

317291

Patente de Invención

Ref: 265.B.55.

317291

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la oxidación catalítica
de olefinas"

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad francesa, residente en 16 Cours Albert 1er, Paris 8^e, Francia.

Este invento se refiere a la oxidación de olefinas, por medio del oxígeno, aplicando un nuevo sistema catalítico. El invento se relaciona, muy especialmente, con este nuevo catalizador. Aunque el procedimiento y el cata

5.



317291

lizador nuevos se aplique a distintos tipos de oxidación, resultan especialmente útiles para la producción de aldehidos no saturados, por la fijación del oxígeno en las olefinas; un caso práctico importante de esta producción es el de la acroleina, preparada -
5. partiendo del propileno y del aire.

Para la realización de estas reacciones, se han propuesto distintos catalizadores pero, hasta ahora, no ha sido posible llegar a rendimientos verdaderamente interesantes de aldehido, con respecto a la olefina consumida; no se alcanza un rendimiento superior al 85%. Además, los sistemas catalíticos que proporcionan buenos resultados, son generalmente bastante costosos, como se da el caso, por ejemplo, en los catalizadores conocidos a base de telurio.
10.
15.

Este invento permite, por el contrario, llegar a rendimientos elevados de aldehido, a saber, 95% o más, con respecto al peso de olefina transformada; por añadidura, el sistema catalítico de acuerdo con -
20. este invento, es de una preparación fácil y muy económica.

El nuevo procedimiento de acuerdo con este invento, consiste en oxidar una olefina, que contenga un número de átomos de carbono igual o superior a 3, por medio del oxígeno más o menos diluido con nitrógeno, en presencia de una masa catalítica que contenga, a la vez, óxidos de arsénico y de molibdeno y, con -
25. preferencia, también, fósforo, estando estos elementos en su máximo grado de oxidación.

30. En el caso, especialmente interesante para



la industria, en que se trata de oxidar el propileno al estado de acroleina, la forma de aplicación preferida de este invento, comprende la oxidación por medio del aire a temperaturas del orden de 350 a 500°C,

5. especialmente alrededor de 370-450°C; los óxidos que constituyen el catalizador, se fijan, en general, en una masa de soporte clásica.

El sistema catalítico de acuerdo con este invento, comprende, como constituyentes esenciales, los óxidos As_2O_5 , y MoO_3 y, con preferencia, también P_2O_5 , cuyas proporciones relativas pueden variar bastante, pero, sin embargo, de tal modo que Mo o As no puedan hallarse más que al estado de trazas. Así, la relación atómica $Mo/(P + As)$ puede variar aproximadamente de 0,02 a 5, con margen preferente hacia 0,1 a 1. La relación As/P ha de ser superior a 0,1, aunque puede tender hacia el infinito, ya que P puede estar eventualmente ausente; su valor, con preferencia, es del orden de 0,1 a 2, o mejor, de 0,4 a 1. En efecto, la presencia de P_2O_5 en el nuevo sistema catalítico, es muy útil; es importante para la obtención de buenas proporciones de conversión.

Se obtienen buenos resultados cuando el sistema que contiene los tres óxidos indicados se encuentra en la forma de una combinación del tipo fosfo-arseniato de molibdeno.

El nuevo catalizador puede tener, como soporte, cualquier materia cuyo empleo a este efecto sea conocido, especialmente una materia a base de sílice y/o de alúmina, por ejemplo, alúmina absorbente,



317291

bauxita, kaolin, piedra pomez u otra. Se obtienen -
muy buenos resultados con soportes de gel de sílice.

- Un modo de trabajo muy práctico, para la -
preparación del catalizador de acuerdo con este in-
5. v^{ento}, consiste en añadir el soporte a una solución
acuosa de los tres óxidos, o en impregnarlo con ella;
en secar la mezcla así formada y en calcinarle inme-
diatamente, con preferencia a una temperatura supe-
rior a la en que el catalizador ha de funcionar. En
10. general convienen bien las temperaturas de calcina-
ción de unos 500°C, por ejemplo, de 450° a 550°C. -
Así se obtiene, en general, una masa catalítica poro-
sa, que contiene, con preferencia, de 95% a 50% en -
peso de materia soporte y de 5% a 50% de sistema ter-
15. nario $P_2O_5-As_2O_5-MoO_3$, en condiciones de utilización.

- De acuerdo con un rasgo especial de este in-
v^{ento}, el nuevo sistema catalítico puede contener, -
además de sus tres óxidos principales, el óxido de -
otro elemento del 5° grupo de la clasificación periódi-
20. ca, al que pertenecen el fósforo y el arsénico. Así,
un catalizador de acuerdo con este rasgo particular,
contiene vanadio en forma de uno o varios de los óxi-
dos de este elemento. Si se utiliza V_2O_5 , su disolu-
ción se realiza con preferencia por adición de un re-
25. ductor que de origen a la formación de una sal de va-
nadio, más soluble.

- En la aplicación del catalizador de acuerdo
con este invento a la oxidación del propileno al es-
tado de acroleína, la duración del contacto de la -
30. mezcla de hidrocarburo y de oxígeno con la masa cata



317291

lítica, puede variar a voluntad, pero es preferible que sea del orden de 0,5 a 15 segundos, o mejor de 1 a 5 segundos, para temperaturas de 400° a 450°C.

- En esta fabricación de la acroleína, la mezcla de propileno y el aire, puede contener una proporción del último, tal que el oxígeno esté en exceso con respecto al hidrocarburo. Puede procederse, - por ejemplo, especialmente, con excesos de oxígeno - de 10 a 100%. Sin embargo, para excesos de hasta alrededor de 50%, es conveniente regular de modo adecuado el contenido de vapor de agua de la mezcla gaseosa, para evitar el régimen explosivo; este régimen puede evitarse también por cualesquiera otros medios conocidos, en especial, por el empleo de un aparato que utilice el catalizador en forma de un lecho o capa fluidizado, en el que la explosión no es de temer.
- 5.
- 10.
- 15.

Con preferencia, el exceso de oxígeno con respecto al que sería teóricamente necesario, es de 20% a 40%.

- 20.
- Por otra parte, es posible trabajar con una mezcla estequiométrica, por lo que se refiere al propileno y al oxígeno, o bien con un exceso de propileno; en este último caso, es mejor, para resultados económicos, no rebasar un exceso de 20% en hidrocarburo.
- 25.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1 -

- 30.
- Después de disolver 4,7 g de ácido orto-arsénico en 6,6 g de ácido fosfórico, se agregan a la so-



lución obtenida 1,88 g de ácido fosfomolibdico. El volumen de la solución se completa a 30 cc, por adición de agua destilada. A continuación, se impregnan con esta solución 25 g de gel de sílice macroporoso, después de lo cual el gel se seca a 140°C durante 5 horas; a continuación se calcina durante 12 horas a 520°C.

El catalizador calcinado así obtenido, tiene, sensiblemente, la composición $\text{MoO}_3 \cdot 3,4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,55\text{As}_2\text{O}_5$, abstracción hecha de la sílice; se ensaya en un tubo de acero inoxidable de 12 mm de diámetro, en el que se introducen 10 cc de masa catalítica. El tubo reactor se mantiene a 430°C en un baño de sal mientras se hace pasar a su interior una corriente gaseosa, formada por 71 volúmenes de aire (o sea, 17.7 de oxígeno), 14 volúmenes de propileno y 15 volúmenes de vapor de agua, en mezcla.

El caudal gaseoso es de 11,3 litros/hora, expresado en litros a 0°C a 760 mm de Hg, lo cual corresponde a un tiempo de contacto de 1,25 segundos entre el gas y el catalizador. En estas condiciones, a cada pasada sobre el catalizador, se transforma en acroleína el 14% del propileno entrante, mientras que la fracción no transformada, puede reciclarse. El propileno consumido se convierte en acroleína con un rendimiento (selectividad) de 93%.

EJEMPLO 2 -

La masa catalítica se prepara de igual modo que en el Ejemplo 1, a partir de 3,76 g de ácido fosfomolibdico, 4,7 g de ácido arsénico y 6,6 g de ácido -



fosfórico, o sea, con un contenido de MoO_3 doble del Ejemplo anterior. Las proporciones de los óxidos activos en presencia, son, aproximadamente, $2\text{MoO}_3 \cdot 3,45\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,55\text{As}_2\text{O}_5$. A 420°C , en igualdad de todas las demás -

5. condiciones de ensayo, con respecto a las anteriores, la acroleína se obtiene con un rendimiento (selectividad) de 95% en relación con el propileno transformado; por pasada, se convierte en este aldehído el 25% del - propileno introducido.

10. EJEMPLO 3 -

En la composición del catalizador de acuerdo con el Ejemplo 1, se ha cuadruplicado el contenido de Mo, substituyendo los 1,88 g de ácido fosfomolibdico - por 7,52 g; las cantidades de los demás componentes no se alteraron. Se tiene, sensiblemente $4\text{MoO}_3 \cdot 3,7\text{P}_2\text{O}_5 \cdot$

15. $1,55\text{As}_2\text{O}_5$. El ensayo del catalizador se realiza en - las mismas condiciones anteriores, salvo que la temperatura es de 426°C . La acroleína se obtiene en este - caso con un rendimiento de 94% con respecto al propileno que ha reaccionado, siendo de 33% la proporción de transformación del propileno; el restante se hace circular de nuevo en nuevas pasadas sobre el cataliza-

20. dor.

EJEMPLO 4 -

25. El catalizador de los Ejemplos anteriores se modifica por la substitución de una parte del As_2O_5 , por V_2O_5 . Para ello, a 40 cc de agua, se añaden 1,21 g de V_2O_5 , 2,51 g de ácido fosfomolibdico, 6,16 g de ácido fosfórico y 3,07 g de ácido arsénico. Se eleva

30. a la ebullición y se agrega ácido oxálico en pequeñas



porciones, hasta la disolución completa del anhídrido vanádico. Así se tiene: $2\text{MoO}_3 \cdot 3,75\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,22\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 0,9\text{V}_2\text{O}_5$.

La solución obtenida se utiliza para impregnar 30 g de gel de sílice macroporoso. Después de secado, el gel -

5. impregnado se calcina a 500°C durante 4 horas.

La masa catalítica así formada, se ensaya a 404°C ; las demás condiciones de trabajo, son iguales a las de los Ejemplos anteriores.

10. La acroleína se produce en este caso con un rendimiento de 81% con respecto al propileno, mientras que la conversión de éste llega al 21%.

EJEMPLO 5 -

15. En la preparación del catalizador de acuerdo con la técnica del Ejemplo 1, se han empleado 3,76 g de ácido fosfomolibdico, 4,7 g de ácido arsénico y 4 g de ácido fosfórico, lo cual da origen a una composición próxima a $2\text{MoO}_3 \cdot 2,1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,55\text{As}_2\text{O}_5$, o sea, a una relación atómica $\text{Mo}/(\text{As}+\text{P})$ de 0,274 para $\text{As}/\text{P} = 0,74$.

20. La cantidad de gel de sílice era todavía de 25 g. Ensayado a 400°C , este catalizador ha dado un rendimiento en acroleína, con respecto al propileno - consumido (selectividad) de 94% para una proporción - de conversión de 36%.

EJEMPLO 6 -

25. En la fórmula del Ejemplo 5, se ha suprimido todo P_2O_5 , llegando así al sistema catalítico binario $2\text{MoO}_3 \cdot 1,55\text{As}_2\text{O}_5$. En las mismas condiciones anteriores, el rendimiento ha sido de 95%, pero la conversión solamente de 8%, lo cual demuestra el interés de la presencia de P_2O_5 en el catalizador.

30.



EJEMPLO 7 -

El catalizador se ha preparado como en los Ejemplos 1 a 3 y 5, pero partiendo de 11,3 g de ácido arsénico para 4 kg de ácido fosfórico y 3,76 g de ácido fosfomolibdico con 25 g de gel de sílice. El sistema catalítico obtenido, era pues más rico en As que en los Ejemplos anteriores; las proporciones de óxidos activos eran sensiblemente: $2\text{MoO}_3 \cdot 2,1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,75\text{As}_2\text{O}_5$: La oxidación del propileno a 400°C sobre este catalizador calcinado, en las mismas condiciones anteriores, ha dado un rendimiento de 97% y una proporción de conversión de 42%, lo cual constituye una mejora evidente en comparación con los demás Ejemplos.

15.

N O T A

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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 14 de Septiembre de 1.964 bajo el nº PV.988.011 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento para la oxidación catalítica de olefinas", caracterizándose por lo siguiente:

30.



317291

- 1ª.- "Procedimiento para la oxidación catalítica de olefinas" a aldehído insaturado, caracterizado por hacerse pasar una mezcla gaseosa de olefina con oxígeno y nitrógeno, entre 350 y 500°C, en contacto con un catalizador que contiene por lo menos MoO_3 y As_2O_5 previamente calcinados juntos, y con preferencia también P_2O_5 , estando comprendida entre 0,02 y 5 la relación del número de átomos de Mo al número de átomos As o As + P en el catalizador.
- 5.
- 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª caracterizado porque la relación atómica As/P, en el catalizador, es de 0,1 a 2 y, con preferencia, de 0,4 a 1.
- 10.
- 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª - caracterizado porque el catalizador se compone de 1 mol de MoO_3 con 0,3 a 3 moles As_2O_5 , fijadas en un soporte de alúmina y/o de sílice.
- 15.
- 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª - caracterizado porque el catalizador se compone de 1 mol de MoO_3 con 0,3 a 3 moles As_2O_5 y 0,5 a 5 moles P_2O_5 fijadas en un soporte de alúmina y/o de sílice.
- 20.
- 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el catalizador contiene además V_2O_5 .
- 25.
- 6ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el hidrocarburo es el propileno, el aldehído es la acroleína, y la temperatura de oxidación es de 370° a 450°C.
- 30.
- 7ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el catalizador



se fija en un soporte de sílice y/o alúmina cuya proporción ponderal en la masa catalítica es de 50% a 95%.

50. 8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa conviene vapor de agua.

10. 9ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa contiene un exceso de oxígeno de 20% a 40%, con respecto a la proporción estequiométrica de éste último.

15. 10ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la velocidad de paso del gas sobre el catalizador es tal que el contacto del gas con el catalizador sea de 0,5 a 15 segundos.

11ª.- "Procedimiento para la oxidación catalítica de olefinas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 9 SEP. 1965

Madrid,

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,

I. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmador A. GARCIA BRAVO

