



1966

CERTIFICADO

30703

DE

ADICION

por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 308.313", por "Procedimiento de preparación de aldehidos y ácidos no saturados y catalizador para su realización", a favor de la firma estadounidense THE B. F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en AKRON, Ohio, Estados Unidos de América.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente Certificado de Adición se refiere a mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal N^o 308.313 por "Procedimiento de preparación de aldehidos y ácidos no saturados y catalizador para su realización".

5. Conciérne esta invención a nuevos y útiles catalizadores y a un procedimiento de preparación de aldehidos y ácidos no saturados, carboxílicos, mediante oxidación a una elevada temperatura de hidrocarburos no saturados, como adicional a la precitada Patente Principal de 14 de Enero de 1965.
10. La invención se refiere más particularmente a catalizadores



- que comprenden molibdato de manganeso, óxido de telurio y óxido fosforoso en una relación molar de 100 Mn MoO₄, 10-100 TeO₂ y 50 P₂O₅ y a un procedimiento de preparación de acroleína, metacroleína, ácido acrílico o ácido metacrílico, mediante el
5. paso de vapores de vapores de propileno o isobutileno y un gas conteniendo oxígeno sobre el catalizador, a una temperatura desde alrededor de 325°C. hasta alrededor de 550°C. El catalizador puede ser también designado como Mn₁₀Mo₁₀Te₁₋₁₀P₁₀O₂₇₋₁₁₀ en donde P está en la forma de un óxido.
10. Se han hecho numerosos intentos en el pasado para preparar productos en estado de oxidación más alta desde hidrocarburos, especialmente desde hidrocarburos normalmente gaseosos. Los anteriores catalizadores y procedimientos para oxidar hidrocarburos gaseosos monocolefínicos a aldehídos no saturados mono-
15. olefínicamente o ácidos carboxílicos no saturados monocolefínicamente con el mismo número de átomos de carbono que el hidrocarburo, tropezaron con serios defectos. El catalizador, o tenía una vida activa muy corta, o convertían solamente una porción del hidrocarburo a los deseados grupos de extremo por paso;
20. oxidaban excesivamente al hidrocarburo para formar altas proporciones de monóxido de carbono o dióxido de carbono o de ambos; no son suficientemente selectivos de suerte que la molécula del hidrocarburo es atacada en la no saturación olefínica y en un grupo metil; o la oxidación de la olefina no sigue más allá del escalón aldehído.
25. En la referida Patente Principal se describe un catalizador que tiene rara vez larga vida, que puede convertir una cantidad sustancial, más del 50% por pase, de una monocolefina gaseosa tal como propileno o isobutileno, para producir muy altas proporciones de acroleína, metacroleína y ácido acrílico o ácido metacrí-
- 30.



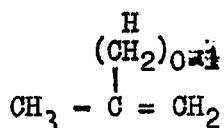
lico. Es también inesperado encontrar un catalizador que produce una amplia relación de aldehído olefínico a ácido carboxílico no saturado monocolefínicamente mediante cambios controlables en condiciones de reacción o composición catalizadora.

- 5. Este catalizador contenía MoO_3 , TeO_2 y MnP_2O_7 . En esta invención se ha encontrado ahora un catalizador que con un diferente contenido de Mn es igualmente eficiente. Los eficientes porcentajes mol de alrededor de 10 hasta alrededor de 35 para el aldehído y de alrededor de 45 hasta alrededor de 55 para el
- 10. ácido carboxílico no saturado han sido obtenidos con el catalizador y procedimiento de esta invención en la que el manganeso está presente como el molibdato y el fosforoso como el óxido.

LOS REACTANTES

- 15. Los reactantes esenciales son (1) propileno o isobutileno y (2) un gas conteniendo oxígeno, que puede ser oxígeno puro, oxígeno diluido con una gas inerte, aire enriquecido en oxígeno o aire sin oxígeno adicional. Por razones de economía, es preferido el aire conteniendo oxígeno.

- 20. Para los fines de esta invención, los hidrocarburos que son oxidados puede ser definidos genéricamente por la fórmula



- 25. en la que es también evidente que los productos finales formados resulta desde la oxidación de un grupo metil solamente en la molécula del hidrocarburo mientras que el terminal $\text{CH}_2=\text{C}$ permanece intacto.

- 30. Las relaciones estequiométricas de oxígeno a olefina para los propósitos de esta invención son 1.5 a 1. Puede ser usadas cantidades ligeramente inferiores de oxígeno en un sacrificio



del rendimiento. Sin embargo, es preferible usar de un 33 a un 66% de oxígeno en exceso. Una relación útil es la de 1.5 a 4 moles de oxígeno por mol de olefina. Mayores excesos no perjudican los rendimientos de aldehidos y ácidos, pero por

5. consideraciones prácticas un exceso muy superior al 100% podría requerir grandes equipos para una capacidad de producción dada.

La adición de vapor en el reactor en compañía del hidrocarburo y del gas conteniendo oxígeno es deseable pero no absolutamente esencial. La función del vapor no está clara, pero parece reducir la cantidad de monóxido y dióxido de carbono en los gases efluentes.

10.

Otros gases diluentes puede ser usados. Sorprendentemente, hidrocarburos saturados tal como propano, son más bien inertes bajo las condiciones de reacción. Pueden ser usados como diluentes si se desea conocidos gases inertes tales como nitrógeno, argón, kriptón u otros, pero no son preferidos dado el coste que agregan.

15.

EL CATALIZADOR Y SU PREPARACION

20.

Hay varios procedimientos para la preparación del catalizador, que puede estar sostenido o no sostenido. Los catalizadores sostenidos pueden ser preparados mediante adición de un soporte seco o una pasta acuosa del mismo en una dispersión o solución acuosa de catalizador o los ingredientes de catalizador acuoso pueden ser añadidos a una pasta del soporte.

25.

Alternativamente, puede prepararse en agua una pasta de los ingredientes del catalizador, secada después y horneada. Para catalizadores soportados la pasta acuosa de los ingredientes del catalizador puede ser añadida a una suspensión acuosa del soporte o viceversa y seguidamente secada y horneada.

30.



Otro procedimiento es combinar los ingredientes secos del tamaño de partícula deseado y mezclarlos entonces enteramente. Se obtienen en toda la mezcla partículas del tamaño uniforme que se desea.

5. Un ejemplo específico del procedimiento por solución es ahora expuesto.
 - (a) Un mol de pasta de $MnMoO_4$ en 100 ml. de agua.
 - (b) 89,2 g. de pasta de telurato de amonio en 100 ml. de agua.
10. Añadir la pasta de telurato a la pasta de molibdato de manganeso.
 - (c) Añadir 115,3 g. de 85% H_3PO_4 a la mezcla de pastas.Seca la mezcla en un baño de vapor se la hornea durante 16 horas a 400°C. Seguidamente es triturado el catalizador al deseado tamaño de malla de criba, tal como malla 10-18, y se tamiza. Para catalizadores soportados puede ser añadida a los ingredientes del catalizador una pasta acuosa, o viceversa, antes del secado y horneado.

Un catalizador soportado puede ser preparado mediante la agregación a la pasta de 240 gramos de una dispersión coloidal acuosa de sílice microesferoidal en una concentración de 30-35% SiO_2 (Ludox H.S.). La sílice puede ser también añadida a uno de los ingredientes individuales.

Entre los soportes adecuados están la sílice, materiales conteniendo sílice, tales como tierras diatomáceas, kieselgur, carburo de silicio, arcilla, óxidos de aluminio y aún carbón, aunque este último tiende a ser consumido durante la reacción.La estructura química exacta del catalizador hecho por los antes indicados procedimientos no es conocida, pero catalizadores con relaciones molares de alrededor de 100 Mn, 100 Mo, de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



10 a 100 Te y 100 P, pueden ser usadas para oxidar el hidrocarburo monoolefínico a aldehído y/o ácido carboxílico. El catalizador contiene oxígeno combinado químicamente de suerte que la fórmula genérica puede escribirse así $MnMoO_4 \cdot 100 TeO_2$ 10-100

5. P_2O_5 50. La relación molar de Mn a P es preferiblemente de alrededor de 1 : 1.

Un catalizador preferido es uno que tenga una relación de 100 $MnMoO_4$, 33 TeO_2 y 16,5 P_2O_5 a causa que da altos rendimientos de productos deseados, y el soporte preferido es sílice a

10. causa de su bajo coste y buenas características de fluidez. Preferiblemente el catalizador contiene una mayor proporción de $MnMoO_4$ con menores proporciones de TeO_2 y P_2O_5 y la relación molar de Mn a P es de alrededor de 1 : 1.

CONDICIONES DE REACCION

15. La reacción puede ser llevada a cabo en un lecho de catalizador estacionario o fluidificado.

La temperatura de reacción puede ir desde alrededor de 300 hasta 450°C. para la oxidación de propileno pero la escala preferida es desde alrededor de 350 hasta alrededor de 450°C. Por debajo de 350°C. la conversión por pase es más baja que la deseable y la temperatura baja tiende a producir más aldehído que el que se desea. Usualmente, un tiempo de contacto más prolongado es necesario a temperaturas más bajas para obtener el rendimiento de productos deseados obtenible a temperaturas más altas. Por encima de 425°C, en la oxidación de propileno algunos de los productos finales deseados aparecen como oxidados a óxidos de carbono. Esto es mucho más manifiesto a 450°C. Para isobutileno, las temperaturas de oxidación de 375-550 son deseables siendo la escala preferida de 300 a 450°C.

20. 25. 30. La relación molar de oxígeno a propileno o isobutileno deberá



- ser a lo menos de 2 a 1 para buena conversión y rendimiento. Algún exceso de oxígeno, 33 a 66 mol % es aún más deseable y es preferido. No hay límite superior crítico respecto a la cantidad de oxígeno, pero cuando se usa aire, como el gas que
5. contiene oxígeno resultará evidente que este gran exceso requerirá grandes reactores, bombeos, compresiones y otros equipos auxiliares para una cantidad dada del producto final deseado. Es por lo tanto mejor limitar la cantidad de aire para proveer un exceso de oxígeno de 33 a 66%. Esta escala provee la
10. mayor proporción de ácido, bajo condiciones de reacción dadas. También es necesario cuidado para evitar una mezcla explosiva, limitando la ayuda de aire en aquella dirección.
- La relación molar de vapor a propileno o isobutileno puede ir desde 0 hasta alrededor de 5 a 7, pero los mejores resultados se obtienen con relaciones molares de desde alrededor de 3
15. hasta 5 por mol de olefina, y por esta razón son preferidas.
- El tiempo de contacto puede variar considerablemente en el orden de desde alrededor de 2 hasta 70 segundos. Los mejores resultados se obtienen en el orden de desde 8 a 54 segundos y esta
20. gradación es preferida. Tiempos de contacto más prolongados usualmente favorecen la producción de ácido a una temperatura dada.
- El tamaño de partícula de catalizador para operaciones en que se usa lecho esrable, va desde 10 hasta 18 de malla. Como es
25. sabido, para lechos fijos, el tamaño puede ser de orden más grande de tamaño de partícula.
- Para sistemas de lecho fluido el tamaño de catalizador deberá ser desde 80 hasta 325 de malla (U.S. Sieve) (tamizado de Estados Unidos).
30. La reacción puede ser llevada a cabo a la presión atmosférica.



rica, en un vacío parcial o bajo presión inducida hasta 50 - 100 P.S.I. (3,50 a 7,00 kg./cm²). La presión atmosférica es preferida para sistemas de lecho estable y una presión de 1 a 100 P.S.I. (0.07 Kg. a 7.00 Kg/cm²) para reacciones en lecho fluido. Es ventajoso operar a una presión que sea inferior al punto de rocío del ácido no saturado a la temperatura de reacción.

Los datos en los ejemplos, mostrados como consecuencia de las realizaciones efectuadas, ponen de manifiesto que amplias variaciones en porcentajes de ácidos no saturados y aldehídos se pueden obtener con un único catalizador, usando determinadas relaciones de reactantes pero cambiando la temperatura y/o el tiempo de contacto. Ulterior variación es obtenible controlando otras variables en la reacción incluyendo las composiciones de catalizador dentro de los límites aquí expuestos.

Los ejemplos se han mostrado para ilustrar la invención pero no para limitarla.

LOS EJEMPLOS

Una serie de realizaciones se hicieron en un reactor de lecho estable de tubo de vidrio (Vycor) de alta sílice de 12 pulgadas de largo (30,48 cm.) y 30 mm. de diámetro exterior. El reactor tenía tres admisiones, una para aire, otra para vapor y otra para propileno. Enrollados sobre el reactor había tres espirales exteriores eléctricamente accionadas. Uno de los arrollamientos se extendía a lo largo de toda la longitud del reactor y cada uno de los restantes arrollamientos se extendía solamente alrededor de una mitad de la longitud del reactor.

Los vapores de salida fueron pasados a través de un corto condensador enfriado con agua. Los gases no condensados fueron pasados a través de un cromatógrafo (Perkin-Elmer modelo 154D) y continuamente analizados. El líquido condensado fué pesado y



seguidamente analizado por ácido acrílico y acroleína en el cromatógrafo de gas.

5. Se llenó alrededor de un 90% de la capacidad del reactor con 170 ml. de un catalizador hecho por el procedimiento de solución antes descrito, teniendo una relación de 100 MnMoO₄, 33 TeO₂ y 16,5 P₂O₅. Empíricamente, el catalizador puede formularse así Mn₁₀₀Mo₁₀₀Te₃₃P₁₀₀O₅₄₉ y el P está presente como P₂O₅. El catalizador no fué soportado y tenía partículas de un tamaño de malja de 10-18 (U.S. Sieve).

10. Primeramente fué pasado vapor en el reactor, a una temperatura de 200-250°C. Después se alimentaron separadamente el propileno y aire en la corriente de vapor de agua. Esta mezcla pasó entonces a través de un precalentador y entró en el reactor a alrededor de 200-250°C. El reactor fué pre-calentado a alrededor de 285°C. antes de que empezara la alimentación de gas.

20. La relación de reactantes por mol de propileno, oxígeno, vapor, tiempo de contacto en segundos y temperatura se detallan en la siguiente Tabla que resume los datos obtenidos en estos recorridos:

Reo ^o N ^o	Oxige- no Moles	Temp. °C.	Vapor Moles	Tiempo de con- tacto Seg.	Propile- no con- vertido % mol	Rendimiento en % mol en propileno conver- tido Acr.	AA
1	3	370	4.06	46	96.1	29.24	47.23
2	3.04	365	4.2	60	100	19.52	45.72
3	3.04	380	4.2	60	100	11.88	55.25
4	4.02	368	4.2	48	96.6	35.98	47.64
5	4.02	380	4.2	48	99.5	32.70	48.79

25.



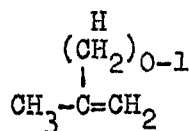
N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constatar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente estadounidense N° 483.802, depositada el 30 de Agosto de 1965, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5.

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal N° 308.313 por "Procedimiento de preparación de aldehídos y ácidos no saturados y catalizador para su realización", cuyo procedimiento concierne a la preparación de una mezcla de aldehídos monoolefínicos no sustituidos y ácidos monocarboxílicos monoolefínicos, mediante oxidación de un grupo metil de un hidrocarburo que tiene la estructura

10.



15.

caracterizada porque se hace pasar sobre un lecho catalizador una mezcla de gases que tienen una relación molar de 1 mol de dicho hidrocarburo monoolefínico, un gas conteniendo oxígeno con alrededor de 1.5 a 4 moles de oxígeno a una temperatura de desde alrededor de 325°C. hasta alrededor de 500°C, conteniendo el referido catalizador en una base molar,

20.

$\text{Mn}_{10}\text{Mo}_{10}\text{Te}_{1-10}\text{P}_{10}\text{O}_{27-110}$ en la cual la relación de Mn a P es de alrededor de 1 : 1.

25.

2.- Mejoras, concerniendo a un procedimiento de preparación de una mezcla de acroleína y ácido acrílico, c a r a c t e r i -



- z a d a s porque se hace pasar una mezcla de propileno y de un gas conteniendo oxígeno en la que hay desde alrededor de 1.5 hasta 4 moles de oxígeno por mol de propileno, sobre un catalizador que tiene la fórmula empírica que puede escribirse $Mn_{10}Mo_{10}Te_{1-10}P_{10}O_{27-110}$ en la cual la relación de Mn a P es de alrededor de 1 : 1, a una temperatura de desde alrededor de 350 hasta alrededor de 450°C.
5. 3.- Mejoras, según la reivindicación 2, con arreglo a las cuales el catalizador tiene la fórmula empírica que puede escribirse así $Mn_{100}Mo_{100}Te_{33.3}P_{100}O_{549}$ estando el P presente como P_2O_5 .
10. 4.- Mejoras, según la reivindicación 2, con arreglo a las cuales el catalizador contiene como mayor proporción el $MnMoO_4$ y en proporciones más pequeñas el TeO_2 y el P_2O_5 .
15. 5.* Mejoras, concerniendo a la preparación de una mezcla de ácido acrílico c a r a c t e r i z a d a s porque se hace pasar una mezcla de propileno, un gas conteniendo oxígeno desde alrededor de 1,5 moles de oxígeno por mol de propileno y hasta 7 moles de vapor de agua por mol de propileno, a través de un lecho de un catalizador que comprende $Mn_{100}Mo_{100}Te_{33.3}P_{100}O_{549}$ en la cual el P está presente como P_2O_5 a una temperatura de desde alrededor de 360 hasta alrededor de 425°C.
20. 6.- Mejoras, concerniendo a la preparación de una mezcla de metacroleína y ácido metacrílico, c a r a c t e r i z a d a s porque se hace pasar una mezcla de isobutileno y un gas que contiene oxígeno en una cantidad suficiente para proveer desde alrededor de 1.5 hasta alrededor de 3 moles de oxígeno por mol de isobutileno, sobre un catalizador que comprende $Mn_{10}Mo_{10}Te_{1-10}P_{10}O_{27-110}$ en la cual la relación de Mn a P es de alrededor de 1 : 1.
25. 30.



7.- Mejoras, según la reivindicación 6, con arreglo a las cuales el catalizador empleado en la realización de dicha preparación de mezcla tiene como fórmula $Mn_{100}Mo_{100}Te_{33.3}P_{100}O_{549}$, estando el P presente como P_2O_5 .

5. 8.- Mejoras, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con arreglo a las cuales se emplea como catalizador para la realización del procedimiento el que responde a la fórmula $Mn_{10}Mo_{10}Te_{1-10}P_{10}O_{27-110}$, siendo de alrededor de 1 : 1 la relación entre el Mn y el P.

10. 9.- Mejoras, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con arreglo a las cuales se emplea como catalizador para la realización del procedimiento el que tiene como fórmula empírica $Mn_{100}Mo_{100}Te_{33.3}P_{100}O_{549}$, en la cual P esta presente como P_2O_5 .

15. 10.- Mejoras, según la reivindicación 9, con arreglo a las cuales la referida composición del catalizador empleado se impregna en un soporte de sílice

20. 11.- Mejoras, según la reivindicación 4, con arreglo a las cuales el catalizador empleado para la realización de la preparación de la reivindicación 2 tiene una mayor proporción de $MnMoO_4$ y menores proporciones de TeO_2 y de P_2O_5 .

12.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 308.313 por "Procedimiento de preparación de aldehídos y ácidos no saturados y catalizador para su realización"

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid a 29 de Agosto de 1966

THE B. F. GOODRICH COMPANY

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

ENCUENTRO EN LA PAGINA