

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 580**

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)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2007 E 07830387 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2075064**

54 Título: **Catalizador de lecho fluidizado para producir acrilonitrilo y procedimiento para producir acrilonitrilo**

30 Prioridad:

26.10.2006 JP 2006291087

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

20.03.2014

73 Titular/es:

**MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8253 , JP**

72 Inventor/es:

**YANAGITA, MOTOO;
MIYAKI, KENICHI y
WATANABE, HIROKAZU**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 449 580 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 de lecho fluidizado para producir acrilonitrilo y procedimiento para producir acrilonitrilo.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un catalizador de lecho fluidizado para producir acrilonitrilo por amoxidación en fase de vapor de propileno mediante oxígeno molecular y amoníaco, y a un procedimiento para producir acrilonitrilo usando el catalizador.

10

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Se han hecho numerosas propuestas en relación con un catalizador de lecho fluidizado para producir acrilonitrilo por amoxidación en fase de vapor de propileno mediante oxígeno molecular y amoníaco. Por ejemplo, se han descrito catalizadores de lecho fluidizado que contienen molibdeno que tienen como componentes principales de los mismos molibdeno, bismuto y hierro, y que están compuestos además de diferentes componentes metálicos (documentos de patente 1 a 10).

Además, se ha propuesto un procedimiento para regenerar un catalizador de baja actividad por adición de sustancias que contienen molibdeno a una capa de catalizador durante la reacción de amoxidación (en lo sucesivo denominada simplemente una reacción) en un procedimiento para producir acrilonitrilo por amoxidación en fase de vapor con un catalizador que incluye molibdeno; y un procedimiento para mantener el rendimiento de un catalizador durante mucho tiempo por adición de sustancias que contienen molibdeno además de un catalizador que contiene molibdeno en el catalizador antes del inicio de la reacción (documentos de patente 11 a 15).

25

Sin embargo, el molibdeno vaporiza del catalizador y las sustancias que contienen molibdeno, y se deposita sobre instrumentos de enfriamiento tales como un serpentín de enfriamiento del reactor de lecho fluidizado en un procedimiento para regenerar un catalizador de baja actividad por adición de sustancias que contienen molibdeno al catalizador durante la amoxidación en un procedimiento convencional para producir acrilonitrilo por amoxidación en fase de vapor con un catalizador que contiene molibdeno, y en un procedimiento para mantener el rendimiento de un catalizador durante mucho tiempo por adición de sustancias que contienen molibdeno además de un catalizador que incluye molibdeno en el catalizador antes del inicio de la reacción. Si el molibdeno se deposita sobre instrumentos de enfriamiento, hay casos en los que resulta difícil hacer funcionar de forma estable el reactor de lecho fluidizado durante mucho tiempo, debido a la inhibición de la transferencia de calor.

35

Por lo tanto, con el fin de producir acrilonitrilo de forma estable durante mucho tiempo, es conveniente reducir la cantidad de sustancias añadidas que contienen molibdeno, y con el fin de llevar a cabo esto, es conveniente desarrollar un catalizador para producir acrilonitrilo, capaz de mantener el rendimiento del acrilonitrilo estable durante mucho tiempo, usando una cantidad añadida de sustancias que contienen molibdeno tan pequeña como sea posible.

40

Además, un reactor de lecho fluidizado se puede hacer funcionar de forma estable con catalizadores convencionales durante mucho tiempo sin dichos problemas descritos antes. Sin embargo, estos catalizadores no son adecuados industrialmente debido al bajo rendimiento de producción de acrilonitrilo. Por lo tanto, se desea el desarrollo de un catalizador para producir acrilonitrilo de forma estable durante mucho tiempo y también con rendimiento alto.

45

[Documento de patente 1] patente de EE.UU. nº 5.212.137

[Documento de patente 2] patente de EE.UU. nº 5.688.739

[Documento de patente 3] patente de EE.UU. nº 5.834.394

50 [Documento de patente 4] patente japonesa nº 3214975

[Documento de patente 5] patente japonesa nº 3534431

[Documento de patente 6] solicitud de patente de EE.UU. 2004/0106817

[Documento de patente 7] solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº Hei 10-043595

[Documento de patente 8] solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2001-114740

55 [Documento de patente 9] solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2001-187771

[Documento de patente 10] solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº 2003-117397

[Documento de patente 11] solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº Sho 58-57422

[Documento de patente 12] solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación nº Sho 59-193136

[Documento de patente 13] solicitud de patente alemana nº 3311521

60 [Documento de patente 14] solicitud de patente japonesa examinada, segunda publicación nº Hei 2-56938

[Documento de patente 15] publicación internacional WO nº 97/33863 folleto

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

65 Problemas a resolver por la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador para producir acrilonitrilo, capaz de mantener un rendimiento alto de acrilonitrilo durante mucho tiempo usando una cantidad añadida de sustancias que contienen molibdeno tan pequeña como sea posible, y proporcionar un procedimiento para producir acrilonitrilo que permita la producción estable de acrilonitrilo a una escala industrial con un rendimiento alto de acrilonitrilo.

5

Medios para resolver los problemas

Como resultado de llevar a cabo estudios exhaustivos sobre un catalizador para producir acrilonitrilo, que contiene molibdeno, bismuto y hierro, los autores de la presente invención encontraron que mediante la mezcla adicional de estos componentes con metales específicos en proporciones específicas, se puede obtener un catalizador que mantiene un alto rendimiento de acrilonitrilo, incluso si se reduce la cantidad añadida de sustancias que contienen molibdeno, llevando a completarse la presente invención.

En otras palabras, el catalizador de lecho fluidizado para producir acrilonitrilo (en lo sucesivo denominado simplemente catalizador de la presente invención) se caracteriza por tener la composición representada por la siguiente fórmula general:



En la fórmula, Mo representa Mo, Bi representa bismuto, Fe representa hierro, W representa tungsteno, Ni representa níquel, Mg representa magnesio, O representa oxígeno, el componente A representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cerio y lantano, el componente B representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en calcio, estroncio, bario, manganeso, cobalto, cobre, cinc y cadmio, el componente C representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en ytrio, praseodimio, neodimio, samario, aluminio, cromo, galio e indio, el componente D representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, zirconio, vanadio, niobio, tántalo, germanio, estaño, plomo y antimonio, el componente E representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, renio, osmio, iridio, platino y plata, el componente F representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en fósforo, boro y telurio, el componente G representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y talio, SiO₂ representa sílice, a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n y p representan la relación atómica de cada elemento (silicio en el caso de sílice), cuando a = 10, b = 0,1 a 1,5, c = 0,5 a 3, d = 0,1 a 1,5, e = 0,1 a 8, f = 0,1 a 5, g = 0,1 a 1,5, h = 0 a 8, i = 0 a 3, j = 0 a 3, k = 0 a 3, l = 0 a 3, m = 0,01 a 2, p = 10 a 200 y n es la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los elementos excluyendo el silicio $(a \times 2 + d \times 2) / (b \times 3 + c \times 3 + e \times 2 + f \times 2 + g \times 3 + h \times 2 + i \times 3 + m \times 1) = 0,90$ a 1,00.

35

Un procedimiento para producir acrilonitrilo de la presente invención incluye una producción de acrilonitrilo haciendo reaccionar propileno, oxígeno molecular y amoníaco en presencia de un catalizador en el reactor de lecho fluidizado que tiene un instrumento de enfriamiento, usando el catalizador de la presente invención.

40 Efectos de la invención

De acuerdo con el catalizador para producir acrilonitrilo de la presente invención, se puede mantener un rendimiento alto de acrilonitrilo durante mucho tiempo con cantidades añadidas de sustancias que contienen molibdeno tan pequeñas como sea posible. Debido a lo anterior, se puede reducir la cantidad de añadida de sustancias que contienen molibdeno. Como resultado, la cantidad de molibdeno vaporizado se vuelve pequeña dando como resultado la disminución de los depósitos sobre los instrumentos de enfriamiento del reactor de lecho fluidizado, y el acrilonitrilo se puede producir de forma estable en una escala industrial durante mucho tiempo.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

50

El catalizador de la presente invención es el catalizador de lecho fluidizado que consiste en un óxido compuesto y la composición se representa por la siguiente fórmula general



55

En la fórmula, Mo representa Mo, Bi representa bismuto, Fe representa hierro, W representa tungsteno, Ni representa níquel, Mg representa magnesio, O representa oxígeno, A representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en cerio y lantano, B representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en calcio, estroncio, bario, manganeso, cobalto, cobre, cinc y cadmio, C representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en ytrio, praseodimio, neodimio, samario, aluminio, cromo, galio e indio, D representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, zirconio, vanadio, niobio, tántalo, germanio, estaño, plomo y antimonio, E representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, renio, osmio, iridio, platino y plata, F representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en fósforo, boro y telurio, G representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y talio, y SiO₂ representa sílice.

65

Además, en la fórmula a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n y p representan la relación atómica de cada elemento (silicio en el caso de la sílice), cuando a = 10, b = 0,1 a 1,5 y preferiblemente de 0,2 a 1,2, c = 0,5 a 3 y preferiblemente de 0,6 a 2,5, d = 0,1 a 1,5 y preferiblemente de 0,2 a 1,2, e = 0,1 a 8 y preferiblemente de 0,2 a 7, f = 0,1 a 5 y preferiblemente de 0,2 a 4, g = 0,1 a 1,5 y preferiblemente de 0,2 a 1,2, h = 0 a 8 y preferiblemente de 0 a 6, i = 0 a 3 y preferiblemente de 0 a 2, j = 0 a 3 y preferiblemente de 0 a 2, k = 0 a 3 y preferiblemente de 0 a 2, l = 0 a 3 y preferiblemente de 0 a 2, m = 0,01 a 2 y preferiblemente de 0,05 a 1,5, p = 10 a 200 y n es la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los elementos excluyendo el silicio.

Además, en el catalizador de la presente invención, cuando a=10, X/Y representado por la siguiente ecuación es de 0,90 a 1,00 y preferiblemente de 0,92 a 0,99.

$$X/Y = (a \times 2 + d \times 2) / (b \times 3 + c \times 3 + e \times 2 + f \times 2 + g \times 3 + h \times 2 + i \times 3 + m \times 1)$$

X es la suma del producto de la valencia del molibdeno como ácido molíbdico (2) y la relación atómica (a) del molibdeno, y el producto de la valencia del tungsteno como ácido túngstico (2) y la relación atómica (d) del tungsteno.

Y es la suma del producto de la valencia (3) y la relación atómica (b) de bismuto, el producto de la valencia (3) y la relación atómica (c) de hierro, el producto de la valencia (2) y la relación atómica (e) de níquel, el producto de la valencia (2) y la relación atómica (f) de magnesio, el producto de la valencia (3) y la relación atómica (g) del componente A, el producto de la valencia (2) y la relación atómica (h) del componente B, el producto de la valencia (3) y la relación atómica (i) del componente C y el producto de la valencia (1) y la relación atómica (m) del componente G.

El molibdeno, bismuto, hierro, tungsteno, níquel, magnesio, componente A, componente G y sílice, son componentes esenciales, y el objeto de la presente invención no se puede lograr salvo que cada uno esté dentro del intervalo de composición de la fórmula general mencionada antes. Es particularmente importante en la presente invención, que durante la producción de un catalizador que tiene molibdeno y tungsteno como componentes esenciales del mismo, se añade un elemento metálico capaz de formar una sal con el ácido molíbdico y el ácido túngstico (bismuto, hierro, níquel, magnesio, componente A, componente B, componente C y componente G) en una cantidad adecuada.

En otras palabras, cuando el valor de X/Y es menor de 0,90, hay un exceso del elemento metálico que sirve como contraión del ácido molíbdico y ácido túngstico en la producción del catalizador. El elemento metálico en exceso termina convirtiéndose en un óxido y similar, sin formar un molibdato y un tungstato. Como resultado, la selectividad del acrilonitrilo disminuye durante la producción de acrilonitrilo usando el catalizador resultante.

En cambio, cuando el valor de X/Y es mayor de 1,00, hay una insuficiencia del elemento metálico que sirve como contraión del ácido molíbdico y ácido túngstico, y el molibdeno y tungsteno terminan estando en exceso en el catalizador. Como resultado, la selectividad del acrilonitrilo disminuye durante la producción de acrilonitrilo usando el catalizador resultante. Además, la cantidad de molibdeno vaporizado se hace excesivamente grande produciendo depósitos de molibdeno mayores en el serpentín de enfriamiento y similares, usados como instrumento de enfriamiento en el reactor de lecho fluidizado.

Además, la estructura cristalina del catalizador se estabiliza y la selectividad del acrilonitrilo que varía con los cambios en la estructura cristalina del catalizador se puede suprimir combinando un metal divalente tal como níquel o magnesio.

También, en el catalizador de la presente invención, cuando la suma de las relaciones atómicas de bismuto y la relación atómica de compuesto A (b+g) es más pequeña que la relación atómica c de hierro, se logrará finalmente en particular un objeto de la presente invención.

En la presente invención, la composición del catalizador para producir acrilonitrilo se refiere a la composición en bruto del catalizador, y con la condición de que no se usen componentes notablemente muy volátiles, la composición del catalizador (relación atómica) se puede calcular a partir de las cantidades cargadas de las materias primas de cada elemento que compone el catalizador.

La forma del catalizador de la presente invención, preferiblemente es esférica. Además, el diámetro exterior del mismo preferiblemente está dentro del intervalo de 1 a 200 μm y en particular preferiblemente dentro del intervalo de 5 a 100 μm .

El procedimiento para preparar el catalizador de la presente invención preferiblemente consiste en formular una suspensión acuosa que contiene las materias primas de cada elemento que compone el catalizador, secar la suspensión acuosa resultante, y calcinar el producto seco resultante a una temperatura de 500 a 750 $^{\circ}\text{C}$. Todos los elementos que se desea que compongan el catalizador, preferiblemente están contenidos en la suspensión acuosa en las relaciones atómicas de los mismos deseadas. En el caso de que todos los elementos que se desea que

compongan el catalizador no estén contenidos en las relaciones atómicas de los mismos deseadas, el catalizador resultante puede estar impregnado con elementos que no están presentes en las cantidades adecuadas.

Los ejemplos de las materias primas de cada elemento incluyen óxidos de cada elemento o nitratos, sales de amonio, hidróxidos y similares, que se pueden convertir fácilmente en óxidos.

Los ejemplos de materias primas del componente molibdeno incluyen paramolibdato de amonio, dimolibdato de amonio, trióxido de molibdeno, dióxido de molibdeno, ácido molibídico, cloruro de molibdeno y similares.

10 Los ejemplos de materias primas del componente bismuto incluyen óxido de bismuto, nitrato de bismuto, carbonato de bismuto, subcarbonato de bismuto y similares.

Los ejemplos de materias primas del componente hierro incluyen nitrato de hierro (III), óxido de hierro (III), óxido ferrosférico, cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III) y similares. Además, se puede usar hierro metálico disolviéndolo en ácido nítrico y similares.

Los ejemplos de materias primas del componente tungsteno incluyen paratungstato de amonio, metatungstato de amonio, trióxido de tungsteno y similares.

20 Los ejemplos de materias primas del componente níquel incluyen nitrato de níquel, óxido de níquel (II), hidróxido de níquel, cloruro de níquel y similares.

Los ejemplos de materias primas del componente magnesio incluyen nitrato de magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, cloruro de magnesio y similares.

25 Los ejemplos de materias primas del componente cerio incluyen nitrato de cerio (III), óxido de cerio (IV), carbonato de cerio (III) y cloruro de cerio (III) y similares.

Los ejemplos de materias primas del componente lantano incluyen nitrato de lantano, óxido de lantano, carbonato de lantano y cloruro de lantano y similares.

30 Los ejemplos de materias primas de otros elementos incluyen nitratos, carbonatos, acetatos, sales de amonio, óxidos, hidróxidos, haluros y similares, de cada elemento.

35 También se puede combinar una pluralidad de materias primas de cada elemento.

Para la materia prima de la sílice se prefiere la sílice coloidal. La sílice coloidal es puede seleccionar de forma adecuada de productos disponibles en el comercio. El tamaño medio de partículas de las partículas coloidales en la sílice coloidal es preferiblemente de 2 a 100 nm y en particular preferiblemente de 5 a 80 nm. Además, la sílice coloidal puede ser aquella en la que la distribución del tamaño de partículas de las partículas coloidales tiene un solo máximo o aquella en las que la distribución del tamaño de partículas de las partículas coloidales está compuesta de múltiples máximos.

45 Para secar la suspensión acuosa, se usa preferiblemente un secador por atomización, en particular un secador por atomización de tipo disco rotatorio, un secador por atomización de tipo inyector de presión o secador por atomización de tipo inyector de dos fluidos y similares, puesto que se prefiere una forma esférica del producto secado resultante y el ajuste del diámetro de partículas es comparativamente fácil.

Una estructura activa de catalizador conveniente se forma por calcinación del producto seco resultante a una temperatura en el intervalo de 500 a 750 °C. Puesto que no se obtiene un catalizador satisfactorio si el tiempo de calcinación es demasiado corto, el tiempo de calcinación preferiblemente es 1 h o más, y puesto que no se obtienen efectos extraordinarios incluso si el tiempo de calcinación se prolonga más allá del tiempo de calcinación requerido, normalmente el tiempo de calcinación es 20 h o menos. Se puede usar un procedimiento que usa un horno de calcinación de propósito general para el procedimiento de calcinación sin ninguna limitación particular. El horno de calcinación preferiblemente es un horno rotatorio o calcinador de lecho fluidizado y similares.

60 Durante la calcinación, aunque el producto seco se puede calcinar inmediatamente a una temperatura dentro del intervalo de 500 a 750 °C, la calcinación se lleva a cabo más preferiblemente por calcinación preliminar en 1 a 2 etapas a una temperatura de 250 a 400 °C y/o de 400 a 490 °C, seguido de calcinación a una temperatura en el intervalo de 500 a 750 °C.

65 Cuando se produce acrilonitrilo por amoxidación en fase de vapor de propileno mediante oxígeno molecular (denominado simplemente oxígeno) y amoniaco usando el catalizador de la presente invención, se usa un reactor de lecho fluidizado que tiene instrumentos de enfriamiento.

Los ejemplos de un instrumento de enfriamiento incluyen un serpentín de enfriamiento, un tubo de enfriamiento y un

intercambiador de calor.

5 Cuando se lleva a cabo la amoxidación en fase de vapor, el aire como fuente de oxígeno es industrialmente ventajoso. También se puede usar aire enriquecido con oxígeno añadiendo oxígeno puro según sea necesario como fuente de oxígeno.

10 La concentración de propileno en la materia prima gaseosa se puede variar en un amplio intervalo, de forma adecuada es de 1 a 20 % en volumen y en particular preferiblemente de 3 a 15 % en volumen. La relación molar de propileno a oxígeno en la materia prima gaseosa (propileno:oxígeno) preferiblemente es de 1:1,5 a 1:3. Además, la relación molar de propileno a amoníaco en el gas de reacción (propileno:amoníaco) es preferiblemente de 1:1 a 1:1,5.

La materia prima gaseosa se puede diluir con un gas inerte o vapor de agua y similares.

15 La presión de la reacción cuando se lleva a cabo la amoxidación en fase de vapor, preferiblemente es de presión atmosférica a 500 kPa.

20 La temperatura de la reacción cuando se lleva a cabo la amoxidación en fase de vapor, preferiblemente está en el intervalo de 400 a 500°C.

25 La cantidad añadida de las sustancias que contiene molibdeno cuando se lleva a cabo la amoxidación en fase de vapor no está particularmente limitada con la condición de que el rendimiento del catalizador se mantenga durante mucho tiempo. Sin embargo, el molibdeno que está incluido en las sustancias que contienen molibdeno, preferiblemente es de 0,001 a 0,5% en masa con respecto al catalizador cargado en el reactor de lecho fluidizado para cada adición de las sustancias que contienen molibdeno, y más preferiblemente de 0,005 a 0,2% en masa. Si la cantidad de molibdeno es demasiado pequeña, puede no observarse la recuperación del rendimiento del acrilonitrilo. Si la cantidad de molibdeno es demasiado grande, la mejora del rendimiento de acrilonitrilo se reduciría debido a que la combustión del amoníaco aumenta. Además, la amoxidación en fase de vapor estable durante mucho tiempo sería difícil debido a que el molibdeno evaporado de las sustancias que contienen molibdeno añadidas cuando se lleva a cabo la amoxidación en fase de vapor, se adhiere al serpentín de enfriamiento y similares, dentro del reactor de lecho fluidizado.

35 Además, dicha cantidad de molibdeno preferiblemente se añade más de una vez en 1 a 30 días, y más preferiblemente se añade más de una vez en 1 a 7 días.

40 Además, el momento para añadir las sustancias que contienen molibdeno al catalizador cargado en el reactor de lecho fluidizado puede ser antes de que empiece la reacción. En otras palabras, las sustancias que contienen molibdeno así como el catalizador de la presente invención se pueden añadir al catalizador cargado en el reactor de lecho fluidizado antes de llevar a cabo la amoxidación.

Las sustancias que contienen molibdeno que se van a añadir cuando se lleva a cabo la amoxidación en fase de vapor no están particularmente limitadas. Sin embargo, se usan preferiblemente trióxido de molibdeno, ácido molíbdico, dimolibdato de amonio y paramolibdato de amonio.

45 EJEMPLOS

Ejemplo

50 Los efectos de la presente invención se indican mediante los siguientes ejemplos. El término "partes" en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se refieren a partes en masa.

Los ensayos de actividad del catalizador se llevaron a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

(1) Ensayo de actividad de los catalizadores:

55 Se llevó a cabo la producción de acrilonitrilo por amoxidación de propileno, usando un reactor de lecho fluidizado que tenía un diámetro interno de 43 mm y longitud de 1 m.

60 En ese momento, se introdujo un gas mezclado de propileno, amoníaco, aire y vapor de agua en una relación molar de 1/1,2/9,5/0,5 en el reactor a una velocidad lineal del gas de 8 cm/s, la temperatura de reacción se ajustó a 440 °C, y la presión de reacción se ajustó a 200 kPa. Además, se llevó a cabo un análisis del ensayo reactivo con una frecuencia de una o más veces por 100 h, y la cantidad de catalizador se ajustó de forma adecuada de modo que la tasa de conversión de propileno era de 98,0 a 98,2%.

65 Además, como serpentín de enfriamiento se instaló un tubo de acero al carbono en forma de U que tenía un diámetro interno de 2 mm y longitud de 150 mm en el reactor y se introdujo aire (temperatura ambiente) en el

serpentín a 1 Nm³/h durante la producción de un acrilonitrilo. Además, durante la producción de acrilonitrilo, se añadió 0,02% en masa de molibdeno con respecto a la masa de catalizador cargada en el reactor a la velocidad de una vez por semana en forma de paramolibdato de amonio.

5 Los análisis del ensayo reactivo se llevaron a cabo por cromatografía de gases.

Además, la tasa de conversión del propileno, selectividad del acrilonitrilo y rendimiento de acrilonitrilo se definieron de la forma indicada a continuación.

10 Tasa de conversión de propileno (%) = $Q/P \times 100$
 Selectividad de acrilonitrilo (%) = $R/Q \times 100$
 Rendimiento de acrilonitrilo (%) = $R/P \times 100$

Aquí, P representa el número de moles de propileno suministrados en la reacción, Q representa el número de moles

15 de propileno que han reaccionado y R representa el número de moles de acrilonitrilo formados.

Ejemplo 1

Se añadió una disolución de 1968,9 partes de paramolibdato de amonio disueltas en 4000 partes de agua a 7816,7 partes de sol de sílice al 30 % en masa mientras se agitaba, seguido de calentamiento a 45 °C (líquido A).

Por separado de lo anterior, se disolvieron 324,6 partes de nitrato de bismuto en 2000 partes de ácido nítrico al 17 % en masa mientras se agitaba, seguido de la adición secuencial de 675,8 partes de nitrato de hierro (III), 1459,3 partes de nitrato de níquel, 285,9 partes de nitrato de magnesio, 290,5 partes de nitrato de cerio, 162,3 partes de nitrato de cobalto, 223,1 partes de nitrato de cromo, 7,9 partes de nitrato potásico y 13,2 partes de nitrato de rubidio a esta disolución, seguido de calentamiento a 45 °C (líquido B).

Después de añadir el líquido B al líquido A mientras se agitaba, se añadieron a los mismos 258,5 partes de una disolución acuosa de metatungstato de amonio al 50% (50% en masa como WO₃) calentada a 45 °C para obtener una suspensión.

La suspensión resultante se secó con un secador por atomización de tipo disco rotatorio mientras se controlaba la temperatura en la entrada de aire caliente a 280 °C y la temperatura en la salida a 150 °C.

35 Después de calcinar preliminarmente el producto seco durante 2 h a 300 °C y después durante 2 h a 440 °C, el producto se calcinó en un calcinador de lecho fluidizado durante 3 h a 600 °C para obtener el catalizador 1.

La composición del catalizador 1 obtenido de esta forma se calculó a partir de las cantidades cargadas de las materias primas como se indica a continuación.

40 $Mo_{10}Bi_{0,6}Fe_{1,5}W_{0,5}Ni_{4,5}Mg_1Ce_{0,6}Co_{0,5}Cr_{0,5}K_{0,07}Rb_{0,08}O_x(SiO_2)_{35}$

Aquí, x representa la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los otros elementos (excluyendo el silicio).

45 Cuando se ensayó la actividad del catalizador resultante 1 en las condiciones indicadas antes en (1), el rendimiento de acrilonitrilo progresó favorablemente, demostrando un valor de 82,2% a las 50 h después del inicio de la reacción, 82,5% a las 500 h después del inicio de la reacción y 82,6% a las 1000 h después del inicio de la reacción. Los resultados se muestran en la tabla 3.

50 Ejemplos 2 a 6, ejemplos comparativos 1 a 5

Se produjo un catalizador que tenía la composición mostrada en la tabla 1 y la tabla 2 de la misma forma que en el ejemplo 1. En otras palabras, el catalizador se produjo de la misma forma que en el ejemplo 1 después de preparar las cantidades cargadas de las materias primas de cada elemento de acuerdo con las composiciones de catalizador deseadas. Sin embargo, se usaron materias primas de nitrato que incluían lantano (La), cinc (Zn), manganeso (Mn), germanio (Ge), paladio (Pd), rutenio (Ru) y cesio (Cs), materias primas de borato anhidro que incluían boro (B) y materias primas del ácido fosfórico al 85% en masa que incluían fósforo (P). Además, se cambiaron las condiciones de calcinación a las condiciones mostradas en la tabla 3.

60 Se llevó a cabo un ensayo de actividad del catalizador de la misma forma que en el ejemplo 1 en cada catalizador resultante. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 7

65 Se añadió una disolución de 1944,5 partes de paramolibdato de amonio disueltas en 4000 partes de agua a 7720,0 partes de sol de sílice al 30 % en masa mientras se agitaba, seguido de calentamiento a 45 °C (líquido A).

Por separado de lo anterior, se disolvieron 427,5 partes de nitrato de bismuto en 2000 partes de ácido nítrico al 17 % en masa mientras se agitaba, seguido de la adición secuencial de 519,1 partes de nitrato de hierro (III), 1345,1 partes de nitrato de níquel, 564,8 partes de nitrato de magnesio, 238,5 partes de nitrato de lantano, 96,2 partes de nitrato de cobalto, 14,6 partes de óxido de niobio, 7,8 partes de nitrato potásico y 13,0 partes de nitrato de rubidio a esta disolución, seguido de calentamiento a 45 °C (líquido B).

Además, una disolución de 143,8 partes de paratungstato de amonio disueltas en 800 partes de agua seguido de calentamiento a 60 °C. Se disolvieron 148,3 partes de nitrato de hierro (III) en 100 partes de agua mientras se agitaba (líquido C).

Después de añadir el líquido B al líquido A mientras se agitaba, se añadió a los mismos el líquido C para obtener una suspensión.

La suspensión resultante se secó con un secador por atomización de tipo disco rotatorio mientras se controlaba la temperatura en la entrada de aire caliente a 280 °C y la temperatura en la salida a 150 °C.

Después de calcinar preliminarmente el producto seco durante 2 h a 300 °C y después durante 2 h a 440 °C, el producto se calcinó en un calcinador de lecho fluidizado durante 3 h a 600 °C para obtener el catalizador 7.

La composición del catalizador 7 obtenido de esta forma se calculó a partir de las cantidades cargadas de las materias primas como se indica a continuación.



Aquí, x representa la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los otros elementos (excluyendo el silicio).

Cuando se ensayó la actividad del catalizador resultante 7 en las condiciones indicadas antes en (1), el rendimiento de acrilonitrilo progresó favorablemente, demostrando un valor de 82,2% a las 50 h después del inicio de la reacción, 82,4% a las 500 h después del inicio de la reacción y 82,4% a las 1000 h después del inicio de la reacción. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplos 8 y 9

Se produjo un catalizador que tenía la composición mostrada en la tabla 1 de la misma forma que en el ejemplo 7. En otras palabras, se produjo un catalizador de la misma forma que en el ejemplo 7 después de preparar las cantidades cargadas de las materias primas de cada elemento de acuerdo con las composiciones de catalizador deseadas. Sin embargo, se usaron materias primas de nitrato que incluían cerio (Ce), manganeso (Mn), cromo (Cr), neodimio (Nd), samario (Sm) y zirconio (Zr), materias primas de metavanadato de amonio que incluían vanadio (V) y materias primas de ácido telúrico que incluían telurio (Te). Además, las condiciones de calcinación se cambiaron a las condiciones mostradas en la tabla 3.

Se llevó a cabo un ensayo de actividad del catalizador de la misma forma que en el ejemplo 7 en cada catalizador resultante. Los resultados se muestran en la tabla 3.

El rendimiento de acrilonitrilo a las 1000 h después del inicio de la reacción comparado con 500 h después del inicio de la reacción estaba en el intervalo de -0,7 % a -0,5 % en los ejemplos comparativos 1 a 5 comparado con un intervalo de -0,2 % a 0,4 % en los ejemplos 1 a 9.

Ejemplo 10

Se añadió una disolución de 1777,9 partes de paramolibdato de amonio disueltas en 4000 partes de agua a 8067,0 partes de sol de sílice al 30 % en masa mientras se agitaba, seguido de calentamiento a 45 °C (líquido A).

Por separado de lo anterior, se disolvieron 293,1 partes de nitrato de bismuto en 2000 partes de ácido nítrico al 17 % en masa mientras se agitaba, seguido de la adición secuencial de 610,3 partes de nitrato de hierro (III), 466,9 partes de una disolución acuosa de metatungstato de amonio al 50% (50% en masa como WO₃), 878,5 partes de nitrato de níquel, 129,1 partes de nitrato de magnesio, 174,9 partes de nitrato de cerio, 439,6 partes de nitrato de cobalto, 144,5 partes de nitrato de manganeso, 604,5 partes de nitrato de cromo, 87,6 partes de nitrato de praseodimio, 15,3 partes de nitrato de potasio y 9,8 partes de nitrato de cesio a esta disolución, seguido de calentamiento a 45 °C (líquido B).

Después de añadir el líquido B al líquido A mientras se agitaba, se obtuvo una suspensión.

La suspensión resultante se secó con un secador por atomización de tipo disco rotatorio mientras se controlaba la

temperatura en la entrada de aire caliente a 280 °C y la temperatura en la salida a 150 °C.

Después de calcinar preliminarmente el producto seco durante 2 h a 300 °C y después durante 2 h a 440 °C, el producto se calcinó en un calcinador de lecho fluidizado durante 3 h a 570 °C para obtener el catalizador 10.

5

La composición del catalizador 10 obtenido de esta forma se calculó a partir de las cantidades cargadas de las materias primas como se indica a continuación.



10

Aquí, x representa la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los otros elementos (excluyendo el silicio).

15 Cuando se ensayó la actividad del catalizador resultante 10 en las condiciones indicadas antes en (1), el rendimiento de acrilonitrilo progresó favorablemente, demostrando un valor de 81,8% a las 50 h después del inicio de la reacción, 82,2% a las 500 h después del inicio de la reacción y 82,3% a las 1000 h después del inicio de la reacción. Los resultados se muestran en la tabla 3.

20 Ejemplo comparativo 6

20

Se produjo un catalizador que tenía la composición mostrada en la tabla 2 de la misma forma que en el ejemplo 10. En otras palabras, se produjo un catalizador de la misma forma que en el ejemplo 10 después de preparar las cantidades cargadas de las materias primas de cada elemento de acuerdo con las composiciones de catalizador deseadas. Además, las condiciones de calcinación se cambiaron a las mostradas en la tabla 3. Este catalizador es diferente del catalizador de la presente invención, aumentando el catalizador las relaciones en la composición de tungsteno en comparación con el catalizador del ejemplo 10.

25

Se llevó a cabo un ensayo de actividad del catalizador de la misma forma que en el ejemplo 10 en cada catalizador resultante. Los resultados se muestran en la tabla 3. Este ejemplo comparativo produjo un rendimiento de 80,9 % de acrilonitrilo a las 50 h después del inicio de la reacción comparado con 81,8 % de rendimiento de acrilonitrilo a las 50 h después del inicio de la reacción en el ejemplo 10. Además, el rendimiento de acrilonitrilo se redujo en 0,1% en este ejemplo comparativo con respecto al rendimiento de acrilonitrilo que aumentó en 0,5% en el ejemplo 10 a las 1000 h después del inicio de la reacción comparado con 50 h después del inicio de la reacción.

30

35 Ejemplo comparativo 7

Se produjo un catalizador que tenía la composición mostrada en la tabla 2 de la misma forma que en el ejemplo 10. En otras palabras, se produjo un catalizador de la misma forma que en el ejemplo 10 después de preparar las cantidades cargadas de las materias primas de cada elemento de acuerdo con las composiciones de catalizador deseadas. Además, las condiciones de calcinación se cambiaron a las condiciones mostradas en la tabla 3. Este catalizador era diferente del catalizador del ejemplo 10 en que la relación de cerio en la composición era 0.

40

Se llevó a cabo un ensayo de actividad del catalizador de la misma forma que en el ejemplo 10 en cada catalizador resultante. Los resultados se muestran en la tabla 3. Este ejemplo comparativo produjo un rendimiento de 81,0 % de acrilonitrilo a las 50 h después del inicio de la reacción comparado con 81,8 % de rendimiento de acrilonitrilo a las 50 h después del inicio de la reacción en el ejemplo 10. Además, el rendimiento de acrilonitrilo se redujo en 0,3% en este ejemplo comparativo comparado con el rendimiento de acrilonitrilo que aumentó en 0,5% en el ejemplo 10 a las 1000 h después del inicio de la reacción comparado con 50 h después del inicio de la reacción.

45

50 De acuerdo con los ejemplos anteriores y los ejemplos comparativos, se logró un alto rendimiento de producción de acrilonitrilo con un rendimiento estable con el uso del catalizador de la presente invención. Además, la diferencia de rendimiento de acrilonitrilo a las 50 h después del inicio de la reacción entre los ejemplos y ejemplos comparativos era menos de 1%. Sin embargo, industrialmente se han producido 250.000 toneladas de acrilonitrilo por año en instalaciones a gran escala, incluso instalaciones medias producen aproximadamente 100.000 toneladas por año.

55

60 Puesto que se han producido 5.000.000-6.000.000 toneladas de acrilonitrilo por año en todo el mundo, la diferencia de rendimiento del acrilonitrilo tiene un impacto importante en la industria de producción de acrilonitrilo. Además, la diferencia entre el rendimiento de acrilonitrilo a las 1000 h después del inicio de la reacción comparado con 50 h después del inicio de la reacción entre los ejemplos y ejemplos comparativos era menos de 1%. Sin embargo, la diferencia del rendimiento de acrilonitrilo puede tener un impacto importante en la industria de producción del acrilonitrilo debido a que los catalizadores se han usado durante varios años en la industria.

Tabla 1

Composición del catalizador (relación atómica)																
	Mo	Bi	Fe	W	Ni	Mg	A	B	C	D	E	F	G	Si	X/Y	
Ejemplos	1	10	0,6	1,5	0,5	4,5	1,0	Ce 0,6	Co 0,5	Cr 0,5			K Rb 0,07 0,08	35	0,97	
	2	10	0,4	1,3	0,2	3,3	1,5	La 0,8	Zn 0,2	Cr 1,0	Ge 0,2	B 0,2	K Rb 0,15 0,05	35	0,99	
	3	10	0,6	1,5	0,8	5,0	1,0	Ce 0,6		Cr 0,8			K Rb 0,15 0,05	35	0,95	
	4	10	0,8	1,5	0,2	4,8	1,2	Ce 0,6				Pd 0,01	P B 0,1 0,1	35	0,98	
	5	10	0,6	1,3	0,5	4,7	1,0	Ce 0,9	Co Mn 0,1 0,2	Cr 0,5			K Rb 0,07 0,08	35	0,95	
	6	10	0,6	1,5	0,5	4,5	0,5	Ce 0,5	Co 1,0	Cr 0,5		Ru 0,05	P 0,2	K Cs 0,07 0,08	40	0,98
	7	10	0,8	1,5	0,5	4,2	2,0	La 0,5	Co 0,3		Nb 0,1		K Rb 0,07 0,08	35	0,97	
	8	10	0,8	1,5	0,8	3,8	1,2	Ce 0,4	Mn 0,5	Cr Nd 0,8 0,2	Zr 0,2		K 0,15	35	0,97	
	9	10	0,5	1,8	0,5	3,5	1,5	Ce 1,0		Cr Sm 0,5 0,2	V 0,1	Te 0,2	K 0,2	45	0,95	
	10	10	0,6	1,5	10	3,0	0,5	Ce 0,4	Co Mn 1,5 0,5	Co Pr 1,5 0,2			K Cs 0,15 0,05	40	0,92	

Tabla 2

		Composición del catalizador (relación atómica)														
		Mo	Bi	Fe	W	Ni	Mg	A	B	C	D	E	F	G	Si	XY
Ejemplos comparativos	1	10,5	0,6	1,5		4,5	1,0	Ce 0,6	Co 0,5	Cr 0,5				K 0,07 Rb 0,08	35	0,97
	2	10	0,6	1,5		4,5	1,0	Ce 0,6	Co 0,5	Cr 0,5				K 0,07 Rb 0,08	35	0,92
	3	9,2	0,6	1,5	0,8	5,0	1,0	Ce 0,6		Cr 0,8				K 0,15 Rb 0,05	35	0,88
	4	10	0,6	1,5	0,8	4,2	1,0	Ce 0,6		Cr 0,8				K 0,15 Rb 0,05	35	1,02
	5	10	0,6	1,5	0,8	6,0		Ce 0,9		Cr 0,8				K 0,15 Rb 0,05	35	0,95
	6	10	0,6	1,5	1,7	3,0	0,5	Ce 0,4	Co Mn 1,5 0,5	Cr Pr 0,5 0,2				K 0,15 Cs 0,05	40	0,98
	7	10	0,6	1,5	1,0	3,0	0,5		Co Mn 1,5 0,5	Cr Pr 0,5 0,2				K 0,15 Cs 0,05	40	0,97

Tabla 3

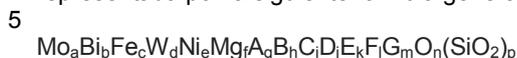
		Condiciones de calcinación		Condiciones de reacción	Rendimiento de acrilonitrilo (%)		
		Temperatura	Tiempo	Temperatura	Tiempo transcurrido (h)		
		(°C)	(h)	(°C)	50	500	1000
Ejemplos	1	600	3	440	82,2	82,5	82,6
	2	590	3	440	82,8	82,6	82,6
	3	590	3	440	82,0	82,2	82,3
	4	580	3	440	82,7	82,5	82,5
	5	610	3	440	82,0	81,9	81,9
	6	580	3	440	82,3	82,4	82,3
	7	600	3	440	82,5	82,4	82,4
	8	580	3	440	82,3	82,5	82,4
	9	610	3	440	82,2	82,3	82,3
	10	570	3	440	81,8	82,2	82,3
Ejemplos comparativos	1	600	3	440	82,3	81,9	81,6
	2	600	3	440	82,1	81,9	81,5
	3	590	3	440	81,5	81,3	81,0
	4	590	3	440	82,0	81,8	81,5
	5	590	3	440	82,1	81,8	81,6
	6	570	3	440	80,9	81,0	80,8
	7	570	3	440	81,0	80,9	80,7

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 5 El catalizador para producir acrilonitrilo de la presente invención, cuando se produce acrilonitrilo por amoxidación en fase de vapor de propileno, puede mantener un alto rendimiento de acrilonitrilo durante mucho tiempo con menos cantidad de adición de sustancias que contienen molibdeno comparado con el catalizador convencional. Como resultado, la cantidad de molibdeno vaporizado durante la reacción se puede reducir, dando como resultado depósitos de molibdeno muy disminuidos sobre los instrumentos de enfriamiento del reactor de lecho fluidizado.
- 10 Puesto que se puede producir acrilonitrilo de forma estable a lo largo de mucho tiempo usando el catalizador de la invención, el acrilonitrilo de la presente invención tiene considerable valor industrial.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de lecho fluidizado para producir acrilonitrilo que comprende una composición representada por la siguiente fórmula general



en la que, Mo representa Mo, Bi representa bismuto, Fe representa hierro, W representa tungsteno, Ni representa níquel, Mg representa magnesio, O representa oxígeno, el componente A representa al menos un elemento
 10 seleccionado del grupo que consiste en cerio y lantano, el componente B representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en calcio, estroncio, bario, manganeso, cobalto, cobre, cinc y cadmio, el componente C representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en ytrio, praseodimio, neodimio, samario, aluminio, cromo, galio e indio, el componente D representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, zirconio, vanadio, niobio, tántalo, germanio, estaño, plomo y antimonio, el
 15 componente E representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, renio, osmio, iridio, platino y plata, el componente F representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en fósforo, boro y telurio, el componente G representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y talio, SiO₂ representa sílice, a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n y p representan la relación atómica de cada elemento (silicio en el caso de la sílice), cuando a = 10, b = 0,1 a 1,5, c =
 20 0,5 a 3, d = 0,1 a 1,5, e = 0,1 a 8, f = 0,1 a 5, g = 0,1 a 1,5, h = 0 a 8, i = 0 a 3, j = 0 a 3, k = 0 a 3, l = 0 a 3, m = 0,01 a 2, p = 10 a 200 y n es la relación atómica de oxígeno requerida para satisfacer la valencia de cada uno de los elementos excluyendo el silicio, y $(a \times 2 + d \times 2) / (b \times 3 + c \times 3 + e \times 2 + f \times 2 + g \times 3 + h \times 2 + i \times 3 + m \times 1) = 0,90$ a 1,00.

2. Un procedimiento para producir acrilonitrilo, que comprende:

25 hacer reaccionar propileno, oxígeno molecular y amoniaco en presencia de un catalizador en el reactor de lecho fluidizado que tiene un instrumento de enfriamiento;

usar el catalizador de lecho fluidizado para producir acrilonitrilo de acuerdo con la reivindicación 1.