

P.-35.342

A 96208
BL. U.S. 555.247/615880
IJ (AMS)

Memoria descriptiva

341 401

341401



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia, Pensil-
vania, Estados Unidos de América

por: "METODO PARA PREPARAR UN NUEVO SISTEMA CATALITICO"
Clase internacional C07c)



La presente invención se refiere a nuevos sistemas catalíticos, a un método para prepararlos, y a un método para preparar productos olefínicos de oxidación, tal como ácidos y aldehidos insaturados. El nuevo sistema catalítico está formado por el producto derretido de molibdato de cobalto con el telururo de arsénico, bismuto o antimonio, o mezclas de ellos. El uso del sistema catalítico tiene como resultado una productividad mayor de los productos deseados durante períodos de operación prolongados, gran selectividad durante un período de operación prolongado y una estabilidad física acusadamente reforzada, frente a la de los sistemas catalíticos conocidos. El sistema catalítico se emplea preferiblemente en la preparación de ácidos alifáticos insaturados tales como ácidos acrílico y metacrílico, y aldehidos insaturados tales como acroleína y metacroleína, así como otros productos olefínicos de oxidación, por oxidación de la olefina apropiada.

La técnica ha hecho muchos intentos y empleado muchos sistemas catalíticos para conseguir la conversión de propileno en acroleína, ácido acrílico y ácido acético. La técnica indica que la conversión antes mencionada requiere altas temperaturas y grandes volúmenes de gases. Estas condiciones producen unos costes sustanciales en la construcción y conservación de los reactores. Por tanto, para obtener la máxima utilidad comercial, es imperativo que se mantenga la productividad en un nivel alto. Los sistemas de la técnica anterior han conseguido diversos grados de éxito, recurriendo al uso de grandes relaciones entre oxígeno y propileno, altas temperaturas en el reactor y diversas combinaciones de promotores y catalizadores. Las gran-



des relaciones y altas temperaturas afectan favorablemente a la productividad por volumen de reactor, pero conducen a una formación aumentada de gases de desecho. Además, los promotores tienden a ser volátiles y tóxicos, requiriendo, por tanto, un equipo adicional para el control y nuevo uso. Con mucho, los procedimientos conocidos presentan la posibilidad y consecución real de una formación aumentada de gas de desecho, problemas de toxicidad debidos al uso de promotores volátiles, construcción cara del reactor, y operación no eficaz, debido al deterioro del catalizador. La virtud de la presente invención es que se proporciona simultáneamente un sistema catalítico estable, eficaz, selectivo y muy productivo.

Según la presente invención, el método para preparar el nuevo sistema catalítico se caracteriza por derretir molibdato de cobalto con al menos un telururo de arsénico, bismuto o antimonio, según las condiciones siguientes:

	<u>TEMPERATURA</u> °C	<u>% EN PESO</u>	<u>TIEMPO</u> (HORAS)
As ₂ Te ₃	430-600	0,1-3,0	0,5-20
Bi ₂ Te ₃	430-600	0,1-4,0	0,5-20
Sb ₂ Te ₃	430-600	0,1-3,0	0,5-20

Así, el sistema catalítico de la presente invención se prepara derritiendo molibdato de cobalto de un tamaño de partícula específico, a temperaturas definidas, con el telururo de arsénico, bismuto o antimonio, o mezclas de ellos. Si se siguen rígidamente las enseñanzas de



la invención, se puede proporcionar consistentemente un nuevo sistema catalítico que se caracteriza por su gran productividad de productos deseados durante un período de operación prolongado, gran selectividad durante un período de operación prolongado, y estabilidad física acusadamente reforzada, frente a la de sistemas catalíticos conocidos.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar un producto olefínico de oxidación, caracterizado por hacer reaccionar una olefina y oxígeno a elevada temperatura, en presencia de agua y un sistema catalítico formado por el producto derretido de molibdato de cobalto con al menos un telururo de arsénico, bismuto o antimonio.

Así, el nuevo sistema catalítico se emplea en la preparación de ácidos carboxílicos insaturados y aldehídos insaturados, por oxidación de una olefina. La acroleína y ácido acrílico se preparan por oxidación del propileno. La metacroleína y ácido metacrílico se preparan por oxidación de isobutileno.

Los objetos y ventajas del nuevo sistema catalítico son los siguientes:

- 1) Gran productividad durante un período prolongado.

Los ejemplos que siguen a esta sección demuestran que la productividad de ácido acrílico, usando el sistema catalítico de la presente invención, es sustancialmente mayor que la obtenida con el molibdato de cobalto sólo. Además, esta gran productividad es mantenida incluso después de extensos períodos de operación. Esta estabilidad de producción es particularmente importante en las o-

341401



peraciones comerciales, donde las disminuciones del contenido de ácido en la corriente reducen sustancialmente la eficacia del equipo usado para aislar los ácidos.

55 2) Gran selectividad durante un período prolongado.

Empleando el sistema catalítico de la presente invención, se puede aumentar la productividad de ácido acrílico sin estorbos debidos a una velocidad aumentada de sobre-oxidación. Esto no sólo produce un uso más eficaz del propileno, sino que también reduce la sustancial carga de calor causada por la producción de gas de desecho y ácido acético. Las reacciones que tienen como resultado la formación de estos últimos materiales son significativamente más exotérmicas que las que conducen a la formación de ácido acrílico. Así, cuando se opera con la presente invención, no es necesario aceptar conversiones mínimas de propileno, ni diluir la corriente con cantidades aumentadas de agua, para eliminar el calor de reacción. Esto produce una utilización del reactor más eficaz y también produce mayor concentración de ácidos deseados, en el efluente del reactor. Ello permite el subsiguiente aislamiento de los ácidos transcurrir con la máxima eficacia.

3) Estabilidad física prolongada.

En el campo de la catálisis, la estabilidad física se refiere normalmente a la capacidad de un catalizador para resistir a la presión y la abrasión. Estas circunstancias se encuentran en los reactores catalíticos heterogéneos, y hacen que los catalizadores menos estables se desmoronen, formando partículas menores o finas. La existencia de los últimos es particularmente indeseable,



ya que restringen el flujo de gas a través del reactor. Finalmente, se llega a un punto en el que la pérdida de carga es apreciable, y el flujo queda casi imposibilitado. Entonces se ha de reemplazar el catalizador. Dado que los

5 reactores comerciales contienen normalmente una pluralidad de tubos de pequeños diámetro, frecuentemente varios miles o más, la sustitución del catalizador consume mucho tiempo. Además de la falta de productividad durante la parada, también se ha de soportar la carga económica de sintetizar y

10 cargar catalizador nuevo con más frecuencia.

La técnica anterior reconoce este problema, y expone también varios métodos para aumentar la estabilidad física. Entre ellos se incluye el uso de soportes, y la compresión del ingrediente activo, para formar gránulos

15 fuertemente unidos. La explotación de estas técnicas produce una estabilidad física perfeccionada, pero está acompañada por una disminución de productividad.

El sistema catalítico de la presente invención refuerza simultánea y significativamente tanto la estabilidad física como la productividad.

20

Para preparar el nuevo sistema catalítico, el molibdato de cobalto, materia prima, se emplea en un tamaño de partícula de aproximadamente 841 micras a menos de 177 micras, y hasta 44 micras o menos, según los siguientes

25 tantos por ciento: de 0 a 20% del molibdato de cobalto, preferiblemente de 5 a 10%, está comprendido entre 841 y 420 micras; de 40 a 60%, preferiblemente de 45 a 55%, está comprendido entre 420 y 250 micras; de 10 a 35%, preferiblemente de 20 a 30%, está comprendido entre 250 y 177 micras;

30 y de 20 a 40%, preferiblemente de 22 a 30%, es menor de 177



micras, hasta e incluyendo 44 micras, y material más fino. Un intervalo de molibdato de cobalto particularmente ventajoso comprende 50% de 354 a 250 micras, 25% de 250 a 177 micras, y 25% menor de 177 micras.

5 Para conseguir simultáneamente todos los atributos valiosos de la presente invención, se ha de incorporar por derretimiento, el molibdato de cobalto con uno o más de los telururos de arsénico, bismuto y antimonio, que se pueden representar por las fórmulas As_2Te_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3
10 respectivamente. Usualmente se emplearía uno de estos telururos en cualquier sistema catalítico concreto, pero es perfectamente posible hacer reaccionar con el molibdato de cobalto, mezclas de dos de los tres telururos, como se describe más adelante. Los telururos se emplean en tal tamaño
15 de partícula que el 75% tiene un tamaño de 177 micras o menos. Es deseable emplear al menos el 90% del telururo con un tamaño de 177 micras o menos, y es más ventajoso que todo el telururo tenga un tamaño de 177 micras o menos. El telururo preferido es el de bismuto.

20 El molibdato de cobalto es mezclado con el telururo o telururos definidos, según técnicas normales. Para proporcionar buena distribución de las partículas de que se trate, es deseable formar una suspensión o pasta, agitando los componentes en agua. La suspensión o pasta se
25 puede filtrar entonces, si se desea, o centrifugar, para reducir la cantidad de agua, pero no secar la mezcla de molibdato de cobalto y telururo o telururos elegidos. Si se emplea la filtración o centrifugación, u otra técnica similar, se ha de recordar que la mezcla de componentes
30 se debe mantener, para mayor ventaja, en forma de pasta.



Luego se puede tratar la pasta por equipo de extrusión,
para proporcionar las formas deseadas por el sistema ca-
talítico, tal como gránulos y similares. Como alternativa,
la pasta del sistema catalítico se puede tratar en equipo
5 conocido, para formar tabletas o similares. Es posible,
y está dentro de la habilidad de las personas familiariza-
das con la técnica, proporcionar el sistema catalítico con
cualquier forma deseada. Para formar la suspensión o pas-
ta, se prefiere usar agua destilada o desionizada, para
10 evitar las complicaciones de iones metálicos que interfie-
ren.

Los gránulos, tabletas o similares han de ser tra-
tados luego térmicamente, o derretidos, según las siguien-
tes condiciones de temperatura, concentración y tiempo,
15 para producir el catalizar sin igual de la presente inven-
ción.

341401



TABLA

<u>TELURURO</u>	<u>TEMPERATURA DE DE-</u> <u>REFRIGERACION, °C</u>		<u>CONCENTRACION TELURURO/MO-</u> <u>LIEDATO DE COBALTO, % EN PESO</u>		<u>TIEMPO</u> <u>(HORAS)</u>				
	<u>MAS AMPLIO</u>	<u>PREFERIDO</u>	<u>MAS EFICAZ LAS AMPLIO</u>	<u>PREFERIDO</u>	<u>MAS AMPLIO</u>	<u>PREFERIDO</u>			
As ₂ Te ₃	430-600	470-540	520-540	0,1-3,0	0,2-1,2	0,3-0,4	0,5-20	1,0-16	5-7
Bi ₂ Te ₃	430-600	470-540	470-490	0,1-4,0	0,3-1,8	0,5-0,6	0,5-20	0,5-16	5-7
Sb ₂ Te ₃	430-600	470-540	500-520	0,1-3,0	0,2-1,3	0,4-0,5	0,5-20	0,5-16	5-7

341401

341401

TABLA

<u>TELURURO</u>	<u>TEMPERATURA DE DE-</u> <u>RETIMIENTO, °C</u>		<u>CONCENTRACION TELURURO/MO-</u> <u>LIBDATO DE COBALTO, % EN PESO</u>			
	<u>MAS AMPLIO</u>	<u>PREFERIDO</u>	<u>MAS EFICAZ</u>	<u>MAS AMPLIO</u>	<u>PREFERIDO</u>	<u>MAS EFI</u>
As ₂ Te ₃	430-600	470-540	520-540	0,1-3,0	0,2-1,2	0,3-0,
Bi ₂ Te ₃	430-600	470-540	470-490	0,1-4,0	0,3-1,8	0,5-0,
Sb ₂ Te ₃	430-600	470-540	500-520	0,1-3,0	0,2-1,3	0,4-0,

341401



<u>FLURURO/MO-</u> <u>TO, % EN PESO</u>		<u>TIEMPO</u> <u>(HORAS)</u>		
<u>VERIDO</u>	<u>MAS EFICAZ</u>	<u>MAS AMPLIO</u>	<u>PREFERIDO</u>	<u>MAS EFICAZ</u>
2-1,2	0,3-0,4	0,5-20	1,0-16	5-7
3-1,8	0,5-0,6	0,5-20	0,5-16	5-7
2-1,3	0,4-0,5	0,5-20	0,5-16	5-7

341401



El sistema catalítico de la presente invención se puede usar, como se ha descrito antes, con o sin promotor. Si se desea un sistema catalítico con promotor, se prefiere usar telururo de cobre, Cu_2Te , como promotor.

5 El telururo de cobre promotor se emplea en cantidad de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 5,0%, preferiblemente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 1,0% basado en el peso del sistema catalítico sin promotor. El telururo de cobre se emplea en forma desmenuzada, de tal
10 tamaño de partícula que sustancialmente todo pase por una malla de 177 micras de abertura. El telururo de cobre se mezcla normalmente con el sistema catalítico sin promotor por cualquier método de mezclado normal, tal como volteo o similar, y es fácilmente adsorbido. La etapa de promoción, si
15 se usa, sigue a la etapa de derretimiento antes descrita.

Si se desea, el nuevo sistema catalítico de la invención se puede depositar sobre un soporte tal como sílice, arcilla, cuarzo, óxido de circonio, alúmina o carburo, empleando técnicas normales conocidas en el ramo.

20 El sistema catalítico de la invención se puede usar para preparar diversos productos de oxidación de olefinas, tales como aldehidos insaturados y ácidos insaturados. Entre las olefinas representativas que se pueden usar en la práctica de la invención, se incluyen el propileno,
25 buteno-1, isobutileno, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1. El sistema catalítico de la invención es más eficaz cuando la olefina se elige entre los miembros inferiores de la serie de olefinas antes mencionada, y es particularmente eficaz cuando la olefina es propileno o isobutileno, especialmente
30 te propileno.

344401



Preferiblemente, el nuevo sistema catalítico se emplea en la preparación de ácido acrílico, por oxidación, por reacción entre propileno, oxígeno y agua. La invención se efectúa en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 5
5 te 350 a aproximadamente 500°C, y el intervalo preferido es de 400 a aproximadamente 460°C. Se pueden usar presión atmosférica o presiones algo superiores a la atmosférica, tales como desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40 atmósferas. Usualmente se emplea la presión atmosférica.

10 Se puede usar en la reacción oxígeno como tal, o se puede suministrar como aire. En esta reacción es deseable emplear un diluyente para facilitar el control de esta reacción, muy exotérmica. Por tanto, si se emplea oxígeno como tal, se prefiere emplear un diluyente gaseoso, tal
15 como dióxido de carbono, nitrógeno o similar. El dióxido de carbono diluyente es proporcionada de la forma más económica a partir del dióxido de carbono producido en el procedimiento. Si se emplea oxígeno como componente normal del aire, en cantidad de aproximadamente 20%, el nitrógeno
20 ya presente es un diluyente útil. En general, el uso de oxígeno como componente del aire es muy satisfactorio para los fines de la reacción.

El propileno se emplea en relación, respecto al oxígeno, de 1:0,2 a 1:2, preferiblemente de 1:0,8 a 1:1,2.

25 La relación entre agua y propileno es de aproximadamente 1:1 a 10:1, preferiblemente de aproximadamente 2:1 a 6:1. El tiempo de contacto puede ser de 20 seg hasta tan poco como 0,1 segundo, pero se prefiere de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 segundos. Los tiempos de con
30 tacto más largos producen generalmente mayores conversiones

341401



del propileno, pero están acompañadas por un aumento de formación de gas de desecho. Las personas versadas en la técnica pueden equilibrar estos dos factores, para obtener el tiempo de contacto que produce las operaciones más económicas.

Aunque el uso más preferido del nuevo sistema catalítico es para la oxidación de propileno a ácido acrílico, el isobutileno se puede oxidar a ácido metacrílico usando los parámetros de reacción antes descritos, para la conversión de propileno en ácido acrílico. Sin embargo, el intervalo de temperaturas más eficaz para la reacción de ácido metacrílico es de aproximadamente 360 a aproximadamente 420°C.

El propileno se puede oxidar a acroleína usando propileno, oxígeno y agua, y siguiendo los parámetros de reacción para producir ácido acrílico del propileno, salvo en que es deseable un intervalo de temperaturas más bajo para mayor eficacia de la operación. Preferiblemente se emplea un intervalo de temperaturas de aproximadamente 350 a aproximadamente 400°C. Análogamente, el isobutileno se puede convertir en metacroleína empleando los parámetros de reacción de la conversión de isobutileno a ácido metacrílico, pero usando un intervalo de temperaturas más bajo, preferiblemente de 325 a 375°C.

Para ayudar a que las personas versadas en la técnica lleven a la práctica la presente invención, se sugieren los siguientes ejemplos a título de ilustración, siendo las relaciones y tantos por ciento en peso, y las temperaturas en °C, a no ser que se indique específicamente otra cosa.

341401



PREPARACION DE LA BASE CATALITICA

EJEMPLO 1

Una solución acuosa, preparada disolviendo 592 g de nitrato cobaltoso hexahidratado en 700 ml de agua desionizada, previamente calentada a 60°C, fué añadida a otra solución que se preparó con 354 g de heptamolibdato amónico y 500 ml de agua desionizada, previamente calentada a 75°C. La solución resultante fué agitada y mantenida a de 48 a 50°C, mientras se añadían gota a gota, durante un período de 30 minutos, 320 ml de amoníaco acuoso al 15%. Después de agitar durante otros 15 minutos, la suspensión fué filtrada con succión, y el precipitado fué lavado con el embudo con cinco porciones de un litro de agua desionizada. Luego se dejó reposar la torta la filtración bajo 1 litro de agua desionizada, durante 72 horas. Después de separar por filtración el agua restante, se volvió a formar una suspensión con la torta de filtración en un litro de agua desionizada, durante una hora y se volvió a filtrar. Esta torta de filtración fué calcinada durante 32 horas en un tubo calentado eléctricamente a de 560 a 650°C, en presencia de una corriente de aire de 6 litros/minuto.

El molibdato de cobalto así obtenido fué machacado hasta un tamaño de partícula de 2000 a 841 micras.

25 ESTABILIDAD FISICA PERFECCIONADA, Y MAYOR PRODUCTIVIDAD

EJEMPLO 2

El anterior molibdato de cobalto fué promovido con telururo de cobre finamente molido, en relación de 360

341401



cc de molibdato de cobalto por cada gramo de telururo de cobre, por volteo del Cu_2Te , de tamaño de partícula que pasa por un tamiz de 177 micras de abertura, con el molibdato de cobalto.

5 El catalizador promovido fué cargado en un reactor tubular de acero inoxidable, provisto de un calentador, y calentado en un baño de sal fundida a 407°C . Se hizo pasar por el lecho catalítico, durante 72 minutos, a una corriente gaseosa que tenía una relación propileno/aire/agua
10 igual a 1/4,6/4. El tiempo de contacto fué de 1,8 segundos, la conversión del propileno fué igual al 23%, y los rendimientos de ácido acrílico, ácido acético, acroleína y gas de desecho fueron 27, 6,3, 55 y 12%, respectivamente. La productividad de ácido acrílico fué igual a 0,96 g de ácido acrílico por ml de catalizador y por día. La estabilidad física, expresada como peso necesario para aplastar
15 un cilindro de 3,2 x 3,2 mm, fué igual a 1,2 kg.

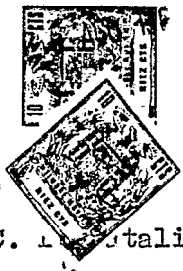
EJEMPLO 3

El anterior molibdato de cobalto fué forzado a
20 través de un tamiz de 420 micras de abertura, y el material machacado fué dividido en partículas de 420/250 micras, 250/177 micras y menos de 177 micras. Una mezcla de base catalítica que contenía 150 g de partículas de 420/250 micras, 75 g de 250/177 micras y 75 g de menos de 177 micras
25 fué agitada durante una hora con 225 ml de agua desionizada y 1,67 g de telururo de bismuto, previamente molido hasta un tamaño de partículas menor de 177 micras. Después de filtrar la suspensión, la torta de filtración fué car-

23.6.67

- 14 -

341401



gada en un horno tubular de calcinación que
gradiente máximo de temperaturas igual a 20°C. El catali-
zador fué calentado a de 470 a 490°C en presencia de un
caudal de aire igual a 6 litros/minuto, y mantenido allí
5 durante 7 horas. El período de calentamiento abarcó 2,75
horas. El catalizador acabado fué machacado luego hasta
un tamaño de partícula de 2000 a 841 micras, promovido con
telururo de cobre, y cargado en el reactor, de forma simi-
lar a la descrita en el ejemplo 2. Usando un tiempo de con-
10 tacto igual a 1,8 seg., y una temperatura del reactor i-
gual a 411°C, se hizo pasar durante 63 minutos por el le-
cho una corriente de alimentación similar a la del ejemplo
2. La conversión del propileno fué 31%, y el rendimiento
de ácido acrílico fué 27%. Los rendimientos de ácido acéti-
15 co, acroleína y gas de desecho fueron 4,8, 55 y 13%, res-
pectivamente. La productividad de ácido acrílico aumentó
a 1,14 g de ácido acrílico por ml de catalizador y por
día, al tiempo que la estabilidad física aumentó hasta
4,3 kg.

20

EJEMPLO 4

Se sintetizó un catalizador de la invención agi-
tando 150 g de molibdato de cobalto de tamaño de partícula
420/250 micras, 75 g de 250/177 micras y 75 g de tamaño
menor de 177 micras, con 225 ml de agua desionizada y 1,07
25 g de telururo de arsénico, durante 1 hora. Luego fué fil-
trada la suspensión, y subsiguientemente calentada hasta
de 520 a 540°C, durante un período de 3 horas y luego man-
tenida allí durante siete horas adicionales. El derreti-
miento fué efectuado en presencia de una corriente de aire



de 6 litros/minuto.

El anterior catalizador fué machacado hasta un tamaño de partícula de 2000 a 341 micras, promovido con telururo de cobre (como en el ejemplo 2) y cargado luego en el reactor. La evaluación del catalizador fué efectuada con una corriente de alimentación que tenía una relación de propileno/aire/agua igual a 1/4,6/4, y con un tiempo de contacto igual a 1,8 segundos. La temperatura del reactor fué igual a 411°C, al tiempo que la duración del experimento fué de 60 minutos. La conversión de propileno fué 31%, y los rendimientos de ácido acrílico, ácido acético, acroleína y gas de desecho fueron 28,4,6, 58 y 10% respectivamente. La productividad de ácido acrílico fué 1,16 g de ácido acrílico por ml de catalizador y por día, al tiempo que la estabilidad física fué 3,8 kg.

EJEMPLO 5

Este experimento consistió en agitar 150 g de molibdato de cobalto de tamaño de partícula de 420/250 micras, 75 g de 250/177 micras, y 75 g de tamaño menor de 177 micras, con 225 ml de agua desionizada y 1,32 g de telururo de antimonio, durante 1 hora. La suspensión fué filtrada y la torta de filtración fue cargada en el calcinador. El calcinador fué llevado a de 470 a 540°C en un período de 3 horas y mantenido allí durante 5 horas adicionales. El caudal de flujo de aire por el calcinador se mantuvo en 6 litros/minuto.

El catalizador fué molido hasta un tamaño de partícula de 2000 a 341 micras, promovido con telururo de co-

bre, como en el Ejemplo 2, y cargado en el reactor. El catalizador fué calentado a 440°C, tras lo cual se hizo pasar por el lecho, durante un período de 70 minutos, una corriente de alimentación similar a la antes descrita en el Ejemplo 4. El tiempo de contacto fué igual a 1,8 segundos, y la conversión del propileno fué 24%. Los rendimientos de ácido acrílico, ácido acético, acroleína y gas de desecho fueron 34, 9,8, 30 y 25% respectivamente. La productividad fué 1,10 g de ácido acrílico por ml de catalizador por día. La estabilidad física fué igual a 3,5 kg.

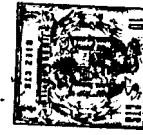
EJEMPLO 6

Un catalizador preparado por el método descrito en el Ejemplo 3 fué calentado a 410°C, tras lo cual se hizo pasar por el lecho, durante un período de 80 minutos, una corriente de alimentación que tenía una relación de propileno/aire/agua igual a 1/5/6, y con un tiempo de contacto de 2,5 segundos. Los valores de rendimiento y conversión son sustancialmente similares a los del ejemplo 3.

EJEMPLO 7

Se repitió el ejemplo 3, usando una relación de corriente de alimentación igual a 5,9 de dióxido de carbono, 2,1 de agua, 1,1 de oxígeno y 1,0 de propileno. La temperatura del reactor fué 454°C y el tiempo de contacto fué 3,5 segundos. La duración del experimento fué 5,2 horas. La conversión de propileno y los rendimientos correspondientes a los valores obtenidos en el Ejemplo 3.

341401



EJEMPLO 8

5 Empleado el catalizador y los mismos parámetros de reacción del ejemplo 3, salvo en que la temperatura de reacción es 375°C, el rendimiento de acroleína aumentó, y se obtuvo poco ácido acrílico.

EJEMPLO 9

10 Siguiendo los métodos del ejemplo 3, pero empleando una temperatura de reacción de 390°C, y usando como olefina isobutileno en vez de propileno, se produce ácido metacrílico, así como algo de metacroleína. Usando una temperatura de reacción de 350°C se obtiene selectividad a metacroleína.

CARACTER CRITICO DE LAS CONDICIONES DE DERRETIMIENTO

EJEMPLO 10

15 El catalizador de molibdato de cobalto/telururo de bismuto descrito en el Ejemplo 3 fué calentado a 440°C, mientras se hacía pasar por el lecho, durante un período de 60 minutos, una corriente gaseosa que tenía una relación aire/propileno/agua igual a 1/4,6/4. El tiempo de contacto
20 fué 1,8 segundos. La conversión de propileno fué 39% y el rendimiento de ácido acrílico fué 33%. Los rendimientos de ácido acético, acroleína y gas de desecho fueron 5,1, 40 y 22% respectivamente. La productividad del catalizador fué 1,73 g de ácido acrílico por ml de catalizador por día.

25

341401



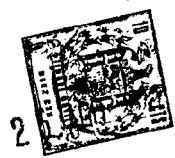
EJEMPLO 11

El catalizador de molibdato de cobalto/telururo de arsénico del ejemplo 4 fué calentado a 450°C, mientras se hacía pasar por el lecho, durante 60 minutos, una corriente de alimentación que contenía propileno, aire y agua en relación igual a 1/4,6/4, siendo el tiempo de contacto igual a 1,8 segundos. La conversión de propileno fué 42%, y los rendimientos de ácido acrílico, ácido acético, acroleína y gas de desecho fueron 41, 6,5, 35 y 18%, respectivamente. La productividad del catalizador fué 2,31 g de ácido acrílico por ml de catalizador por día.

EJEMPLO 12

Se sintetizó un catalizador derretido, de forma idéntica a la del ejemplo 11, pero la temperatura de derretimiento se aumentó a de 500 a 520°C. El catalizador acabado fué promovido con telururo de cobre, y cargado en el reactor. El reactor fué calentado a 440°C, y se hizo pasar por el lecho, durante un período de 60 minutos, una corriente de alimentación que tenía una relación de propileno/aire/agua igual a 1/4,6/4, siendo el tiempo de contacto igual a 1,8 segundos. La conversión de propileno fué 29%, y los rendimientos de ácido acrílico, ácido acético, acroleína y gas de desecho fueron 37, 7,1, 15 y 41%, respectivamente. La productividad del catalizador descendió a 1,45 g de ácido acrílico por ml de catalizador por día, y la estabilidad física disminuyó hasta 2,3 kg.

341401

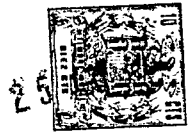


EJEMPLO 13

Se sintetizó otro catalizador de forma idéntica a la del ejemplo 11, pero la temperatura de derretimiento fué aumentada a de 540 a 560°C. La proporción y la carga al reactor fueron también similares al caso del ejemplo 11. Se hizo pasar por el lecho catalítico, durante un período de 70 minutos, una corriente gaseosa que tenía una relación propileno/aire/agua igual a 1/4,6/4. El tiempo de contacto fué igual a 1,8 segundos, y la temperatura del reactor fué 450°C. La conversión de propileno fué 27%, y los rendimientos de ácido acrílico, ácido acético, acroleína y gas de desecho fueron 21, 2,6, 64 y 13% respectivamente. La productividad del catalizador fué 0,71 g de ácido acrílico por ml de catalizador por día. La estabilidad física de este material fué significativamente menor que la del ejemplo 12.

EJEMPLO 14

La síntesis del catalizador fué también similar a la del ejemplo 11. Sin embargo, el período de tiempo de derretimiento se aumentó de 7 a 16 horas. La promoción y los métodos de carga en el reactor fueron, ambos, similares a los descritos en el Ejemplo 11. Se hizo pasar por el lecho, durante 60 minutos, una corriente de alimentación que tenía una relación de propileno/aire/agua igual a 1/4,6/4. El tiempo de contacto y la temperatura del reactor fueron 1,8 segundos y 441°C respectivamente. Los rendimientos de ácido acrílico, ácido acético, acroleína y gas de



desecho fueron 13, 7,3, 57 y 23%, respectivamente. La conversión de propileno fué 29% y la productividad del catalizador y su estabilidad física fueron 0,51 g de ácido acrílico por ml de catalizador por día, y 3,4 kg, respectivamente.

EJEMPLO 15

El método de síntesis fué similar al del ejemplo 10, pero la cantidad de telururo de bismuto en la suspensión fué aumentada de 1,67 a 5,01 g. Los métodos usados para promover el catalizador y cargar en el reactor fueron, ambos, idénticos a los del ejemplo 10. Usando un tiempo de contacto de 1,8 segundos, se hizo pasar por el lecho una corriente de alimentación que tenía una relación propileno/aire/agua igual a 1/4,6/4. La temperatura del lecho fué 459°C, y la duración del experimento abarcó 61 minutos. El rendimiento de ácido acrílico fué 20% y la conversión de propileno fué 32%. Los rendimientos de ácido acético, acroleína y gas de desecho fueron 3,3, 57 y 20%, respectivamente. La productividad del catalizador fué 0,86 g de ácido acrílico por ml de catalizador por día, y la estabilidad física ascendió a 4,4 kg.

EFEECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACION SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR

EJEMPLO 16

El lecho catalítico descrito en el Ejemplo 3, fué calentado a 450°C y se hizo pasar por el lecho, du-

341401



rante un período de 180 minutos, una corriente de alimenta
ción que tenía una relación de propileno/aire/agua igual a
1/4,6/4. El tiempo de contacto fué 0,8 segundos. La con-
versión de propileno fué 33%, y los rendimientos de ácido
5 acrílico, ácido acético, acroleina y gas de desecho fueron
30, 3,1, 46 y 21%, respectivamente. La productividad del
catalizador fué 2,92 g de ácido acrílico por ml de catali-
zador por día.

EJEMPLO 17

10 Un lecho catalítico similar al descrito en el
ejemplo 4, fué calentado a 451°C. Empleando un tiempo de
contacto de 0,8 segundos, se hizo pasar por el lecho una
corriente de alimentación que contenía una relación de pro-
pileno/aire/agua igual a 1/4,6/4. La duración del experi-
15 mento fué 5 horas. La conversión del propileno fué 28%, y
los rendimientos de ácido acrílico, ácido acético, acrolei
na y gas de desecho fueron 36, 4,6, 46 y 14% respectiva-
mente. La productividad del catalizador fué 2,93 g de áci-
do acrílico por ml de catalizador por día.

20

EJEMPLO 18

Se preparó un catalizador de forma similar a la
descrita en el ejemplo 4. Sin embargo, la torta de filtra-
ción, antes de derretir, fué extruida en hebras de 3,2
mm que fueron cortadas en segmentos de 3,2 mm y cargadas
25 luego en el calcinador. Las extrusiones con derretimiento
fueron promovidas como en el Ejemplo 4, y luego cargadas

26.6.67

- 22 -

341401



en el reactor de una instalación a escala piloto. En esta última se incluía una unidad que servía para eliminar los ácidos de la corriente, y que luego recirculaba de nuevo al reactor el gas de recirculación efluente, exento de áci-
5 dos. Antes de entrar de nuevo en el reactor, se expulsaba a la atmósfera una pequeña porción de la corriente de recirculación, para mantener el sistema a presión constante. Se añadían propileno y oxígeno nuevos inmediatamente antes de que la corriente de recirculación entrase en el precalen-
10 tador. Este catalizador, después de ser usado en la producción de ácido acrílico durante más de 50 horas, fué calentado a 430°C, y las alimentaciones de oxígeno y propileno fueron ajustadas para producir una corriente de salida del reactor que tenía una relación de propileno/oxígeno/
15 agua igual a 1/0,72/4,1. La unidad funcionó en estado estacionario, bajo estas condiciones, durante 5 horas. Los rendimientos de ácido acrílico y ácido acético, basados en la alimentación de propileno, fueron 51 y 13% respectivamente. La productividad del catalizador fué 1,94 g de ácido
20 acrílico por ml de catalizador por día, y la conversión de propileno, por paso, y el tiempo de contacto, fueron 28% y 1,8 segundos, respectivamente.

Este catalizador, después de ser usado en la producción de ácido acrílico durante otras 65 horas, fué
25 retirado del reactor. Al cabo de un total de más de 100 horas de operación, la degradación a material más fino era menor que 3% en volumen, basado en la carga inicial.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 6 de Junio de 1966,

341401

25



con el número 555.247 y el 6 de Febrero de 1967, con el número 615.880, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Método para preparar un nuevo sistema catalítico, caracterizado por derretir molibdato de cobalto con al menos un telururo de arsénico, bismuto o antimonio, según las siguientes condiciones:

	<u>Temperatura, °C</u>	<u>% en peso</u>	<u>Tiempo, horas</u>
As ₂ Te ₃	430-600	0,1-3,0	0,5-20
15 Bi ₂ Te ₃	430-600	0,1-4,0	0,5-20
Sb ₂ Te ₃	430-600	0,1-3,0	0,5-20

20 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por derretir molibdato de cobalto con al menos un telururo de arsénico, bismuto o antimonio, según las siguientes condiciones:

341401

25 AGO 

	<u>Temperatura, °C</u>	<u>% en peso</u>	<u>Tiempo, horas</u>
As ₂ Te ₃	470-540	0,2-1,2	1,0-16
Bi ₂ Te ₃	470-540	0,3-1,8	0,5-16
Sb ₂ Te ₃	470-540	0,2-1,3	0,5-16

5 3.- Método según la reivindicación 1, caracteri-
zado por derretir molibdato de cobalto según las siguien-
tes condiciones:

	<u>Temperatura, °C</u>	<u>% en peso</u>	<u>Tiempo, horas</u>
As ₂ Te ₃	520-540	0,3-0,4	5 - 7
10 Bi ₂ Te ₃	470-490	0,5-0,6	5 - 7
Sb ₂ Te ₃	500-520	0,4-0,5	5 - 7

15 4.- Método para preparar un producto olefínico
de oxidación, caracterizado por hacer reaccionar una ole-
fina y oxígeno, a temperatura elevada, en presencia de a-
gua y un sistema catalítico formado por el producto derre-
tido de molibdato de cobalto con al menos un telururo de
arsénico, bismuto o antimonio.

20 5.- Método según la reivindicación 4, caracteri-
zado por el hecho de que en el sistema catalítico hay pre-
sente un promotor consistente en telururo de cobre.

25 6.- Método según la reivindicación 5, caracteri-
zado por el hecho de que dicho telururo de cobre se usa
en cantidad comprendida entre aproximadamente 0,1 y apro-
ximadamente 5,0%, basado en el peso del sistema catalítico
sin promotor.

7.- Método según cualquiera de las reivindica-
ciones 4 a 6, caracterizado por el hecho de que dicho pro-
ducto olefínico de oxidación es un ácido insaturado o un



aldehido insaturado.

8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por hacer reaccionar propileno, oxígeno y agua, en presencia de dicho sistema catalítico, y en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 350 a aproximadamente 500°C, obteniéndose así ácido acrílico.

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por hacer reaccionar isobutileno, oxígeno y agua, en presencia de dicho sistema catalítico, y en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 360 a aproximadamente 420°C, obteniéndose así ácido metacrílico.

10.- Método para preparar un nuevo sistema catalítico.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25 AGO. 1967

P.A.

Alfonso de...
[Handwritten signature]

341401