

375774

3 FEB. 1970

P.- 43.712

Docket No c4653

U.S. appln. No 796.651

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
GRUPO <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

a nombre de CELANESE CORPORATION

entidad / de nacionalidad ~~XXXXXXXXXXXX~~ norteamericana

con domicilio en 522 Fifth Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE OXIDACION, PARTICULARMENTE PARA LA PRODUCCION DE ACIDO CARBOXILICO ACICLICO, MONOELENICAMENTE INSATURADO" (Clase Internacional C07c)

BAD ORIGINAL

Este invento se refiere a mejoras en catalizadores de oxidación y, más particularmente, a catalizadores que se emplean en la oxidación de aldehidos acíclicos monoetilénicamente insaturados para convertirse en los ácidos correspondientes.

De acuerdo con el invento, un catalizador de oxidación incluye los elementos molibdeno, vanadio, tungsteno, manganeso y oxígeno, habiendo, por cada 12 proporciones atómicas de molibdeno, de 0,5 a 12 de vanadio, de 0,1 a 6 de tungsteno, de 0,5 a 20 de manganeso y de 37 a 94 de oxígeno. El catalizador es notablemente activo en la oxidación, en la fase de vapor y con oxígeno, de aldehidos acíclicos monoetilénicamente insaturados para convertirse en los ácidos correspondientes, y tiene una duración mucho más prolongada que los catalizadores que contienen molibdeno, vanadio, tungsteno y oxígeno y que se han propuesto previamente a este fin; es indudable que la presencia, en los catalizadores del invento, de las proporciones indicadas de manganeso, tiene importancia para determinar las propiedades de los catalizadores.

De preferencia, los catalizadores de oxidación a que se refiere el invento contienen proporciones de los elementos aludidos de manera que, por cada 12 proporciones atómicas de molibdeno, hay de 1 a 6 de vanadio, de 0,3 a 3,0 de tungsteno, de 1 a 12 de manganeso y de 40 a 84 de oxígeno.

Los catalizadores pueden considerarse como mezclas de compuestos, v.gr.: ácidos y/o sales ácidas heteropoli de los diversos metales, y pueden prepararse mezclando soluciones acuosas de compuestos solubles en agua de

los metales, a lo cual sigue la evaporación del agua, de manera de dejar una torta seca que se calcina en oxígeno o en una mezcla gaseosa que contenga oxígeno. De preferencia, los catalizadores se granulan o se forman en píldoras antes de usarse, lo cual puede tener lugar antes o después de la calcinación, la calcinación puede llevarse a cabo a temperaturas de 200° a 600°C por ejemplo, en aire. Entre los compuestos solubles en agua adecuados y útiles para elaborar los catalizadores se incluye a los siguientes:

5  
10  
15  
20

paramolibdato de amonio, metavanadato de amonio, paratungstato de amonio, acetato manganoso, metatungstato de amonio, ácido ortotúngstico, ácido metatúngstico, ácido molibdico, pentóxido de molibdeno, trióxido de molibdeno, benzoato manganoso y nitrato de manganeso. Los catalizadores que se utilizan en la oxidación de aldehídos insaturados se preparan, de preferencia, elaborando una solución acuosa de un molibdato de amonio, de un tungstato de amonio, de un vanadato de amonio y de una sal de manganeso soluble en agua de un ácido inorgánico u orgánico, y evaporando el líquido para obtener un sólido que se calcina en seguida. De preferencia, las sales de manganeso de ácidos carboxílicos  $C_1$  a  $C_3$  o del ácido nítrico se usan como fuente de manganeso.

Los catalizadores del invento pueden emplearse en esa naturaleza o usarse junto con bases de catalizador.

25  
30

Los catalizadores con base pueden prepararse mezclando una base seca o una pasta acuosa de la misma con una solución acuosa de las sales metálicas formadoras de catalizador, a lo cual sigue el secado y el calcinado. Entre las bases apropiadas se incluye a las siguientes: sílice, alúmina, carburo de silicio, alúmina-sílice, titanio, carbón vegetal

arcillas, ladrillo refractario y bauxita. Cuando se usa una base, puede constituir del 25 al 99% por peso y, de preferencia, del 50 al 95% por peso, de la composición catalizadora. De entre las diversas bases que pueden utilizarse, se prefieren las de sílice.

La oxidación de un aldehído insaturado usando en catalizador del invento puede llevarse a cabo en forma continua o discontinua, y el catalizador puede encontrarse presente en varias formas, v.g.: como una capa fija o en forma fluidificada. El material de partida inalterado puede reciclarse, si así conviene. La temperatura que se emplee puede estar comprendida, en general, entre 200° y 350°C. y, de preferencia, entre 215° y 270°C. La presión puede ser subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. Por lo común se emplean presiones hasta de 10 atmósferas, prefiriéndose las de 0,5 a 3,0 atmósferas. El tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador, en las condiciones de la reacción puede ser, en general, de 0,3 a 15 segundos pero, de preferencia, de 0,5 a 10 segundos. Mediante la expresión "tiempo de contacto", tal como se emplea en la presente, se indica el tiempo de contacto ajustado a NTP (a 25°C. y a presión atmosférica), que se calcula dividiendo el volumen de la capa catalizadora (incluyendo los huecos) entre el volumen por unidad de tiempo de velocidad de la circulación de los reactivos a NTP. De la manera más conveniente, el oxígeno necesario debe suministrarse en forma de aire, pero puede ser un aire enriquecido con oxígeno, oxígeno concentrado y oxígeno mezclado con un gas diluyente inerte como el argón o un óxido de carbono. El aldehído insaturado puede mezclarse con el gas que con-

5 tiene oxígeno, antes de la introducción en la zona de reacción; o bien, los reactivos pueden introducirse por separado en la zona de reacción, y el aldehído insaturado y/o el oxígeno pueden introducirse en la zona de reacción por uno o por una diversidad de puntos distribuidos en la longitud de la zona de reacción.

10 Aunque otros aldehídos acíclicos insaturados pueden oxidarse para convertirse en los ácidos carboxílicos correspondientes, el invento tiene una importancia particular tratándose de la oxidación de aldehídos que tiene una insaturación alfa-beta, en especial, los aldehídos de la fórmula  $CR^1R^2=CR^3-CHO$ , en la cual:  $R^1$  es hidrógeno un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y  $R^2$  y  $R^3$  son radicales hidrógeno o metilo, por ejemplo, la oxidación de la acroleína en ácido acrílico, de la metacroleína en ácido metacrílico y del crotonaldehído en ácido crotonico.

20 Al llevar a cabo dichas oxidaciones, la mezcla gaseosa de la alimentación puede contener, en general, de 0,5 a 6 moles de oxígeno por mol de aldehído insaturado y, de preferencia, contiene de 1,0 a 4,0 moles de oxígeno por mol del aldehído. El agua también se encuentra presente, de modo conveniente, en la alimentación gaseosa, en cantidades que varían de 1 a 25 y, de preferencia, de 2 a 20 moles por mol del aldehído insaturado. Además del agua, diluyentes inertes, que son gaseosos en las condiciones de la reacción, pueden introducirse en el sistema, v.gr.: nitrógeno, gas de combustión, dióxido de carbono e hidrocarburos parafínicos.

30 En los siguientes Ejemplos, que ilustran el in-

5      vento, se describe el uso de tres catalizadores según el in-  
vento, que se identifican como catalizadores C, D y E, en la  
oxidación de la acetileno, y los resultados obtenidos se  
comparan con los producidos por dos catalizadores que se  
identifican como catalizadores A y B, y que no contienen  
manganeso pero que, por lo demás, son semejantes a los ca-  
talizadores C y D ó E, respectivamente.

10      El Catalizador A se elaboró mezclando soluciones  
de paramolibdato de amonio (42,4 gramos en 100 ml de agua),  
metavanadato de amonio (7,0 gramos en 100 ml de agua) y para-  
tungstato de amonio (6,1 gramos en 100 ml de agua). En se-  
guida, se incorporó una suspensión coloidal de 30 gramos de  
sílice, y la suspensión resultante se evaporó hasta la de-  
secaación, a 120°C., en una corriente de aire. El residuo se  
15      calcinaó en aire a 400°C. durante 5 horas, y se tamizó a -20  
a + 30 mallas (Tamiz Normal de los E.U.A.) El área superfi-  
cial específica del catalizador fue de 50 m<sup>2</sup> por gramo. La  
composición del catalizador fue de tal naturaleza que pudo  
representarse por la fórmula empírica  $\text{Mo}_{12} \text{V}_3 \text{W}_{1,2} \text{O}_{47}$

20      El Catalizador B fue idéntico al Catalizador A,  
excepto que se omitió la base de sílice.

25      El Catalizador C se preparó de la misma manera  
que el Catalizador A, salvo que una solución acuosa de 15  
gramos de tetrahidrato de acetato de manganeso se resolvió  
con las demás, soluciones salinas acuosas, antes de evaporar-  
se hasta la desecación. La composición catalizadora pudo  
representarse por la fórmula  $\text{Mo}_{12} \text{V}_3 \text{W}_{1,2} \text{Mn}_3 \text{O}_{53}$

    El Catalizador D fue idéntico al Catalizador C,  
excepto que se omitió la base de sílice.

30      El Catalizador E fue un catalizador sin base, que

se elaboró del mismo modo que el Catalizador D, excepto que se aumentó la cantidad del manganeso empleando una solución acuosa de 45 gramos de tetrahidrato de acetato de manganeso. La composición catalizadora pudo representarse

5 por la fórmula  $\text{MnO} \cdot \frac{V}{12} \cdot \frac{W}{3} \cdot \frac{\text{H}_2\text{O}}{1,2} \cdot \frac{9}{65}$ \*

En todos los Ejemplos se aplicó una presión atmosférica, y el catalizador se usó en un reactor de capa fija y de tubo en U, el tubo en U tenía una longitud total de 1,5240 metros. La mezcla de alimentación, consistente en acroleína, aire y agua, se mezcló y calentó a la temperatura de reacción antes de introducirse en el reactor. El efluente del reactor se enfrió a 5°C., y tanto el condensado como los gases de escape se analizaron mediante la cromatografía gaseosa. En los Ejemplos, la conversión, la selectividad y el rendimiento se calcularán como sigue:

15  $\text{Conversión, \%} = \frac{\text{moles de acroleína convertida} \times 100}{\text{moles de acroleína alimentada}}$

$\text{Selectividad, moles \%} = \frac{\text{moles de ácido acrílico producido} \times 100}{\text{moles de acroleína convertida.}}$

20  $\text{Rendimiento, moles \%} = \frac{\text{moles de ácido acrílico producido} \times 100}{\text{moles de acroleína alimentada}}$

#### EJEMPLO 1

Se hizo una serie de pruebas utilizando el Catalizador C, con el fin de evaluarlo en diversas condiciones de tiempo de contacto y de temperatura. La composición alimenticia se mantuvo constante a través de la serie; la proporción molar entre el agua y la acroleína, en la alimentación, fué de 4 a 1, y la proporción molar entre el oxígeno y la acroleína fué de 1 a 1. Los resultados se muestran en la Tabla I, siguientes:

TABLA 1

Prue- ba No.	Temp. °C.	Tiempo de Contacto- seg. (WTF)	Conver- sión, %	Selectividad mol %	Rendimiento mol %
	264	2,4	15	59	10
5	288	2,4	35	89	29
	304	2,4	98	86	84
	285	4,7	75	83	62
	300	4,7	100	83	83
	262	9,5	55	81	45
10	285	9,5	99	85	84

Aunque el Catalizador C se empleó por un tiempo total de 65 horas, el catalizador se encontraba aún activo al concluir este período. En contraste con lo anterior, cuando se llevó a cabo una serie de pruebas semejantes, utilizando el Catalizador A, el catalizador mostró una gran pérdida de actividad sólo después de 24 horas de uso.

EJEMPLO 2

Se efectuaron tres pruebas en condiciones idénticas, excepto que el Catalizador B se usó en una prueba, el catalizador D en otra prueba y el Catalizador E en la otra prueba. En todas las pruebas, el tiempo de contacto fue de 0,8 segundos (WTF), la temperatura fue de 255°C.; la proporción molar entre el agua y la acroleína fue de 17 a 1 y la proporción molar entre el oxígeno y la acroleína fue de 3,8 a 1. Los resultados de las tres pruebas se muestran en la Tabla 2 siguiente.

TABLA 2

Catalizador	Conversión, %	Selectividad, mole-%	Rendimiento mole-%
B	97	86	83
D	99	94	93
E	98	94	92

Como puede verse de la Tabla 2, bajo un grupo determinado de condiciones, los catalizadores del invento dan mejores rendimientos de una pasada, de ácido acrílico, que un catalizador semejante que no contenga manganeso.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 3 de febrero de 1969, nº 796.651 se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

### REIVINDICACIONES

10 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:

15 1.- Un procedimiento de oxidación, particularmente para la producción de un ácido carboxílico acrílico, monosustitucionalmente insaturado, que comprende someter al aldehído correspondiente a oxidación en fase de vapor, con oxígeno, en presencia de un catalizador de oxidación que comprende los elementos molibdeno, vanadio, wolframio, manganeso y oxígeno, estando presente, para cada 12 proporciones atómicas de molibdeno de 9,5 a 12 de vanadio, 9,1 a 6 de wolframio, de 9,5 a 20 de manganeso y de 37 a 94 de oxígeno.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el catalizador comprende, por cada 12 proporciones atómicas de molibdeno, de 1 a 6 de vanadio, de 0,3 a 3,0 de wolframio, de 1 a 12 de manganeso y de 40 a 84 de oxígeno.


3.- UN PROCEDIMIENTO DE OXIDACION, PARTICULARMEN  
TE PARA LA PRODUCCION DE ACIDO CARBOXILICO ACICLICO, MONOE  
TILENICAMENTE INSATURADO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 3 FEB. 1970

P.S.

Alberto de Bizabyru  
Per Poder. 

TRR/-