



1er. CERTIFICADO DE ADICION

Ref: HB-65/265-Cas 224 bis.

357302

# Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 323.233 concedida el 30 de Marzo de 1966, por "Procedimiento de oxidación del propileno"

*Solicitante* MELLE-BEZONS, entidad francesa, residente en Saint-Lèger-Les-Melle, Deux-Sèvres, Francia

=====  
C. J. 607C  
=====  
C. J. 607C

La patente española No. 323.233, del 18 de Febrero de 1966, se refiere a un procedimiento de oxidación de propileno sobre un catalizador constituido por un óxido de metal pesado; el procedimiento se caracteriza por el hecho de que al óxido de metal pesado, con preferencia del



molibdeno, se añade un activador constituido por una mezcla de óxidos de arsénico y de boro, a fin de orientar la reacción hacia la formación preferencial de etanal, acroleína y metanal.

5. Esta patente describe dos tipos de forma operatoria para la preparación del catalizador así definido, a saber, la preparación por dispersión y la preparación por solubilización del óxido de molibdeno.
10. En la primera forma de preparación, se dispersa el óxido molibdico  $\text{MoO}_3$  en una solución acuosa de ácidos arsénico y bórico y después se añade sílice a esta dispersión para producir una pasta que no queda más que secar y por último calcinar. En la segunda forma operatoria, se aplican los tres elementos constituyentes, molibdeno, arsénico y boro, en forma de sales de amonio de los ácidos derivados de sus óxidos, solubilizando estas sales en una solución acuosa de amoníaco. Una vez obtenida la solución límpida, se mezcla a la misma sílice para producir una pasta homogénea. Se seca ésta a continuación y después se calcina, provocando esta calcinación la descomposición de las sales de amonio.
15. Se señalará, por otra parte, que para la puesta en solución de los elementos citados más arriba, ciertos autores han preconizado la utilización de ácido nítrico.
20. Ahora bien, ninguno de los métodos citados anteriormente es plenamente satisfactorio. La preparación por dispersión de óxido de molibdeno proporciona un catalizador poco homogéneo y en el cual el elemento Mo permanece en gran parte extraño a los elementos As y B. La preparación por disolución amoniacal proporciona pasta homogé-
- 25.
- 30.



- neas, pero la experiencia muestra que la desecación y la calcinación ulteriores de estas pastas producen un sólido heterogéneo y ello tanto más cuanto que la pasta contiene más amoníaco. La disolución nítrica presenta inconveniente del mismo orden.
5. La presente solicitud tiene por objeto remediar los inconvenientes señalados y facilitar un procedimiento mejorado para la preparación de catalizadores del tipo descrito en la patente principal.
10. Según la presente solicitud, se preparan estos catalizadores por un procedimiento de solubilización, no empleando, aparte del soporte, más que los óxidos o ácidos de molibdeno, de arsénico y de boro, así como agua, sin utilización de un adyuvante de disolución tal como los iones amonio, el amoníaco o el ácido nítrico. Se opera la disolución dejando los óxidos o ácidos constituyentes en el agua hirviendo hasta que hayan sido disueltos. En la práctica, es cómodo utilizar las proporciones deseadas de estos óxidos o ácidos en la cantidad de agua que convenga a su disolución y después hacer hervir la mezcla a reflujo hasta la disolución completa. Se obtiene, de esta forma, una solución azul perfectamente límpida. El óxido de molibdeno proporciona con el ácido arsénico un complejo soluble en agua pero que no se forma sino lentamente, incluso en la ebullición, y es por esta razón por la cual se creía hasta ahora indispensable recurrir a adyuvantes de disolución para producir una solución límpida.
15. Se opera la disolución dejando los óxidos o ácidos constituyentes en el agua hirviendo hasta que hayan sido disueltos. En la práctica, es cómodo utilizar las proporciones deseadas de estos óxidos o ácidos en la cantidad de agua que convenga a su disolución y después hacer hervir la mezcla a reflujo hasta la disolución completa. Se obtiene, de esta forma, una solución azul perfectamente límpida. El óxido de molibdeno proporciona con el ácido arsénico un complejo soluble en agua pero que no se forma sino lentamente, incluso en la ebullición, y es por esta razón por la cual se creía hasta ahora indispensable recurrir a adyuvantes de disolución para producir una solución límpida.
20. Una vez obtenida la solución, se puede pre-
- 25.
- 30.



- parar una pasta añadiendo sílice pulverulenta, como en el procedimiento anterior por solubilización, y eventualmente un complemento de agua. La cantidad total de agua que ha de utilizarse en la confección del catalizador es, con preferencia, de 3 a 5 litros por kg de sílice. Tras desecación y calcinación, se obtiene un catalizador mucho más homogéneo que los catalizadores preparados con ayuda de adyuvantes de disolución. Por otra parte, con igual proporción en elementos Mo. As y B, el catalizador según el invento es más activo, de suerte que se puede o bien trabajar a más baja temperatura para un grado de transformación idéntico, lo cual es favorable para una larga vida del catalizador, o bien, a igual temperatura, aumentar la productividad.

El ejemplo 1 a continuación ilustra esta forma de preparación.

EJEMPLO 1:

Preparación de un catalizador.

20. Se introducen en un matraz 1,5 litros de agua, 82 g de óxido de molibdeno  $\text{MoO}_3$ , 86 g de ácido orto-arsénico  $\text{AsO}_4\text{H}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  y 70,5 g de ácido bórico  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Se hace hervir a reflujo hasta la disolución completa, lo que necesita aproximadamente 6 horas. Se enfría la solución límpida a la temperatura ambiente y se añade 1100 g de sílice pulverulenta comercial conocida bajo el nombre de Aerosil, así como 3 litros de agua, cantidad conveniente para la obtención de un gel. Se seca éste a  $100^\circ$ , se granula, se pastillea y por último se calcinan las pastillas entre  $500$  y  $600^\circ$  durante
- 25.
- 30.



2 horas.

- Una variante de este procedimiento consiste en impregnar un soporte poroso (en particular a base de sílice aglomerada) con la solución límpida conteti-
5. va de molibdeno, arsénico y boro. En este caso, puede ser conveniente preparar una solución mucho más concentrada que la que se indica anteriormente, por ejemplo no utilizando más que 200 ml de agua (es la cantidad mínima que ha de utilizarse para las proporciones
10. descritas de los óxidos) para la disolución y puede llevarse entonces a ejecutar la impregnación en caliente (cómodamente hacia  $100^{\circ}$ ) para evitar la precipitación, en frío, de ácido bórico.

- Conviene hacer observar que la cantidad de
15. agua necesaria para la disolución de los óxidos o ácidos es tanto más débil cuanto menos elevada sea la proporción de ácido bórico.

- Una sub-variante del procedimiento por impregnación o inhibición de un soporte poroso consiste
20. en realizar la impregnación en dos tiempos: en primer lugar se imbebe el soporte con una solución acuosa caliente de ácido bórico cuya solubilidad es de 40 g en 100 ml de agua a  $100^{\circ}$  y se seca el soporte así impregnado; a continuación se imbebe este soporte con una so-
25. lución acuosa concentrada de complejo arsénico-molibdico cuya solubilidad en agua, en ausencia de ácido bórico, es muy grande incluso en frío. Esta técnica permite utilizar soluciones arsénico-molibdicas mucho más concentradas que sería posible en presencia de ácido bórico
30. disuelto.



10 NOV 1968

El catalizador así preparado se seca y calienta a continuación por los procedimientos tradicionales.

EJEMPLO 2:

5. Ensayos comparativos de oxidación de propileno.

Se opera en un tubo de acero inoxidable, cargando con 2 litros de catalizador, calentado, y atravesado por una mezcla de propileno, aire y nitrógeno, que sirve para diluir más el oxígeno del aire.

10. La temperatura es medida en el seno de la masa catalítica, no lejos de la salida del tubo.

Se realizan dos ensayos comparativos, uno utilizando un catalizador (I) preparado con ayuda de amoniaco como adyuvante de disolución, otro el catalizador (II) preparado según la técnica que utiliza el Aerosil, descrita anteriormente en el ejemplo 1. Los dos catalizadores utilizados contiene proporciones idénticas de Mo, de As y de B.

20. El horno recibe, en cada ensayo, las cantidades horarias siguientes de gas:

|           |            |
|-----------|------------|
| Propileno | 225 litros |
| Aire      | 900 litros |
| Nitrógeno | 540 litros |

25. Tras 60 horas de marcha, los resultados son los siguientes:

|  | Catalizador I | Catalizador II |
|--|---------------|----------------|
| Temperatura  | 490°          | 460°           |
| Transformación molar en productos orgánicos oxigenados | 10 %          | 14 %           |



19 NOV

Catalizador I      Catalizador II

Rendimiento molar en productos orgánicos oxigenados

71 %                      74 %

5. Productividad del tubo, en moles por hora

0,65                      1

Con el catalizador I, los 71 moles de propileno transformados en productos orgánicos oxigenados han proporcionado:

|     |                           |          |
|-----|---------------------------|----------|
| 10. | Acroleína                 | 35 moles |
|     | Etanal                    | 27 "     |
|     | Propanal                  | 2,7 "    |
|     | Acetona                   | 1,9 "    |
|     | Acidos acético y acrílico | 3,4 "    |
| 15. | Metanal                   | 33       |

Con el catalizador II, los 74 moles de propileno transformados del mismo modo han proporcionado:

|     |                           |          |
|-----|---------------------------|----------|
|     | Acroleína                 | 37 moles |
|     | Etanal                    | 28 "     |
| 20. | Propanal                  | 2,6 "    |
|     | Acetona                   | 1,9 "    |
|     | Acidos acético y acrílico | 3 "      |
|     | Metanal                   | 35 "     |

EJEMPLO 3 :

25. Ensayos comparativos de oxidación de propileno.

Se repiten los ensayos comparativos del ejemplo 2, pero forzando de la manera siguiente las cantidades horarias de gases alimentados:

|     |           |            |
|-----|-----------|------------|
|     | Propileno | 375 litros |
| 30. | Aire      | 1500 "     |



Nitrógeno

900 "

y realizando los dos ensayos a la misma temperatura.

Tras 60 horas de marcha, los resultados son los siguientes:

|   | Catalizador I | Catalizador II |
|---|---------------|----------------|
| 5. Temperatura  | 490°          | 490°           |
| Transformación molar en productos orgánicos oxigenados  | 8%            | 20%            |
| 10. Rendimiento molar en productos orgánicos oxigenados | 73%           | 70%            |
| Productividad del tubo, en moles por hora               | 0,86          | 2,1            |

Con el catalizador I, los 73 moles de propileno transformados en productos orgánicos oxigenados

15. han proporcionado:

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| Acroleína                     | 35,4 moles |
| Etanal                        | 28,2 "     |
| Propanal                      | 2,6 "      |
| Acetona                       | 1,9 "      |
| 20. Acidos acético y acrílico | 3,9 "      |
| Metanal                       | 34,3 "     |

Con el catalizador II, los 70 moles de propileno transformados del mismo modo han proporcionado:

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| 25. Acroleína             | 35,7 moles |
| Etanal                    | 25 "       |
| Propanal                  | 2,5 "      |
| Acetona                   | 2 "        |
| Acidos acético y acrílico | 3,8 "      |
| 30. Metanal               | 31,2 "     |



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 un ler-Certificado de Adición, presentado en Francia con el número 126.738 de 2 de noviembre de 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita ler CERTIFICADO DE ADICION en España sobre: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUMERO 323.233 CONCEDIDA EL 30 DE MARZO DE 1966, POR "PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DEL PROPILENO", caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15.

- 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 323.233 concedida el 30 de marzo de 1966, por "Procedimiento de oxidación del propileno, en presencia de catalizadores que comprenden un óxido de molibdeno, un óxido de arsénico, un óxido de boro, y un soporte de catalizador, caracterizadas porque la oxidación se efectúa sobre un catalizador que se prepara por solubilización de los óxidos no utilizando, aparte del soporte, más que los óxidos o ácidos del molibdeno, del arsénico y del boro, así como agua en la cual se disuelven estos óxidos o ácidos sin intervención de un adyuvante de disolución.
- 20.
- 25.
- 30.



- 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la disolución se realiza dejando los óxidos o ácidos en agua hirviendo, con preferencia a reflujo, hasta que se hayan disueltos.
5. 3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque se forma una pasta o un gel por adición de sílice pulverulenta a la solución acuosa de los óxidos o ácidos, con, eventualmente, un complemento de agua, y se prepara el catalizador final a partir de esta pasta o de este gel, tal como por las operaciones tradicionales de secado, granulación, pastillaje y calcinación.
10. 4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque la cantidad total de agua utilizada es de 3 a 5 litros por kg de sílice.
15. 5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque se imbebe un soporte poroso, con preferencia a base de sílice aglomerada, con la solución acuosa de los óxidos o ácidos y después se seca y se calcina el catalizador así preparado.
20. 6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque se utiliza una solución muy concentrada de los óxidos o ácidos.
25. 7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque se efectúa en caliente la impregnación del soporte poroso.
30. 8.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizadas porque se imbebe un soporte poroso, con preferencia a base de sílice aglomerada, en primer lugar con una solución acuosa caliente de ácido bórico,



y despues, tras secado intermedio, con una solución acuosa concentrada de ácido arsénico y de óxido molibdico y por último se seca y se calcina el catalizador así preparado.

5. 9.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 323.233 concedida el 30 de marzo de 1966, por " Procedimiento de oxidación del propileno", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

MELLE-BEZONS, 1968

J. GOMEZ  
P. Firmado en Madrid, 1968