9 g de nitrato de bismuto, 125,3 g de nitrato de níquel, 83,6 g de nitrato de cobalto, 36,8 g de nitrato de magnesio, 34,5 g de nitrato de cromo y 2,9 g de nitrato de potasio en 270 g de ácido nítrico al 3,3% (disolución B).

25 Se mezcló a su vez la disolución A con 5,0 g de ácido fosfórico al 85% y la disolución B para preparar una primera disolución. Posteriormente, se mezcló a su vez la primera disolución con una disolución preparada disolviendo 24,9 g de nitrato de cerio y 6,2 g de nitrato de lantano en 100 g de agua pura (disolución C) y 1725,3 g de un sol de sílice al 20% para preparar una segunda disolución. A la segunda disolución de tipo suspensión espesa se le añadió amoniaco acuoso al 15%, para ajustar de esta manera el pH a 5,2, seguido por un tratamiento térmico a 99°C durante 1,5 horas. Por separado, se preparó una disolución disolviendo 63,8 g de nitrato férrico y 20 g de ácido cítrico en 270 g de agua pura (disolución D) y entonces se mezcló con la segunda disolución de tipo suspensión espesa después de someterse al tratamiento térmico.

30 Además, se mezcló la disolución con 340,7 g de una suspensión espesa de antimoniato de hierro al 40% preparada de la misma manera que en el ejemplo 7.

35 Se secó por pulverización la suspensión espesa resultante usando un secador por pulverización de tipo disco rotativo en las condiciones de una temperatura de entrada de 330°C y una temperatura de salida de 160°C. Se sometieron las partículas secadas resultantes a tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 250°C durante 2 horas, después a 400°C durante 2 horas, y finalmente se calcinaron en calcinador de lecho fluidizado a 650°C durante 3 horas.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

40 [Ejemplo comparativo 1]

Se preparó un catalizador con la misma composición que en el ejemplo 1, de la misma manera que en el ejemplo 1 con la siguiente excepción. Se mezcló nitrato de cerio con la disolución B.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

45 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo comparativo 2]

Se preparó un catalizador con la misma composición que en el ejemplo 3, de la misma manera que en el ejemplo 3 con la siguiente excepción. Se mezclaron nitrato de cerio y nitrato de praseodimio con la disolución B.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

5 [Ejemplo comparativo 3]

Se preparó un catalizador con la misma composición que en el ejemplo 4, de la misma manera que en el ejemplo 4 con la siguiente excepción. Se mezclaron nitrato de cerio y nitrato de lantano con la disolución B.

La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

10 La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

[Ejemplo comparativo 4]

Se preparó un catalizador con la misma composición que en el ejemplo 9, de la misma manera que en el ejemplo 9 con la siguiente excepción. Se mezclaron nitrato de cerio y nitrato de lantano con la disolución B.

15 La composición del catalizador se muestra en la tabla 1.

La disolución que contenía las alimentaciones del componente (4) (elemento representado por E en las fórmulas (I) y (II)), el pH de la segunda disolución, las condiciones de la etapa de tratamiento térmico, las condiciones de calcinación final, las condiciones de reacción y el rendimiento de acrilonitrilo se muestran en la tabla 2.

20 Usando los catalizadores de amoxidación obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores, se llevó a cabo la reacción de amoxidación de propileno en las condiciones de reacción descritas anteriormente y se evaluaron los catalizadores. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

		Composición de catalizador (razón atómica)															
		Mo	Bi	Fe	X			Cr	E		K	G	Sb	M		Z	SiO ₂
Ejemplos	1	10	0,6	1,3	Ni 5,5	Co 0,5		0,7	Ce 0,5		0,2			P 0,2			40
	2	10	1,0	1,5	Ni 4,0	Co 1,0	Mg 1,0	0,4	Ce 0,4	La 0,3	0,15	V 0,05					40
	3	10	0,8	0,9	Ni 3,0	Mg 2,0	Zn 0,5	0,8	Ce 0,3	Pr 0,1	0,25	W 0,1					50
	4	10	0,5	1,0	Ni 4,0	Co 4,0		1,0	Ce 0,4	La 0,2	0,1					Rb 0,1	40
	5	10	0,3	1,0	Ni 3,0	Co 3,0	Mg 1,0	0,5	Ce 0,4	La 0,4	0,15	Sm 0,1		Te 0,2		Cs 0,1	40
	6	10	0,5	1,1	Ni 6,0			0,6	Ce 0,5		0,2			P 0,2			60
	7	10	0,6	1,1	Ni 5,5	Co 0,5	Mn 0,2	0,8	Ce 0,4		0,2						40
	8	10	0,4	4,3	Ni 5,5	Mn 0,5	Cu 0,2	0,6	Ce 0,4	Nd 0,2	0,1	Zr 0,1	3,5	P 0,2	B 0,2	Rb 0,1	40
	9	10	0,5	1,3	Ni 4,0	Co 2,0		0,8	Ce 0,5	La 0,1	0,2						40
	10	10	0,6	1,3	Ni 2,0	Co 3,5		0,7	Ce 0,6		0,25			P 0,2			40
	11	10	0,5	4,9	Ni 3,0	Co 2,0	Mg 1,0	0,6	Ce 0,4	La 0,1	0,2		4,2	P 0,3			40
Ejemplos comparativos	1	10	0,6	1,3	Ni 5,5	Co 0,5		0,7	Ce 0,5		0,2			P 0,2			40
	2	10	0,8	0,9	Ni 3,0	Mg 2,0	Zn 0,5	0,8	Ce 0,3	Pr 0,1	0,25	W 0,1					50
	3	10	0,5	1,0	Ni 2,0	Co 4,0		1,0	Ce 0,4	La 0,2	0,1					Rb 0,1	40
	4	10	0,5	1,3	Ni 4,0	Co 2,0		0,8	Ce 0,5	La 0,1	0,2						40

Tabla 2

	Método de mezclado del componente E	pH	Tratamiento térmico		Condiciones de calcinación		Condiciones de reacción		Rendimiento de acrilonitrilo [%]		
			Tempe- ratura [°C]	Tiempo [h]	Tempe- ratura [°C]	Tiempo [h]	Tempe- ratura [°C]	tiempo de contacto [seg.]	tras 50 h	tras 500 h	tras 1000 h
Ejemplos	disolución C	2,0	99	1,5	650	3	440	3,0	82,9	82,5	81,7
1											
2	disolución C	2,2	99	1,5	640	3	440	2,7	82,3	82,0	81,2
3	disolución C	2,0	99	1,5	640	3	440	3,2	83,1	82,4	81,2
4	disolución C	1,8	99	1,5	630	3	440	3,0	82,5	81,9	81,2
5	disolución C	2,0	99	1,5	640	3	440	3,0	82,6	81,8	81,1
6	disolución C	2,0	99	1,5	650	3	440	2,8	83,0	82,4	81,6
7	disolución C	2,2	99	1,5	640	3	440	2,6	82,7	82,1	81,0
8	disolución C	2,0	99	1,5	650	3	440	3,2	82,1	81,5	80,9
9	disolución C	5,0	99	1,5	660	3	440	3,0	82,8	82,3	81,6
10	disolución C	4,5	99	1,5	630	3	440	2,7	82,4	81,7	80,9
11	disolución C	5,2	99	1,5	650	3	440	3,2	82,5	81,9	81,1
Ejemplos	disolución B	2,0	99	1,5	650	3	440	3,0	83,0	81,9	80,8
compara- tivos 1											
2	disolución B	2,0	99	1,5	640	3	440	3,2	82,9	81,5	80,3
3	disolución B	2,0	99	1,5	630	3	440	3,0	82,3	80,8	79,7
4	disolución B	5,0	99	1,5	660	3	440	3,0	82,6	81,3	80,1

Tal como resulta evidente a partir de la tabla 2, cuando se usan los catalizadores de amoxidación obtenidos mediante el método de los ejemplos, no sólo se preparó acrilonitrilo con un alto rendimiento después de que pasaran 50 horas desde el comienzo de la reacción, sino que también se mantuvo el rendimiento después de que pasaran 1000 horas desde el comienzo de la reacción. Los catalizadores obtenidos en los ejemplos comparativos mostraron una reducción drástica en el rendimiento de acrilonitrilo a lo largo del tiempo.

Aplicabilidad industrial

Tal como se describió anteriormente, según el método para preparar un catalizador de amoxidación de la presente invención, se hace posible preparar un catalizador de alta eficacia que alcanza un alto rendimiento del producto objetivo y puede mantener un alto rendimiento durante mucho tiempo.

El catalizador de amoxidación obtenido mediante el método de la presente invención es particularmente adecuado para la síntesis de acrilonitrilo a partir de propileno.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un catalizador de amoxidación que comprende molibdeno (componente (1)), bismuto (componente (2)), al menos un elemento (X) seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, zinc, magnesio, manganeso y cobre (componente (3)), y al menos un elemento (E) seleccionado del grupo que consiste en lantano, cerio, praseodimio y neodimio (componente (4)), que puede usarse para la amoxidación de un compuesto orgánico, en el que el catalizador de amoxidación tiene una composición representada por la siguiente fórmula (I):



en la que Mo, Bi, Fe, Cr, K, Sb y Si representan cada uno molibdeno, bismuto, hierro, cromo, potasio, antimonio y silicio,

X y E se definen como anteriormente;

G representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en calcio, estroncio, bario, cadmio, titanio, zirconio, vanadio, niobio, tántalo, tungsteno, samario, aluminio y galio;

M representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en plata, boro, fósforo y telurio;

Z representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, rubidio y cesio;

O representa oxígeno;

los subíndices a, b, c, d, e, f, g, h, m, n, x e y representan cada uno una razón atómica; cuando Mo = 10, a = de 0,1 a 2,5, b = de 0,1 a 10, c = de 2 a 12, d = de 0,1 a 2,5, e = de 0,1 a 2,5, f = de 0,01 a 2, g = de 0 a 5, h = de 0 a 20, m = de 0 a 3 y n = de 0 a 1; x representa el número de átomos de oxígeno en un óxido de metal producido uniendo los componentes respectivos anteriores; e y = de 0 a 200; comprendiendo dicho método:

una etapa de preparación de primera disolución de preparar una primera disolución que contiene al menos una parte de las alimentaciones del componente (1), al menos una parte de las alimentaciones del componente (2) y al menos una parte de las alimentaciones del componente (3), y no contiene alimentaciones del componente (4),

una etapa de preparación de segunda disolución de preparar una segunda disolución añadiendo al menos las alimentaciones del componente (4) a la primera disolución,

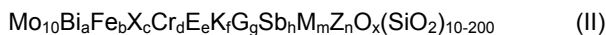
secar la segunda disolución para obtener partículas secadas, y

calcinar las partículas secadas.

2. Método para preparar un catalizador de amoxidación según la reivindicación 1, que comprende además una etapa de tratamiento térmico de calentar la segunda disolución hasta una temperatura dentro de un intervalo de desde 50 hasta 120°C durante 10 minutos o más.

3. Método para preparar un catalizador de amoxidación según la reivindicación 2, en el que se lleva a cabo una etapa de tratamiento térmico después de ajustar el pH de la segunda disolución dentro de un intervalo de desde 1 hasta 6.

4. Método para preparar un catalizador de amoxidación según la reivindicación 1, en el que el catalizador de amoxidación es un catalizador para una reacción de lecho fluidizado y su composición se representa mediante la siguiente fórmula (II):



5. Catalizador de amoxidación que puede obtenerse mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Uso del catalizador según la reivindicación 5 en la amoxidación de compuestos orgánicos.

7. Uso según la reivindicación 6, en el que el compuesto orgánico es propileno y se produce acrilonitrilo en la reacción de amoxidación.