



374571

los respectivos ácidos carboxílicos insaturados ha sido objeto de diversas patentes en las que se prevé que la reacción se desarrolle o bien en una sola fase, la cual conduce directamente al producto deseado, o bien en dos fases, en la primera de las cuales se oxida la olefina convirtiéndola en el aldehído insaturado respectivo, mientras en la segunda se oxida el aldehído convirtiéndolo en el ácido carboxílico insaturado que se desea.

5.

10.

15.

20.

25.

Desde el punto de vista industrial, los procedimientos de una sola fase resultan evidentemente preferibles. Sin embargo, utilizando estos procedimientos, para los cuales se conoce el uso de gran variedad de catalizadores, los resultados obtenidos no son, en general, completamente satisfactorios. En efecto, además del ácido carboxílico insaturado que se desea se obtienen también cantidades considerables de aldehído insaturado, el cual debe ser reciclizado para que se logre un rendimiento satisfactorio de ácido. Desde el punto de vista económico e industrial, la reciclización de dichos aldehídos es, manifiestamente, una carga gravosa.

Es por lo tanto objeto de este invento proporcionar un procedimiento para la producción de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, por oxidación de las respectivas alfa-beta-olefinas insaturadas, y, en particular, proporcionar un procedimiento para la preparación de ácido acrílico



374571

por oxidación de propileno, con rendimientos muy elevados y formación de cantidades mínimas de aldehidos intermedios, para que no sea necesaria la reciclización de éstos.

- Los objetos anteriores y otros todavía se logran
5. procediendo conformemente a este invento, que estriba en un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados caracterizado por hacerse reaccionar entre si las alfa-beta-olefinas insaturadas y oxígeno molecular, en fase vaporosa, a temperaturas comprendidas entre
 10. 300° y 500°C y en presencia de un catalizador constituido por molibdeno, vanadio, telurio, oxígeno y, eventualmente, otros elementos capaces de combinarse con el telurio, bien en forma de aleaciones, bien en forma de telururos, en el que esté presente a lo menos un compuesto constituido por
 15. oxígeno, molibdeno y/o vanadio y/o telurio que tenga un estado de oxidación inferior al máximo.

- Las relaciones entre los elementos componentes del catalizador pueden variar dentro de amplios límites; así, por 1 gramo-átomo de molibdeno pueden usarse de 2 a
20. 0,05 gramo-átomos de vanadio y de 2 a 0,02 gramo-átomos de telurio, pero preferiblemente de 1 a 0,1 gramo-átomo de vanadio y de 1 a 0,1 gramo-átomo de telurio.

- Para obtener el catalizador expuesto antes, se someten el molibdeno y el vanadio, en forma de sales amónicas, por ejemplo, a un tratamiento térmico en ausencia
- 25.



374571

de oxígeno y a temperaturas comprendidas entre 350 y 550°C. El telurio puede añadirse al resto del catalizador tanto antes como después de dicho tratamiento térmico.

- En una modalidad preferida de realización, el
5. catalizador utilizado en el procedimiento objeto de este invento se prepara evaporando hasta sequedad una solución acuosa de para-molibdato de amonio y meta-vanadato de amonio y sometiendo luego el producto así obtenido a un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno, a temperaturas comprendidas
10. entre 350° y 550°C, por un tiempo variable entre 2 y 16 horas. Al producto así tratado se añade luego, por mixturación mecánica, telurio o bióxido de telurio o un telururo metálico (por ejemplo, telururo de níquel).

- En otra modalidad preferida de realización, el
15. catalizador utilizado en el procedimiento que es objeto de este invento se prepara evaporando hasta sequedad una solución acuosa de para-molibdato de amonio, meta-vanadato de amonio y ácido telúrico y sometiendo el producto resultante a un tratamiento térmico, en ausencia de oxígeno,
20. a temperaturas en el intervalo de 350° a 550°C y por un tiempo de 2 a 16 horas.

- Además de las sales amónicas de molibdeno y vanadio, como productos de partida para la preparación del catalizador pueden usarse los óxidos de estos elementos,
25. por ejemplo, trióxido de molibdeno y pentaóxido de vanadio.



374571

En este caso se los mezcla entre si y luego se somete la mezcla a un tratamiento térmico en presencia de un gas que contenga amoníaco y a temperaturas comprendidas entre 350° y 550°C.

5. Además del telurio metálico, pueden usarse de acuerdo con este invento varios otros productos que contienen este elemento, como, por ejemplo, dióxido de telurio, telururos metálicos, ácido telúrico, telurato amónico, etc.

10. El catalizador puede usarse sin soporte o con un soporte apropiado, como, por ejemplo: sílice, alúmina, sílice/alúmina, piedra pómez, carburo de silicio, etc. Puede usarse, además, en forma de lecho fijo o de lecho fluidificado. La temperatura de reacción, en el procedimiento de este invento, puede variar en un intervalo de 300° a 500°C, pero preferiblemente de 350° a 420°C.

15. La reacción puede efectuarse con presión atmosférica lo mismo que con presión superior a la atmosférica (por ejemplo, hasta 10 atmósferas absolutas), para incrementar la producción específica de ácido insaturado.

20. El tiempo de contacto, definido como la relación entre el volumen aparente del catalizador y el volumen del gas alimentado por unidad de tiempo en las condiciones de reacción, puede variar de 0,05 a 25 segundos, pero de preferencia está comprendido entre 0,5 y 10 segundos.

25. El oxígeno necesario para el proceso de oxidación de los hidrocarburos según este invento puede ser de cualquier origen; pero, por motivos económicos obvios, el aire



374571

constituye la fuente preferida. La relación molar oxígeno/olefina está comprendida entre 0,5:1 y 5:1, pero preferentemente se halla entre 1:1 y 3:1.

5. La oxidación se lleva a cabo preferentemente en presencia de uno o más diluentes, tales como nitrógeno, vapor, anhídrido carbónico o hidrocarburos saturados. El rendimiento en ácidos insaturados es independiente por completo de la naturaleza de los diluentes. Sin embargo, se ha descubierto que la presencia de vapor aumenta la
10. cantidad de ácido acético producido; por consiguiente, si se desea limitar tal cantidad, conviene utilizar otros diluentes, en particular el nitrógeno.

15. No obstante, el uso del vapor puede ser útil por su eficacia en disipar el calor de reacción o en el caso de que no se considere indeseable la formación de ácido acético. Además, permite incrementar la concentración de propileno al restringir el campo de inflamabilidad de la mezcla de aire/propileno.

20. Este invento proporciona un procedimiento muy ventajoso para la preparación de ácidos carboxílicos alifáticos alfa-beta-insaturados, particularmente de ácido acrílico. En efecto, los rendimientos en ácido que se obtienen según este procedimiento son extremadamente altos, hasta el punto de permitir la realización de un proceso industrial
25. muy conveniente según el cual no hay necesidad de reciclar

374571



los productos intermediarios de oxidación.

Otra ventaja del procedimiento objeto de este invento radica en el hecho de que pueden usarse mezclas de alimentación que contengan porcentajes elevados de la olefina de partida, con la consecuencia de lograrse una

5. productividad muy elevada.

Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar más claramente la idea de este invento. Los términos de "conversión" y "selectividad" que en ellos se usan expresan,

10. respectivamente:

$$\text{Conversión de olefina, \%} = \frac{\text{moles de olefina alimentada} - \text{moles de olefina no reaccionada}}{\text{moles de olefina alimentada}} \times 100$$

$$\text{Selectividad del producto, \%} = \frac{\text{gramo-átomos de carbono en el producto}}{\text{gramo-átomos de carbono en la olefina reaccionada}} \times 100.$$

En todos los ejemplos, los productos de reacción

20. se determinaron por medio de un cromatógrafo gaseoso.



374571

EJEMPLO 1

- Se disolvieron en 300 cc de agua 175,6 g de para-molibdato amónico. Se añadieron luego 22,8 g de meta-vanadato de amonio y se calentó el conjunto hasta lograr la disolución completa. Se evaporó esta solución hasta sequedad y se redujo el producto a gránulos, que se subdividieron en tres partes: a, b y c, que se activaron a la misma temperatura de 450°C y por el mismo período de tiempo (8 horas), pero en atmósferas diferentes, a saber:
5. parte a: en corriente de aire;
10. parte b: en corriente de nitrógeno; y
parte c: en corriente de nitrógeno que contenía 10% de NH₃.

- 50 g de cada producto activado se mezclaron con 4,9 g de dióxido de telurio y con la mezcla y un poco de agua se hizo una pasta, que se secó y se redujo a gránulos de 0,2 a 0,3 mm de diámetro, que constituyeron los respectivos catalizadores A, B y C.
- 15.

- Los catalizadores se ensayaron llenando con ellos un reactor de acero de 100 mm de longitud y 10 mm de diámetro interno, sumergido en un baño de estaño fundido al que se enviaba una mezcla gaseosa constituida por 5% en volumen de propileno, 42,5% de aire y 52,5% de nitrógeno.
- 20.

- A la temperatura de 400°C, bajo presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 0,7 segundos, se obtuvieron los resultados siguientes:
- 25.



374571

5.

Catalizador	Conversión	Selectividad			
		Acido acrílico	Acroleína	Acido acético	CO ₂ +CO
A	73,9	15,4	61,4	2,2	21,0
B	84,0	71,8	4,6	2,9	20,7
C	63,3	39,4	2,5	16,6	41,5

EJEMPLO 2

10. Sobre un producto a base de molibdeno y vanadio, obtenido de la misma manera que se ha expuesto en el Ejemplo 1, parte a, en enviaron, por un tubo de vidrio Pyrex y a temperatura de 450°C, alrededor de 120 litros normales por hora de un gas constituido por 10% de amoníaco y 90% de nitrógeno. En diversos intervalos de tiempo se tomaron

15. muestras de 40 g, a cada una de las cuales se añadió la misma cantidad (3,8 g) de telururo de níquel (NiT₂) y que luego se empastaron, se secaron, se granularon y por último se comprobaron en el mismo equipo que se ha detallado en el Ejemplo 1.

20. La tabla que sigue muestra los resultados de estas pruebas, efectuadas a temperatura de 370°C, con presión de 1,2 atmósferas absolutas y un tiempo de contacto de 2 segundos



374571

y con una mezcla de alimentación constituida por 5% en volumen de propileno, 42,5% de aire y 52,5% de nitrógeno.

5.	Catalizador	Tiempo de extracción progresiva (minutos)	Conversión %	Selectividad			
				Acido acrílico	Acroleina	Acido acético	CO ₂ +CO
	1	0	88,8	22,1	56,8	1,7	19,4
	2	120	85,4	36,6	40,8	1,3	21,3
10.	3	150	82,4	45,6	31,4	2,8	20,2
	4	180	80,8	50,5	21,0	2,6	25,9
	5	270	75,4	63,6	3,5	7,6	25,3
	6	300	70,0	47,3	5,8	10,2	36,7

15. Por el examen de la tabla anterior se advierte como la duración del tratamiento reductor presenta un "óptimo".

EJEMPLO 3

20. Se evaporó hasta sequedad una solución acuosa que contenía 55 g de paramolibdato amónico, 7,26 g de metavanadato amónico y 7,14 g de ácido telúrico y luego se la sometió a activación en una corriente de nitrógeno a 450°C, por 8 horas. Se obtuvo así un catalizador, el cual se ensayó en una prueba de oxidación efectuada en el



374571

mismo equipo que se ha expuesto en el Ejemplo 1, utilizando una mezcla de alimentación constituida por 5% en volumen de propileno, 42,5% de aire y 52,5% de nitrógeno, a temperatura de 360°C, con presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 2 segundos.

5.

Los resultados así obtenidos fueron:

- conversión de propileno = 84,6%
- selectividad en ácido acrílico = 67,4%
- selectividad en acroleína = 3,0%
- selectividad en ácido acético = 4,8%
- selectividad en CO₂ + CO = 24,8%

10.

EJEMPLO 4

Se mezclaron con 14,7 g de dióxido de telurio 30 g de un producto a base de molibdeno y vanadio, preparado y activado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 (parte b). Con esta mezcla se preparó luego un catalizador, sobre el cual se envió un gas de alimentación constituido por 5% en volumen de propileno, 55% de aire y 40% de nitrógeno, efectuando la operación en un reactor como el que se ha descrito en el Ejemplo 1.

20.

A la temperatura de 400°C, bajo presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 1 segundo, se obtuvieron los resultados siguientes:



374571

- conversión de propileno = 90,0%
- selectividad en ácido acrílico = 66,4%
- selectividad en acroleína = 9,7%
- selectividad en ácido acético = 2,9%
- 5. - selectividad en $\text{CO}_2 + \text{CO}$ = 21,0%

EJEMPLO 5

Se impregnaron con una solución acuosa que contenía 5,3 g de ácido telúrico 45 g de un producto a base de molibdeno y vanadio, obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 (parte b).

Se secó luego en una estufa el producto así obtenido y se le añadió una solución acuosa que contenía hidracina en exceso, para reducir el ácido telúrico a telurio metálico. Luego se volvió a secar el producto y se le calentó hasta 300°C en una corriente de nitrógeno, para eliminar el exceso de hidracina. Por último, se granuló el producto en partículas de un diámetro comprendido entre 0,2 y 0,3 mm. Se le ensayó en las mismas condiciones de reacción que se usaron en el Ejemplo 1, salvo la temperatura, que se mantuvo a 370°C, y el tiempo de contacto, que fue de 2 segundos. Los resultados de estos ensayos fueron:



374571

- conversión de propileno = 85 %
- selectividad en ácido acrílico = 67 %
- selectividad en acroleína = 9 %
- selectividad en ácido acético = 3 %
- 5. - selectividad en $\text{CO}_2 + \text{CO}$ = 21 %

EJEMPLO 6

10. A 49 g de un producto a base de molibdeno y vanadio, obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 (parte b) se añadieron 5,0 g de telururo de molibdeno y cobalto (CoMoTe_4). Con esta mezcla se preparó un catalizador, el cual se sometió a ensayo en las mismas condiciones que se han expuesto en el Ejemplo 5. Los resultados fueron los siguientes:

- conversión de propileno = 86 %
- 15. - selectividad en ácido acrílico = 67 %
- selectividad en acroleína = 7 %
- selectividad en ácido acético = 3 %
- selectividad en $\text{CO}_2 + \text{CO}$ = 23%

EJEMPLO 7

20. A 40 g de un producto a base de molibdeno y vanadio, obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1

= 14 =
374571



(parte b) se añadieron 3,8 g de telururo de níquel. Con esta mezcla se preparó un catalizador, que luego se sometió a ensayo en las mismas condiciones que se han expuesto en el Ejemplo 2. Los resultados fueron:

- 5.
- conversión de propileno = 88 %
 - selectividad en ácido acrílico = 65, %
 - selectividad en acroleína = 12 %
 - selectividad en ácido acético = 3 %
 - selectividad en CO₂ + CO = 20 %

10. EJEMPLO 8

Sobre el mismo catalizador que se usó en el Ejemplo 7 se hizo pasar una mezcla gaseosa constituida por 5%, en volumen, de propileno, 42,5% de aire, 25% de vapor y 27,5% de nitrógeno.

15. En las mismas condiciones de reacción que se expusieron en el Ejemplo 5, los resultados fueron los siguientes:

- 20.
- conversión de propileno = 90%
 - selectividad en ácido acrílico = 61%
 - selectividad en acroleína = 4%
 - selectividad en ácido acético = 12%
 - selectividad en CO₂ + CO = 23%



374571

EJEMPLO 9

Los resultados de los experimentos efectuados con una serie de catalizadores cuya relación atómica de Te/Mo se había variado, mientras la relación atómica V/Mo se mantenía constante e igual a 0,2, se registraron en la tabla que sigue.

A un compuesto a base de molibdeno y vanadio, obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 (parte b), se añadió telurio en forma de telururo de molibdeno y cobalto (CoMoTe₄). Los datos expuestos se refieren a pruebas efectuadas con una mezcla de alimentación constituida por 5% en volumen de propileno, 55% de aire y 40% de nitrógeno, a temperatura de 360°C, con presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 2 segundos. El equipo de ensayo fue el mismo que se ha descrito en el Ejemplo 1.

	Catalizador				
	1	2	3	4	5
Relación atómica de Te/Mo	0,02	0,05	0,10	0,20	0,45
Conversión %	84,3	89,2	93,2	89,0	84,2
Selectividad porcentual en:					
ácido acrílico	51,9	56,8	63,4	65,6	61,1
acroleína	2,9	2,7	2,8	5,0	16,4
ácido acético	8,8	5,9	4,9	3,0	1,7
CO ₂ + CO	36,6	34,6	29,8	26,4	20,8



374571

EJEMPLO 10

En este ejemplo se exponen en una tabla los resultados de las pruebas efectuadas con una serie de catalizadores en los que se varió la relación atómica de V/Mo mientras se mantuvo constante o igual a 0,2 la relación atómica de Te/Mo.

Los compuestos, que contenían el molibdeno y el vanadio en relación atómica diferente, se prepararon según el método descrito en el Ejemplo 1 (parte b). El telurio se añadió en forma de telururo de molibdeno y cobalto. Las condiciones de reacción fueron las mismas que se han expuesto en el Ejemplo 9.

15.

	Catalizador					
	1	2	3	4	5	6
Relación atómica de V/Mo	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00
Conversión, %	56,0	75,5	89,0	92,5	89,4	88,2
Selectividad porcentual en:						
20. ácido acrílico	30,2	49,9	65,6	62,9	54,5	39,4
acroleína	56,8	33,3	5,0	1,2	4,2	3,6
ácido acético	0,8	1,5	3,0	5,0	6,5	15,4
CO ₂ + CO	12,2	15,3	26,4	30,9	34,8	41,6



374571

EJEMPLO 11

Se disolvieron 110 g de paramolibdato de amonio en 400 cc de agua y a esta solución se añadieron 72,6 g de vanadato amónico. Luego se evaporó la mezcla hasta sequedad, con agitación constante, y el producto seco se activó en un tubo de Pyrex, en corriente de nitrógeno, a 450°C y por 8 horas.

5. A 50 g del producto activado se añadieron 33,3 g de NiTe_2 , se mezcló, se amasó con un poco de agua, se secó y por último se redujo a gránulos de un diámetro comprendido entre 0,2 y 0,3 mm.

10. A un reactor como el descrito en el Ejemplo 1, cargado con los gránulos anteriores, se alimento una mezcla constituida por 5% en volumen de propileno, 55% de aire y 40% de nitrógeno. Actuando a temperatura de 360°C, bajo presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 2 segundos, se obtuvieron los resultados siguientes:

15.	- conversión de propileno	= 90,8 %
	- selectividad en ácido acrílico	= 58,7 %
20.	- selectividad de acroleína	= 4,7 %
	- selectividad en ácido acético	= 4,9 %
	- selectividad en $\text{CO}_2 + \text{CO}$	= 31,7 %



374571

EJEMPLO 12

5. Se disolvieron 36 g de paramolibdato de amonio en 350 cc de agua, se añadieron a esta solución 48,5 g de metavanadato de amonio y se evaporó luego esta mezcla hasta sequedad, con agitación.

10. El producto seco se activó en un tubo de vidrio Pyrex y en corriente de nitrógeno, a 450°C y por 8 horas. A 50 g del producto activado se añadieron 48,2 g de NiTe₂, se mezcló, se amasó con un poco de agua, se secó y por último se redujo a gránulos de un diámetro comprendido entre 0,2 y 0,3 mm. Las pruebas con este catalizador, efectuadas de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 11, dieron los resultados siguientes:

	- conversión de propileno	=	93,7%
15.	- selectividad en ácido acrílico	=	41,8%
	- selectividad en acroleína	=	6,8%
	- selectividad en ácido acético	=	8,2%
	- selectividad en CO ₂ + CO	=	43,2%

EJEMPLO 13

20. Se disolvieron 35,1 g de paramolibdato de amonio en 89 cc de agua, se añadieron a esta solución 4,6 g de metavanadato de amonio y se calentó el conjunto para obtener una solución, en la cual se disolvieron luego 3,8 g de ácido telúrico.

374571



5. Con esta solución se impregnaron 81 g de sílice microesferoidal. El producto resultante se secó en una estufa a 110°C y luego se activó por 8 horas en corriente de nitrógeno, a 450°C. El soporte representó el 70% en peso de todo el catalizador.

10. Haciendo pasar sobre dicho catalizador una mezcla gaseosa constituida por 5% en volumen de propileno, 37,5 % de aire y 57,5% de nitrógeno, a temperatura de 370°C, con presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 4 segundos, se obtuvieron los resultados siguientes:

- conversión de propileno = 65 %
- selectividad en ácido acrílico = 52 %
- selectividad de acroleína = 4 %
- 15. - selectividad en ácido acético = 12 %
- selectividad en CO₂ + CO = 32 %

20. La misma mezcla de alimentación se envió sobre el mismo catalizador, fluidificado en un reactor que tenía 70 mm de diámetro interno (380 cc de catalizador). Actuando en las mismas condiciones que se han indicado antes, se obtuvieron los resultados siguientes:

- 25. - conversión de propileno = 57,0 %
- selectividad en ácido acrílico = 45,9 %
- selectividad en acroleína = 3,4 %
- selectividad en ácido acético = 7,4 %
- selectividad en CO₂ + CO = 43,3 %



374571

EJEMPLO 14

Se disolvieron 47,4 g de paramolibdato amónico en H₂O. A esta solución se añadieron 3,1 g de metavanadato de amonio y se calentó la mezcla hasta obtener una solución, la cual se ajustó luego a un volumen de 76 cc. Con esta solución se impregnaron 69,6 g de sílice microesteroidal. El producto resultante se secó en una estufa a 110°C y luego se activó en corriente de N₂ a 420°C, por 8 horas, a continuación se le volvió a impregnar con una solución acuosa que contenía 5,16 g de ácido telúrico y, por último, se le volvió a secar a 110°C.

Enviando sobre dicho catalizador una mezcla gaseosa constituida por 5% en volumen de propileno, 55% de aire y 40% de nitrógeno, a temperatura de 400°C, con presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 1 segundo, se obtuvieron los resultados siguientes:

- conversión de propileno	= 82 %
- selectividad en ácido acrílico	= 55,6 %
- selectividad en acroleína	= 1,8 %
- selectividad en ácido acético	= 9,0 %
- selectividad en CO ₂ + CO	= 33,6 %



374571

EJEMPLO 15

5. Sobre un catalizador exactamente igual al que se ha descrito en el Ejemplo 4, se envió una mezcla gaseosa constituida por 8,4% en volumen de propileno, 67,6% de aire y 24% de vapor.

Actuando a temperatura de 405°C, con presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 1,5 segundos, se obtuvieron los resultados siguientes:

- | | | |
|-----|--|----------|
| | - conversión de propileno | = 91,8 % |
| 10. | - selectividad en ácido acrílico | = 65,4 % |
| | - selectividad en acroleína | = 4,3 % |
| | - selectividad en ácido acético | = 8,0 % |
| | - selectividad en CO ₂ + CO | = 22,3 % |

EJEMPLO 16

15. Se mezclaron con 147,5 g de telururo de níquel 305 g de un producto a base de molibdeno y vanadio, preparado y activado tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 (parte b). Con esta mezcla se preparó un catalizador en gránulos que tenían un tamaño entre 1,7 y 2,8 mm.

20. Con 222 cc de estos gránulos se llenó un reactor tubular de acero, de 20 mm de diámetro interno y que estaba sumergido en un baño calefactor de sales fundidas. Se hicieron pasar a este reactor 146 litros normales por hora

374571



de una mezcla gaseosa constituida por 5% en volumen de propileno, 55% de aire y 40% de vapor. La temperatura interna del reactor se mantuvo a 373°C. Se obtuvieron asi los resultados siguientes:

- 5. - conversión de propileno = 83,6 %
- selectividad en ácido acrílico = 66,5 %
- selectividad en acroleina = 6,2 %
- selectividad en ácido acético = 8,5 %
- selectividad en CO₂ + CO = 18,8 %

10. EJEMPLO 17

Sobre un catalizador preparado igual que se ha descrito en el Ejemplo 7, pero activado a temperatura de 420°C, se efectuó una prueba de duración empleando una mezcla de alimentación constituida por 5% en volumen de propileno, 55% de aire y 40% de nitrógeno, a temperatura de 350°C, bajo presión de 1,2 atmósferas y con un tiempo de contacto de 3 segundos.

La técnica del ensayo fue la que se ha descrito en el Ejemplo 1. Durante la prueba se utilizó un gran porcentaje de aire, para exaltar en el tiempo los posibles fenómenos de reoxidación del catalizador, con la pérdida consiguiente del nivel de rendimiento inicial. Sin embargo, los resultados que figuran en la tabla siguiente muestran que la actividad del catalizador se mantiene constante todo el tiempo.

374571



	Tiempo progresivo, en horas	Conversión porcentual de C_3H_6	Selectividad porcentual de:			
			ácido acrílico	acroleína	ácido acético	$CO_2 + CO$
5.	2.5	92.7	56.1	6.3	4.4	33.1
	4.5	93.5	55.9	6.2	4.9	33.0
	5.5	93.7	56.8	6.2	4.9	32.1
	8	94.5	56.6	5.7	5.2	32.4
10.	18.5	93.6	57.8	6.4	4.5	31.4
	19	93.8	57.9	5.8	4.4	32.0
	22	93.8	57.4	5.2	4.8	32.6
	23.5	93.4	58.6	5.8	5.1	30.6
	30	88.9	56.2	8.6	4.8	30.3
15.	30.5	89.9	56.7	7.7	5.0	30.6
	34.5	91.6	57.2	6.1	5.1	31.6
	36.5	89.3	56.8	7.3	5.1	30.7
	38	90.7	58.7	6.6	5.2	29.4
	42.5	90.7	57.2	6.3	5.4	31.2
20.	44.5	90.9	56.1	6.1	5.2	32.6
	50.5	87.1	54.2	11.8	4.6	29.5
	52	90.3	56.8	7.7	4.9	30.6
	53	90.9	57.6	7.0	4.9	30.4



374571

EJEMPLO 18

Se disolvieron en agua 35,0 g de paramolibdato de amonio, se añadieron a esta solución 4,7 g de metavanadato de amonio y luego se calentó la mezcla hasta obtener una solución, la cual se ajustó a un volumen de 98 cc con agua.

Con esta solución se impregnaron 89,7 g de sílice microesferoidal. El producto así obtenido se seco en una estufa a 110°C, se activo en corriente de nitrógeno por 8 horas, a 450°C, se volvió a impregnar con una solución acuosa que contenía 22,9 g de ácido telúrico y, por último, se volvió a secar a 110°C.

Enviando sobre este catalizador una mezcla gaseosa constituida por 5% en volumen de propileno, 55% de aire y 40% de vapor a temperatura de 380°C, bajo presión de 1,2 atmósferas absolutas y con un tiempo de contacto de 2 segundos, se obtuvieron los resultados siguientes:

- conversión de propileno = 87,3 %
- selectividad en ácido acrílico = 69,8 %
- selectividad en acroleína = 4,1 %
- selectividad en ácido acético = 3,5 %
- selectividad en CO₂ + CO = 22,6 %



374571

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 25.137 A/68 del 16 de Diciembre de

5. 1968.

10. 1. Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, caracterizado por hacerse reaccionar en fase vaporosa y a temperatura comprendida entre 300° y 500°C, alfa-beta-olefinas insaturadas y oxígeno molecular, en presencia de un catalizador constituido por molibdeno, vanadio, telurio, y oxígeno y, eventualmente, otros elementos capaces de combinarse con el telurio en forma de aleaciones o de telururos, en el cual se halla a lo menos un compuesto constituido por oxígeno, molibdeno y/o vanadio y/o telurio y que tiene un estado de oxidación inferior al máximo.

15. 20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar en fase de vapor y a temperatura comprendida entre 300° y 500°C, alfa-beta-olefinas insaturadas y oxígeno molecular, en presencia de un catalizador constituido por molibdeno, vanadio, telurio, oxígeno y, eventualmente,



374571

otros elementos capaces de combinarse con el telurio, ya sea en forma de aleaciones, ya sea en forma de telururos, en el cual el vanadio y el molibdeno han sido sometidos, en forma de sales amónicas, a un tratamiento térmico a

5. temperaturas comprendidas entre 350° y 550°C y en ausencia de oxígeno.

3. Procedimiento según las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la relación atómica entre el vanadio y el molibdeno está comprendida entre 2 y 0,05, pero preferentemente entre 1 y 0,1.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la relación atómica entre el telurio y el molibdeno está comprendida entre 2 y 0,02, pero preferentemente entre 1 y 0,1.

15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por prepararse el catalizador mediante adición de telurio metálico, o uno de sus compuestos, a un producto obtenido mezclando entre si soluciones acuosas de paramolibdato de amonio y metavanadato de amonio, secado consecutivo y tratamiento térmico en ausencia de oxígeno y a temperaturas comprendidas entre 350° y 550°C.

20. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que el compuesto de telurio es un telururo metálico.



374571

7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que el compuesto de telurio es dióxido de telurio.

5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por prepararse el catalizador evaporando hasta sequedad una solución acuosa de paramolibdato de amonio, metavanadato de amonio y ácido telúrico y sometiendo luego el producto así obtenido a un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno y a temperaturas comprendidas entre 350° y 550°C.

10.

9. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse el catalizador en la forma soportada.

10. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que las temperaturas de reacción están comprendidas, preferentemente, entre 350° y 420°C.

15.

11. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por hacerse reaccionar las alfa-beta-olefinas insaturadas y el oxígeno molecular por tiempos de contacto entre 0,05 y 25 segundos, pero preferentemente entre 0,5 y 10 segundos,

20.

12. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la relación molar entre el

= 28 =



374571

oxígeno y las alfa-beta-olefinas insaturadas está comprendida entre 0,5:1 y 5:1, pero preferentemente entre 1:1 y 3:1.

5. 13. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la alfa-beta-olefina insaturada es el propileno.

14. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por efectuarse en presencia de uno o más diluentes.

10. 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado en que el diluyente es el nitrógeno.

16. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado en que el diluyente es el vapor de agua.

15. 17. Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 Diciembre de 1969

~~JAVIER IGERRA~~
P. P.
Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ