



24 JUL 1964

302425

PATENTE DE INVENCION

Your Case N<sup>o</sup> 736-Spain.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la preparación de un catalizador adaptado para su utilización en la fase de oxidación de vapor catalítica del isobutileno metacroleína".

=.=.=.=.=

*Solicitante:* HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en: 2 Park Avenue, New York 16, New York, EE. UU. de América.

=.=.=.=.=

El presente invento se relaciona con los procedimientos inherentes a la preparación de una acroleína inferior de una correspondiente olefina inferior por medio de una oxidación catalítica en la fase de vapor, y también a los catalizadores para

5.



302425

- uso en ella, de manera más particular a tal proceso y catalizador en donde el catalizador contiene cobre oxidado, molibdeno y cromo sobre una base refractaria, y en modo especial a tal proceso y catalizador en donde la metacroleína se prepara a partir de isobutilenc sobre tal catalizador incluyendo fosfato y en donde la base es carburo de sílice.
- 5.

- Las acroleínas inferiores tales como la misma acroleína y la alfa-metacroleína, son materiales de importancia en el comercio y se conocen varios procedimientos para su fabricación; sin embargo, estos procedimientos dejan mucho que desear en relación al rendimiento total, facilidad de recuperación, simplicidad en su manipulación, etc. En consecuencia, el arte se ve confrontado por el problema de lograr proporcionar estos materiales de materiales en bruto de bajo costo y de pronta adquisición en una manera aún más económica y conveniente de lo que es posible actualmente.
- 10.
- 15.

- Los descubrimientos relacionados con el invento y que se refieren a la solución de los problemas anteriormente citados, y los objetivos alcanzados de acuerdo con el invento como se muestra más adelante, incluyen el proporcionar:
- un procedimiento para la preparación de un catalizador adaptado para su utilización en la fase catalítica de vapor de la oxidación del isobutileno a metacroleína cuyo procedimiento comprende la preparación de una solución amoniacal acuosa de un haluro de cobre, un molibdato y un cromato, impregnando con la misma un material refractario, dejándola secar y activándola
- 20.
- 25.
- 30.



302425

- después a una temperatura de un grado de alrededor de 400° a 500°C., durante un período de tiempo de 5 a 25 horas, siendo las proporciones tales que con relación de un peso de fórmula del cobre como 1,0 el peso de
5. fórmula del molibdeno se halla en el grado de 0,05 a 2,0 y el peso de fórmula del cromo presente se encuentra en el grado de 0,05 a 2,0; un catalizador adaptado para su utilización en la fase catalítica de vapor de la oxidación del isobutileno a metacroleína, comprendiendo el citado catalizador cobre oxidado combinado, molibdeno y cromo sobre una base refractaria, encontrándose la cantidad de la mezcla combinada sobre la base en el grado de 1,0 al 20% por peso de la base, siendo la proporción de ingredientes en la mezcla tal
10. que con relación a un peso de fórmula del cobre de 1,0, el peso de fórmula del molibdeno se halla en el grado de 0,05 a 2,0 y el peso de fórmula del cromo presente se encuentra en el grado de 0,05 a 2,0;
15. el mismo proceso, en el cual la mezcla inicial incluye fosfato de amonio en una cantidad tal que el contenido de fosfato en la mezcla final se halla en el grado del 5 al 25% basado sobre el peso total del catalizador exclusivo de la base;
20. el mismo catalizador en que se incluye fósforo, calculándose la cantidad de fósforo como fosfato y siendo tal que el contenido del mismo se halla en el grado de 5 al 25% basado sobre el peso total del catalizador exclusivo de la base;
25. el mismo catalizador en que se comprende un 10% de la mezcla del catalizador sobre una base de carburo de
- 30.



302425

- silíce de una porosidad media y que comprende para un peso de fórmula del cobre, un peso de fórmula del molibdeno de 1,0, y un peso de fórmula del cromo de 1,0, siendo fosfato el 15% de la mezcla del catalizador;
5. un procedimiento para la fabricación de una acroleína inferior de la correspondiente olefina inferior cuyo procedimiento comprende el poner en contacto una mezcla gaseosa que comprende la citada olefina y oxígeno con un catalizador que comprende cobre oxidado combinado, molibdeno y cromo sobre una base refractaria,
10. encontrándose la cantidad de mezcla combinada sobre la base en el grado del 1,0 al 20% por peso de la base y siendo la proporción de ingredientes en la mezcla tal que con relación a un peso de fórmula del cobre como de 1,0, el peso de fórmula del molibdeno se halla en el grado de 0,05 a 2,0 y el peso de fórmula del cromo presente se encuentra en el grado del 0,05 al 2,0, siendo la temperatura de contacto del grado de 150° hasta alrededor de 600°C., y hallándose la
15. presión en el grado de alrededor de 1,0 a 15 atmósferas absolutas y la velocidad espacial en el grado de 500 a 4.000/hora;
20. un procedimiento en el cual el isobutileno se convierte en metacroleína a una temperatura del orden de alrededor de 200° a 450°C.;
25. un procedimiento en el cual la mezcla de reacción incluye vapor y la velocidad espacial añadida por el último que se encuentra en el orden de alrededor de 500 a 2.000/hora;
30. un procedimiento en el cual el catalizador incluye



fósforo, calculándose la cantidad de fósforo como fosfato, y siendo tal que el contenido del mismo se encuentra en el orden de 5 a 25%, preferiblemente 15%, basado sobre el peso total del catalizador exclusivo de la base;

5. y otros objetivos que podrán apreciarse como detalles o estructuras del invento, y que se encuentran detalladas más adelante.

El dibujo que se acompaña es una ilustración en forma esquemática de una forma del aparato que se adapta para su utilización en una de las estructuras del presente invento.

10.

Con objeto de indicar de una manera aún más detallada la naturaleza del presente invento, se dan los siguientes ejemplos de procedimientos típicos en los cuales las partes y porcentajes significan partes y porcentajes por pesos, respectivamente, a menos que se indique de otro modo, habiendo de comprenderse que estos ejemplos se presentan solamente como ilustrativos y no con intención de limitar los fines del invento.

15.

20.

#### EJEMPLO 1

Se hace referencia al dibujo que se acompaña como una ilustración del aparato que se utiliza en el presente ejemplo.

25.

El reactor 10 consiste en un tubo de acero de carbono 11 (4' x 1'') (con una tapa al fondo 16) en conexión en 13 cerca del extremo superior a otro (4' x 3/8") tubo de acero de carbono 12 con objeto de formar una U invertida. Las dos tuberías se en-

30.



- cuentran montadas en el interior de un sistema cerrado, calentado por medio de un encamisado eléctrico 24 de forma que pueden calentarse por un líquido tal como el Downtherm A, hasta 360°C. (por debajo de una presión de 80 p.s.i.g.). El tubo del reactor se llena con catalizador (después de levantar la tapa 14) a través de la abertura existente en su parte superior. El tubo de salida 18 va a través de la válvula 18a a un depurador de agua 19 antes de escaparse a través de 20, y tiene una salida lateral 17 y una válvula 17a para tomar muestras para los análisis. Se proporcionan pares termoeléctricos 21, 22 y 23, como lo son los calibradores de presión 26 y 27 (conectados a través de 26a y 27a respectivamente). La camisa se halla dotada de una válvula de desagüe 25.

El fondo del tubo precalentador se halla dotado de un colector 28 de manera que pueden suministrarse diferentes sustancias al reactor.

- El aire de un tanque a 2.000 p.s.i.g. se suministra a través de la línea 29, un regulador de flujo 30 y una válvula 31 al interior del tubo 28.

- El nitrógeno, cuando se utiliza para diluir el aire y reducir la concentración del oxígeno, se suministra a través de la línea 32 por medio de un regulador de flujo 33 y una válvula 34 a la línea 28.

El isobutileno tomado de un cilindro (por medio de la línea 35) se pasa a través del regulador de flujo 36 y la válvula 37 al tubo 28.

- El vapor, cuando se utiliza, se suministra como el agua por medio de una bomba de regulación y



1964

- 7 -

- después a través de serpentines calentadores para transformar el agua en vapor, que pasa a su vez a través de la línea 38 y la válvula 39 al tubo 28. El lado de salida de los serpentines de vapor puede tener un par
5. termoeléctrico para registrar la eficiencia del aparato productor del vapor. El colector se mantiene a 200°C., con la ayuda de una cinta eléctrica de calentamiento con objeto de evitar la condensación del vapor en el interior.
10. Una típica salida de gas contiene olefina sin reaccionar, metacroleína, otros compuestos carbonílicos, ácidos, dióxido de carbono y monóxido de carbono. La metacroleína y los materiales carbonílicos (tales como el acetaldehído y formaldehído) y los ácidos se recogen
15. en depuradores de agua después de su salida del reactor. Las pruebas han demostrado que alrededor de un 80/90% de la totalidad de la metacroleína se recoge en los dos primeros depuradores y que el 10% de las dos primeras cantidades lo es en el tercero; por lo tanto, prácticamente se recoge la totalidad en tres depuradores.
20. Cuando las cantidades de compuestos carbonílicos son elevadas, se utiliza un método polarográfico con objeto de verificar las cantidades de metacroleína. Pueden también utilizarse dispositivos de
25. gas cromatográfico.
- El catalizador, (aproximadamente 300 cc) se prepara a base de impregnar soluciones de agua de sales de metal sobre una base, generalmente carburo de sílice poroso, haciendo después que se evapore la mezcla hasta que se seque a 120°C., y colocando después
- 30.



la base impregnada en una superficie de mufla durante toda la noche (15 horas) a 400°C. hasta 500°C.

Cómo se utilizan los términos:

- (a) Velocidad del espacio
5.  $SV \text{ (hr.}^{-1}\text{)} \text{ (25}^\circ\text{C.)} = \frac{\text{volumen total de los gases a través del reactor (cc/hr)}}{\text{volumen del catalizador cc.}}$
- Todos los gases tomados a 25°C.
- (b) % Conversión =  $\frac{\text{isobutileno (en.-fuera)}}{\text{isobutileno total en.}} \times 100$
- 10.
- (c) % Selectividad =  $\frac{\text{moles metacroleína}}{\text{moles (carbonilo total + ácido + } \frac{1}{4} \text{ (CO}_2 \text{ + CO))}} \times 100$

- La metacroleína se determina por medio del polarógrafo;
15. el carbonilo total puede determinarse por la hidroxilamina reactiva; el ácido puede determinarse por dosificación al punto extremo de fenol-ftaleína; CO<sub>2</sub> puede determinarse por la absorción en la Ascarita usual; y CO puede determinarse por conversión a CO<sub>2</sub> en tubo
20. de Hopcalita usual seguido de la absorción en Ascarita.

- En los siguientes ejemplos, el catalizador que se utiliza en los siete primeros se prepara disolviendo cloruro de cobre en amoníaco para formar una solución, añadiendo a ésta molibdato de amonio, amonio de cromato, y fosfato de amonio. La solución resultante se mezcla con una base irregular de carburo de sílice calibre 4 y la base se impregna como ya se ha descrito. La cantidad de materiales impregnantes utilizados es tal que para 100 gms. de base, el peso añadido en el catalizador acabado es de 10 gms. La proporción de los materiales que se utilizan es tal que
- 25.
- 30.



2425

- para un peso de fórmula del cobre (Cu) de uno, el peso de fórmula del molibdeno (Mo) es de 1,0, el peso de fórmula del cromo (Cr) es de 1,0, y la cantidad de fósforo como fosfato ( $PO_4$ ) es del 15% basado sobre el peso de la mezcla del catalizador sobre la base. En el ejemplo 8, se utiliza un procedimiento similar, pero no se incluye fosfato alguno. En el Ejemplo 9, se utiliza un procedimiento similar con la excepción de que, inicialmente, es el bromuro de cobre el que se utiliza en vez del cloruro. En la segunda columna, el aire <sup>(a)</sup> contiene un 21% (vol.)  $O_2$  y un 79%  $N_2$ , la mezcla sintética <sup>(b)</sup> contiene un 8%  $O_2$  y un 92%  $N_2$ , y en la cuarta columna, el número entre paréntesis significa la cantidad añadida por el vapor a S. V.

15.	Ejem- plo N <sup>o</sup>	% i-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> en el aire <sup>(a)</sup> Sint. O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>	Temp. °C.	S. V. Hr.-l	Conv. %(Mol.)	Selectivi- dad%(Mol.) Metacrolei- na
	1	4,22 b	320	870(+545)	21,3	56
	2	5,36 b	328	2.100(+1.090)	11,6	53,8
20.	3	4,22 b	332	870(+545)	24,8	52
	4	1,61 a	329	2.000	24,3	44
	5	4,22 b	327	870	18,0	53
	6	1,61 a	352	2.060(+545)	36	34,8
	7	3,09 b	356	1.840(+545)	40,1	48,5
25.	8	4,7 a	357	2.000	21,4	35
	9	1,54 b	342	2.160	55	43

Pueden obtenerse resultados comparables a los precedentes con varias modificaciones, incluyendo las siguientes:

30. Mientras que en la composición del catalizador, los metales o ingredientes se encuentran probablemente en la forma de óxidos, sin embargo, por conveniencia, las proporciones se indican en los términos del elemento. Con relación al peso de fórmula del cobre



- como de 1,0, el molibdeno puede encontrarse en el grado de 0,05 a 2,0 pesos de fórmula, y el contenido de cromo puede hallarse en el grado de 0,05 a 2,0 pesos de fórmula; y el contenido de fósforo como fosfato
5. puede encontrarse en el grado de un 5 a un 25% basado sobre el peso total de la mezcla del catalizador, exclusiva de la base. El peso de la mezcla del catalizador con relación a la base puede hallarse en un grado de entre 1,0 a 20% con preferencia alrededor del 10%
10. basado sobre el peso de la base. Aunque el carburo de sílice de porosidad media se prefiere como base, pueden también utilizarse otros materiales de base refractarios, tales como el óxido de aluminio activado, alúmina atacada, sílice, alúndum, pómez y sus similares.
15. El material portador puede encontrarse en la forma de gránulos, terrones, bolitas, esferas, anillos, u otras piezas formadas, o en otras formas que pueden ser de un contorno más o menos irregular.
- En términos generales, a medida que se van
20. llevando a cabo los citados procedimientos, los vapores de la olefina entran en contacto con el catalizador en presencia de gas que contiene oxígeno a una temperatura de reacción y presión apropiadas. La temperatura de reacción puede ser de un grado de 150° hasta alrededor
25. de 600°C., con preferencia alrededor de 200° hasta alrededor de 450°C. La temperatura particular utilizada depende de la actividad del catalizador, la olefina particular tratada, la velocidad de espacio, y la proporción de la olefina con respecto al oxígeno. La
30. velocidad de espacio de la mezcla de reacción se halla



302425

5. por lo general en un grado de alrededor de 500 a 4.000/hora. Si se desea, puede incluirse el vapor como diluyente y en donde se utiliza de esta manera la velocidad de espacio añadida y puesta así a contribución, puede ser de un grado de 500 a 2.000/hora.

10. La temperatura se regula con objeto de obtener el grado deseado de conversión de la olefina, y también de la más elevada selectividad de la olefina convertida en la acroleína deseada o producto de acroleína sustituida.

15. Puede utilizarse en este procedimiento cualquier aparato apropiado para las reacciones de la fase de oxidación del vapor. Para una operación de base fijada, el catalizador puede contenerse en el interior de uno o más tubos de reacción alargados emplazados dentro de un baño de temperatura regulada o media. Pueden utilizarse una o más zonas de reacción. El reactor puede calentarse a temperatura de reacción antes o después de introducirse allí la mezcla de reacción. Si se utilizan una serie de zonas de reacción, todas o sólo una parte de uno o más de los reactantes puede introducirse en la mezcla de reacción inicial, introduciéndose el resto por uno o más orificios de admisión espaciados en la parte inferior a partir de la zona de reacción inicial.
- 20.
- 25.

30. Los resultados que se han obtenido de acuerdo con el invento son verdaderamente sorprendentes, especialmente en vista del gran número de materiales que se han ensayado como catalizadores sin lograr resultados satisfactorios. Por ejemplo, el óxido de cobre



302425

- basado sobre esferas de cobre da una conversión muy baja, al igual que hace el mismo óxido sobre otras bases tales como el carburo de sílice o la Aloxita. El óxido de molibdeno en tal composición da unos resultados escasos o insatisfactorios. El cobre o la plata o ambos juntos sobre el carburo de sílice dan también escasos resultados. También se obtienen escasos resultados con el óxido de cobre junto con el molibdeno oxidado y plata sobre bases similares. También, el óxido de cobre basado con el óxido de cromo da escasos resultados. Se obtienen igualmente resultados escasos con el sulfato de cobre sobre el óxido de sílice; u óxidos de bismuto, vanadio y molibdeno sobre la Aloxita; o clórido estañoso y óxidos de molibdeno y cromo sobre el carburo de sílice; u óxidos de bismuto, molibdeno y cromo sobre el carburo de sílice.
- 5.
- 10.
- 15.

La reacción puede llevarse a cabo a una presión atmosférica sustancial o algo por encima de ésta. El catalizador puede encontrarse en forma de base fija, forma de base hirviente, o en forma de flúido.

20.

Por lo general, la concentración de oxígeno en la reacción inicial puede encontrarse en un grado de alrededor de un 1 a un 10 por ciento del volumen. La proporción de mol de la olefina con respecto al oxígeno puede hallarse en un grado de 2 a 1 a 30 a 1. La mezcla de alimentación puede incluir diluyentes inertes tales como el nitrógeno, dióxido de carbono, hidrocarbono inferior, vapor y sus similares. Un grado general de presión puede ser de alrededor de 1 a 15 atmósferas absolutas. Una concentración de oxígeno inicial

25.

30.



30

preferida se halla en el grado de alrededor de 4 a 8 como porcentaje de volumen y una proporción preferente, inicial, de la olefina respecto al oxígeno será de 4 a 1 a 8 a 1.

5. Las condiciones de operación pueden ser tales que hay alrededor de un 20 a un 60% de la conversión de la olefina por paso y la selectividad de la aldehído se halla en el grado de alrededor de un 30 a un 70%. Las condiciones de operación se seleccionan con objeto de dar un rendimiento total máximo del producto deseado.

10. Puede utilizarse cualquier método conveniente para la recuperación del producto de la mezcla del gas reaccional. El gas puede depurarse con agua fría o solvente equivalente con objeto de separar el producto aldehído deseado, y éste se recobra subsiguientemente del solvente por destilación u otro procedimiento adecuado.

15. Los materiales alimentados y que no han reaccionado por completo pueden volverse al ciclo de la fase de reacción o tratarse ulteriormente en un sistema reactor subsecuente con la adición de uno o más reactivos, si así hiciese falta. Si se desea, la mezcla puede tratarse para extraer productos derivados con anterioridad a la reacción ulterior; p. e. la base depurada con cáustica acuosa para extraer el dióxido de carbono y los ácidos. Alternativamente, la mezcla gastada puede depurarse con un material de hidrocarburo de ebullición superior con objeto de absorber la olefina que no ha reaccionado, después de lo cual puede
- 20.
- 25.
- 30.



excluirse el gas. La olefina absorbida puede separarse de la solución solvente y utilizada otra vez en el suministro para el ciclo de reacción.

5. En términos generales, el proceso se lleva a cabo de forma continua, aunque es posible hacerlo en operaciones semi-continuas.

10. Aunque las ventajas de los procedimientos son particularmente notables cuando el isobutileno se convierte en metacroleína, se consiguen ventajas análogas con los mismos en la conversión del propileno en acroleína.

15. A la vista de lo anteriormente expuesto, la posibilidad de variaciones y modificaciones existente podrá apreciarse por aquél que se halle familiarizado con este ramo y se desea incluir dentro del invento todas las citadas variaciones y modificaciones excepto aquéllas que no entren dentro de los fines de las Reivindicaciones que se acompañan.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
25. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 25 de julio de 1963, nº Ser. No. 297.534, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
30. siendo lo que constituye la esencia del referido



30

invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR ADAPTADO PARA SU UTILIZACION EN LA FASE DE OXIDACION DE VAPOR CATALITICA DEL ISOBUTILENO

5. A METACROLEINA"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de un catalizador adaptado para su utilización en la fase de oxidación de vapor catalítica del isobutileno a metacroleína, caracterizado por comprender la preparación de una solución amoniacal acuosa de un haluro de cobre, un molibdato y un cromato, impregnando con los mismos un material acuoso, secándolo y después activándolo a una temperatura en el orden de alrededor de 400° a 500°c, durante un tiempo en el orden de 5 a 25 horas, siendo 15. tales las proporciones que con relación al peso de fórmula del cobre como de 1,0, el peso de fórmula del molibdeno se halla en el orden de 0,05 a 2,0 y el peso de fórmula del cromo presente se encuentra en el orden de 0,05 a 2,0.

20. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla inicial incluye fosfato de amonio en una cantidad tal que el contenido de fosfato en la mezcla final se halla en el orden de un 5 a un 25% basado sobre el peso total del catalizador 25. exclusivo de la base.

30. 3ª.- "Procedimiento para la preparación de un catalizador adaptado para su utilización en la fase de oxidación de vapor catalítica del isobutileno a metacroleína"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo



adjunto.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 JUL. 1964

HALCON INTERNATIONAL INC.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO