

383068



P.- 45.668

DD-7839 Sp

SECCION TECNICA
COMUNICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>e</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

A nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE UN HIDROCAR  
BURO INSATURADO"

(Clase Internacional C07c)

383068



1973

Esta invención se refiere, en general, a un procedimiento para la preparación de composiciones que contienen carbonilo. En un aspecto, esta invención es tá orientada a la preparación selectiva de acetaldehido a partir de etileno con rendimientos relativamente altos y con altas eficiencias. En un aspecto más, esta invención se refiere a un nuevo catalizador útil para la realización del procedimiento arriba mencionado. En otro aspecto, esta invención está orientada a un procedimiento para la preparación del catalizador.

Es bien conocido en la bibliografía que la reacción de ciertas sales de metal noble con olefinas, oxígeno y agua en sistemas homogéneos o de suspensión produce compuestos de carbonilo y carboxílicos. Por ejemplo, véanse las Patentes Alemanas 1.049.845, 1.061.767, y 1.123.312; y las Patentes de EE.UU. 3.057.915, 3.076.032, y 3.080.425. Particularmente prominentes en la bibliografía son los casos en que se utilizan sales de paladio en conjunción con otra sal metálica tal como una sal cúprica que es un compañero redox efectivo. Se han descrito también numerosas variaciones de estos sistemas en la bibliografía, y se han utilizado las mismas en la preparación de compuestos de carbonilo o carboxílicos.

Sin embargo, los sistemas homogéneos descri



19.3

383068

tos arriba sufren varias desventajas. En particular, estos sistemas requieren típicamente la presencia de ácidos fuertes, lo cual exige la utilización de equipo resistente a la corrosión, especial y costoso. Además, los períodos de vida útil de los catalizadores consti-  
tuyen generalmente un problema debido a precipitación o reducción y recubrimiento del costoso metal noble; la recuperación y reconstitución es generalmente difícil y cara. Por último, la purificación del producto constituye una complicación en la operación de flujo continuo en todos los casos salvo en el del acetaldehído, que es el producto más volátil, y en dicho caso es engorrosa la separación de los subproductos clorados.

Muchos de los problemas que constituyen in conveniente en las oxidaciones directas de olefinas a compuestos carbonílicos en la fase líquida no se presentarían en el caso de que las operaciones se llevaran a cabo en la fase gaseosa con un catalizador de contacto heterogéneo. En particular, se eliminarían los problemas de corrosión y la costosa recuperación del metal noble del producto.

Existen, de hecho, cierto número de sistemas de catalizador descritos en la bibliografía que, según se indica, son agentes de contacto sólidos sa-

383068

16



tisfactorios para la conversión directa en fase de va  
por de olefinas en compuestos carbonílicos. Aunque al  
gunos de estos sistemas resuelven realmente uno o más  
de los problemas presentes en los sistemas homogéneos,  
5 ninguno de ellos consigue combinar todas las propieda  
des necesarias de actividad a temperaturas y presiones  
moderadas, alta selectividad, facilidad de operación  
en equipo convencional de poco coste y períodos de vi  
da activa industrialmente útiles, (véase el comenta-  
10 rio en "Ethylene and its Derivatives" -- "Etileno y  
sus Derivados"--, ed. S.A. Miller, Ernest Benn Ltd.,  
Londres, 1969, pág. 650). En particular, los sistemas  
que utilizan un catalizador del tipo común en la fase  
homogénea, por ejemplo, sales de paladio y sales de co-  
15 bre en los que el catalizador está depositado simple-  
mente sobre un soporte, muestran actividad en algunos  
casos pero no son estables durante períodos industrial-  
mente útiles; la actividad y/o selectividad de estos  
catalizadores declina al cabo de un día o incluso de  
20 unas cuantas horas, prácticamente en todas las condi-  
ciones de operación. Además, estos catalizadores re-  
quieren una regeneración continua o frecuente con áci-  
do clorhídrico, altamente corrosivo. Una causa proba-  
ble de la rápida pérdida de efectividad de estos cata  
25 lizadores es la carencia de un mecanismo eficiente pa



383068

ra la reoxidación del metal noble.

Algo más satisfactorios son los sistemas que utilizan metales nobles y trióxido de molibdeno o heteropolimolibdatos (véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. 3.379.651), o combinaciones fosfato-molibdato sin el metal noble (véase Patente Británica 990.639). El primero de estos sistemas, sin embargo, carece de estabilidad industrialmente útil, ya que lleva implicada la necesidad de una regeneración frecuente. Por otra parte, en las olefinas que contienen hidrógenos alílicos, el punto preferido de ataque con estos catalizadores se halla en la posición alílica y no en el enlace doble, ya que el propileno produce acroleína más bien que acetona. Para ésta reacción se ha empleado la temperatura relativamente alta de 220°C. El último sistema, en el que no se emplea metal noble alguno, requiere temperaturas de 230-250°C para conseguir conversiones modestas para etileno y propileno, y los grandes volúmenes de vapor de agua utilizados complicarían la separación de productos en la operación industrial.

Se han empleado catalizadores que contienen una combinación de paladio y pentóxido de vanadio o trióxido de molibdeno para la conversión directa de etileno en ácido acético, como se indica en la Patente



# 383068

de EE.UU. 3.240.805. Sin embargo, se indica y se hace énfasis en los ejemplos sobre el hecho de que en las condiciones utilizadas no se detectó en absoluto acetaldehído entre los productos. Análogamente, la Patente Francesa 1.568.742 está orientada también a un procedimiento para la preparación de ácido acético a partir de etileno. En los varios ejemplos citados, la formación de acetaldehído se mencionaba solamente una vez, y aun en dicho caso únicamente como subproducto en pequeña proporción.

Por tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento en fase de vapor para la preparación de composiciones que contienen carbono, en el que se han eliminado o reducido al mínimo muchas de las desventajas conocidas hasta ahora. Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento por el cual los compuestos antes mencionados se preparan selectivamente y con altos rendimientos. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento en fase de vapor para la preparación selectiva de acetaldehído a partir de etileno con altos rendimientos y alta eficiencia. Un objeto todavía ulterior de esta invención es proporcionar un procedimiento en fase de vapor para la preparación selectiva de acetona a partir de propileno. Otro objeto de esta

383068

16



invención es proporcionar un nuevo catalizador que con  
tiene un óxido de vanadio y al menos uno, y preferible  
mente dos o más metales de transición o compuestos que  
contienen metal de transición, uno de los cuales es, o  
5 contiene, paladio. Un objeto todavía adicional es pro  
porcionar un catalizador que tiene un período de vida  
industrialmente útil sin reposición o reconstitución  
y sin necesidad de regeneración frecuente (es posible  
la operación durante un período de al menos una semana  
10 entre las reactivaciones "in situ"). Estos y otros ob  
jetos resultarán fácilmente evidentes para los exper  
tos en la técnica, a la vista de las instrucciones que  
aquí se contienen.

En su aspecto más amplio, la presente inven  
15 ción está orientada a un procedimiento catalítico en  
fase de vapor para la preparación de composiciones que  
contienen carbonilo seleccionadas del grupo constituí  
do por aldehidos y cetonas.

El procedimiento comprende poner en contacto,  
20 usualmente a una temperatura no superior a 200°C apre  
ximadamente, y sustancialmente en fase de vapor y en  
presencia de oxígeno y agua, un hidrocarburo insatura  
do con un catalizador sólido que contiene un óxido de  
vanadio aditivado con una pequeña proporción de paladio  
25 o compuestos que contienen paladio, el cual puede con-



383068

tener también metales de transición tales como titanio, cromo, vanadio, manganeso, y similares. Preferiblemente, el catalizador contiene también al menos un metal noble del grupo de platino, rutenio, iridio, y osmio.

5 La invención abarca también un nuevo catalizador empleado en este procedimiento, así como un método para su preparación.

Tal como se emplea en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones del apéndice, el término "elementos de transición" significa aquellos elementos que tienen niveles d y f parcialmente ocupados en cualquiera de sus estados de oxidación que presentan normalmente (Cotton y Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry --Química Inorgánica Superior--, 2ª ed., pág. 625, 10 15 1967). Por el término "metales nobles" se entiende aquellos metales definidos como los "metales del platino" en la página 980 de la citada referencia de texto.

Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, el procedimiento de esta invención proporciona un método selectivo para la preparación de aldehídos y cetonas que emplea un nuevo catalizador que es altamente selectivo a bajas temperaturas y presiones y que tiene un período de vida activa industrialmente 20 25 útil. No se precisa equipo especial alguno, ya que no

383068



5 existen condiciones fuertemente corrosivas en la cámara de reacción. El procedimiento opera en la fase de vapor, y la separación de los productos no es complicada. El catalizador puede emplearse durante semanas o incluso meses sin cambios importantes en la conversión o en la selectividad, y después de tal período la actividad puede restablecerse completamente por un breve tratamiento térmico con un gas que contiene oxígeno.

10 Una característica saliente y fundamental de esta invención es la combinación de altas actividad, selectividad y estabilidad en un único sistema. Operando a una conversión tan alta como 60%, pueden obtenerse eficiencias de aproximadamente 90% en productos útiles. Se pueden conseguir eficiencias en un solo  
15 producto, p.ej., de etileno a acetaldehído, de 80-85%. Otra característica excepcional de esta invención es la aptitud para trabajar a temperaturas bajas. Muchos de los procedimientos de la técnica anterior requieren  
20 temperaturas superiores a 200°C.

En contraste, el procedimiento de esta invención puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 60° y aproximadamente 200°C (pueden utilizarse temperaturas todavía más altas si  
25 los tiempos de contacto son breves), y para la prepara

383068

16 GEN 1973

ción de acetaldehído más preferiblemente desde aproxima-  
madamente 100° hasta aproximadamente 180°C a 1 atmós-  
fera. Además, la presión no es crítica; el procedi-  
miento puede conducirse a cualquier presión requerida  
5 por consideraciones prácticas, tal como de 1 a 50 atmós-  
feras, o más.

Las inesperadas y notables ventajas obteni-  
das por el procedimiento de esta invención residen,  
en parte, en (1) la combinación excepcional de compues-  
10 tos de metales de transición empleada en la composi-  
ción del catalizador, y (2) el método de preparación  
del catalizador.

Se ha demostrado que el componente de vana-  
dio del catalizador con o sin un soporte inerte es  
15 por sí mismo inactivo para la oxidación directa del  
etileno incluso a 200°C. Por encima de esta temperatu-  
ra únicamente se ha observado una baja actividad y po-  
ca o ninguna selectividad. Con propileno y buteno, se  
observa algo de actividad por debajo de 200°C, pero  
20 sustancialmente menos que en el caso de los cataliza-  
dores de esta invención que contienen paladio. Además,  
el uso de compuestos de metal noble en ausencia de un  
óxido de vanadio lleva a una menor actividad y reduce  
drásticamente la estabilidad del catalizador para la  
25 producción de composiciones que contienen carbonilo.

383068

16



Por tanto, tales catalizadores no son adecuados para aplicaciones industriales.

Así pues, hay dos componentes que se han encontrado como de importancia crítica en el catalizador empleado en el presente procedimiento. El principal componente del catalizador ha de ser un óxido de vanadio, preferiblemente pentóxido de vanadio. El segundo componente en importancia del catalizador es e contiene paladio. Con preferencia, y además de estos dos componentes, el catalizador contiene también un tercer componente que es e contiene platino, rutenio, iridio u osmio.

Como se ha indicado previamente, el óxido de vanadio es un componente crítico de la especie catalíticamente activa. En la mayoría de los casos, el catalizador debe contener entre aproximadamente 1 y 99,5% en peso del óxido de vanadio. Sin embargo, parte del vanadio puede ser reemplazada por otro metal de transición de propiedades redox satisfactorias tales como wolframio, molibdeno, niobio, tántalo, y similares, metales que por sí mismos solos o en combinación con paladio presentan una actividad nula o insignificante. El componente de paladio e que contiene paladio puede estar presente en el campo que va desde aproximadamente 0,001 a 20% en peso, basado en el peso to

383068



tal de catalizador y calculado como metal noble. El ca-  
talizador puede no estar soportado, pero preferible-  
mente está soportado. En el caso de un sistema de cata-  
lizador soportado, los catalizadores preferidos son  
5 aquéllos en los que el óxido de vanadio está presente  
dentro del campo que va desde aproximadamente 1 a apro-  
ximadamente 30% en peso, y todavía más preferiblemente  
desde aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso,  
y el componente de paladio desde aproximadamente 0,001  
10 a aproximadamente 3% en peso, y todavía más preferible-  
mente desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0%  
en peso, todo ello calculado como metal basado en el  
peso total del catalizador.

La presencia de un metal noble adicional,  
15 además de los componentes de vanadio y paladio, se en-  
contró que impartía una actividad notablemente aumen-  
tada. Por ejemplo, en el caso del etileno, la adición  
de una cantidad tan pequeña como 0,1% de rutenio, que  
equivalía aproximadamente al 10% en peso basado en el  
20 peso de paladio, produjo un aumento acusado en la ac-  
tividad. En contraste, un catalizador que contenía se-  
lamente Ru y  $V_2O_5$  (es decir, que no contenía nada de  
paladio) era inactivo en las mismas condiciones de  
reacción. En cambio, cuando se emplearon juntos los  
25 tres componentes, se obtuvo un inesperado y acusado



16 ENERO 1973

# 383068

5 aumento de actividad. Este efecto sinérgico que se observa únicamente cuando se emplea una de entre varias parejas específicas de metales nobles permite operar a temperaturas más bajas, en cuyas condiciones pueden conseguirse mejores eficiencias.

Además de rutenio, los metales platino, iridio y osmio proporcionan un aumento sinérgico análogo en la actividad cuando se emplean como tercer componente del catalizador. Cuando se emplea un tercer componente, puede estar presente en el catalizador dentro de un campo de concentración similar al del paladio, es decir, desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3% en peso, y preferiblemente desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso, calculado como metal.

Si bien rutenio, platino, iridio y osmio en combinación con óxido de vanadio y paladio dan lugar a un efecto sinérgico, la composición del catalizador no está restringida a uno que contenga óxido de vanadio y paladio, u óxido de vanadio, paladio y el segundo componente de metal noble como se ha descrito arriba. Se ha encontrado que el comportamiento del catalizador de esta invención puede mejorarse notablemente si el componente de metal noble se aplica en forma de un compuesto que contiene el metal noble, un metal



# 383068

de transición adicional, y oxígeno. En consecuencia, en la aplicación de estos componentes de metal noble se incorpora también en el catalizador el metal de transición adicional.

5                    Los catalizadores de esta invención pueden emplearse sin un soporte, en cuyo caso pueden añadirse pequeñas cantidades de un aglutinante tal como sílice, arcilla, etcétera, para mejorar la resistencia estructural. Pueden estar contenidos también en un vehículo inerte de baja superficie tal como alfa-alúmina, carburo de silicio, dióxido de zirconio, óxido de zinc, vidrio poroso, y similares. El que se emplee o no un soporte, dependerá en gran parte del equipo particular utilizado en la preparación de la composición que contiene carbonilo.

10

15

Para obtener un catalizador que tenga un comportamiento excelente, es deseable que la preparación del catalizador se lleve a cabo de tal modo que el componente de óxido de vanadio esté presente en un pequeño tamaño de partícula, preferiblemente menor de una micra. Se preparan catalizadores excelentes depositando por pulverización una solución o soluciones que contienen los componentes principales del catalizador sobre alfa-alúmina con una separación concurrente y rápida del disolvente (técnica de pulverización

20

25

383068



en seco).

La temperatura aplicada en la técnica de pulverización en seco puede elegirse de tal manera que no sólo permita la separación del disolvente, sino que induzca además la formación de la fase de óxido de vanadio y la formación de una interfase óxido de vanadio-metal noble que es importante para la estabilidad excepcional requerida para la aplicación industrial.

Esta impurificación de la superficie de óxido de vanadio por los componentes de paladio o por el metal noble adicional puede llevarse a cabo también en una etapa independiente. En esta etapa, el catalizador que contiene preferentemente todos los componentes sustanciales se trata en caliente, generalmente en un gas que contiene oxígeno tal como aire ambiente, a fin de llevar a cabo la impurificación del óxido de vanadio por el metal noble. Como es importante una fuerte interacción entre los componentes de óxido de vanadio y de metal noble para la estabilidad del catalizador y para conseguir períodos de vida activa industrialmente útiles, pueden aplicarse aditivos químicos o compuestos de metal noble-metal de transición en la preparación del catalizador además del tratamiento por el calor con objeto de facilitar la interacción.

En la activación del catalizador se ha obser

383068



10. ONE. 1973

vado que son satisfactorias temperaturas que van desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C, y períodos de calentamiento superiores a 3 horas. En la práctica, la impurificación está completada esencialmente después de calentar durante aproximadamente 16 horas a 400°C. Por supuesto, temperaturas más bajas requieren períodos de calentamiento más largos.

Como se ha indicado arriba, la etapa de impurificación, tanto si se lleva a cabo concurrentemente con la pulverización en seco o como una etapa separada, es esencial para proporcionar un catalizador que sea selectivo, activo y estable para la oxidación de las olefinas. Además, la combinación de la activación térmica con una deposición por pulverización de los componentes activos proporciona uniformidad, impide el desarrollo de grandes cristalitas, elimina el descascari- llado o agotamiento del catalizador, y generalmente da lugar a un catalizador estable, activo y selectivo.

En la práctica, se ha encontrado que se pueden emplear en la preparación del catalizador de esta invención una gran variedad de compuestos de vanadio y de metal noble, con inclusión de los propios metales nobles. En cuanto al componente principal del catalizador, esto es, el óxido de vanadio, materiales de partida ilustrativos incluyen, entre otros, vanadato amó

383068



5 nico, haluros de vanadilo, tales como cloruro de vanadilo, compuestos orgánicos de vanadio tales como acetilacetato de vanadilo, y similares. El único requisito del material de partida es que se pueda convertir en el óxido en la etapa de activación de esta invención.

10 Como se ha indicado previamente, al menos uno de los componentes de metal noble del catalizador tiene que ser paladio o un compuesto que contenga paladio. Si se emplean metales nobles adicionales o compuestos que contengan metales nobles adicionales, se eligen de entre los que son o contienen platino, rutenio, iridio u osmio. Compuestos ilustrativos que pueden emplearse en adición a los metales nobles propiamente dichos  
15 incluyen los haluros, p.ej., cloruro de paladio, cloruro de rutenio, cloruro de osmio, cloruro de platino, cloruro de iridio, nitrato de paladio, compuestos orgánicos de metales nobles, tales como los acetatos y acetil acetatos, p.ej., acetato de paladio, acetato de rutenio, acetil acetato de paladio, y similares,  
20 res, o los metales nobles propiamente dichos.

Una clase preferida de compuestos de paladio que se pueden aplicar con ventaja como fuente de paladio son los óxidos de paladio-metal de transición;  
25 en la mayoría de los casos sales en las que el paladio

383068

desempeña usualmente el papel de catión y el metal de transición es parte del anión. Las sales de paladio arriba mencionadas se forman usualmente bien sea a partir de ácidos  $M_x-O_y$  ó bien a partir de sus sales amónicas por intercambio de catión con paladio. (M representa metales de transición; O representa oxígeno; y  $x$  e  $y$  son números enteros). Ejemplos de esta clase de compuestos son las sales de paladio de vanadatos, cromatos, titanatos, manganatos, y similares. Estos compuestos, cuando se aplican por sí mismos sobre un soporte de alfa-alúmina presentan usualmente sólo una pequeña actividad; en cambio, cuando se aplican sobre pentóxido de vanadio soportado y después de su impurificación por tratamiento térmico dan lugar a catalizadores de excelentes propiedades catalíticas (selectividad, actividad, eficiencia de Pd). El método preferido para la aplicación de estos compuestos es a través de sus soluciones, pero no es imprescindible una gran solubilidad de estos compuestos. En ciertos casos, estos compuestos de paladio pueden prepararse y aplicarse al mismo tiempo en presencia del óxido de vanadio soportado.

Como se ha indicado anteriormente en esta memoria, el procedimiento de esta invención puede utilizarse para la preparación de compuestos que contie-

383068



1973

nen carbonilo a partir de una gran diversidad de hidrocarburos insaturados. El procedimiento es particularmente atractivo para conversión de alquenos inferiores en aldehidos y cetonas. Por ejemplo, el etileno puede convertirse en acetaldehido, el propileno en acetona, los n-butenos en metal-etil-cetona, y análogos. Otros compuestos insaturados ilustrativos que pueden emplearse incluyen, entre otros, alquenos superiores, cicloalquenos, dienos, y compuestos de aralcoholo tales como tolueno.

En contraste con muchos de los procedimientos actualmente en uso, la conversión de los compuestos olefínicos se lleva a cabo en la fase de vapor y a temperaturas moderadas. Pueden emplearse una gran diversidad de técnicas de fase vapor y de diseños de ingeniería conocidos. Por ejemplo, el catalizador puede utilizarse en cualquiera de varios sistemas de lecho fluidizado, móvil o fijo, a través de los cuales pasan el compuesto insaturado y el oxígeno, y de los cuales se retiran y separan los productos de reacción.

Otra característica importante del procedimiento de esta invención es la flexibilidad en composición de la alimentación. El oxígeno, el compuesto insaturado y el agua pueden variarse dentro de amplios



# 383068

campos fijados de tal manera que se soslayen los límites de explosión. Pueden emplearse como diluyentes alcanos saturados tales como metano o etano. Concentraciones pequeñas de acetileno o aleno, que constituyen un grave inconveniente en la oxidación en solución del etileno con  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ , pueden ser toleradas por el catalizador de esta invención.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos:

## EJEMPLO I

10

Una solución de ácido clorhídrico concentrado (3 litros) que contenía 489 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  y 32 g de  $\text{PdCl}_2$  se depositó por pulverización en seco sobre 1806 g de alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Después de cargado, el catalizador se activó por calentamiento a  $400^\circ\text{C}$  en una corriente de aire durante 16 horas. El análisis elemental indicó que el catalizador contenía 0,8% Pd y 10% V en peso.

15

Se puso una muestra de 100 g del catalizador en un tubo de Pyrex vertical. Se hizo pasar a través del catalizador una corriente de gas premezclada constituida por etileno, aire y vapor de agua, en proporción molar respectiva de 1:20:9, a 1 atmósfera y a la velocidad de 23 litros/hora con un tiempo de contacto de 11 segundos; este conjunto de condiciones

20

25

383068



se denominan en adelante condiciones normales. La temperatura del lecho de catalizador se mantuvo a 140°C. El efluente se analizó por cromatografía gas-líquido, por aislamiento y por técnica espectrales. La conversión del etileno fué del 75%, y la eficiencia en acetaldehído fué del 69%. Como productos secundarios se obtuvieron ácido acético y CO<sub>2</sub>. A 115°C, la conversión del etileno fué del 19%.

Un catalizador preparado como se ha descrito arriba y que trabajó continuamente a 140°C durante más de 160 horas no acusó cambio alguno en actividad o selectividad.

#### EJEMPLO II

Una muestra de 40 g del catalizador descrito en el Ejemplo I se puso en un reactor tubular de acero revestido interiormente de vidrio, que se mantuvo a 8,1 kg/cm<sup>2</sup> absolutos de presión y a una temperatura de 146°C. Se hizo pasar a través del catalizador una alimentación constituida por C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y vapor de agua en la proporción de 1:3,5:26,5:3,2, a una velocidad de 65 litros/hora (condiciones normales de temperatura y presión). La conversión del etileno fué del 36% (33,5 milimoles/hora) y la eficiencia en acetaldehído fué del 68%. A lo largo de una campaña de 110 horas de dura-

383068

10 ENE 1970



5 ción, hubo menos de un 15% de pérdida de actividad. (En otros experimentos, se encontró que podían obtenerse rendimientos espacio-tiempo sustancialmente mayores de acetaldehído por una elección cuidadosa de temperatura, presión, y velocidad del gas),

10 En otro experimento con un catalizador preparado como en el Ejemplo I y utilizado en condiciones similares a las arriba indicadas durante un período de tiempo prolongado, se observó una pérdida de actividad semejante a la anterior. El catalizador recuperó su nivel original de actividad por tratamiento con aire durante 1,5 horas a 400°C.

### EJEMPLO III

15 Se preparó un catalizador como se ha descrito en el Ejemplo I, excepto que los metales se introdujeron en forma de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  y  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . Se depositó por pulverización en seco una solución en metanol de 111,4 g de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  y 4,1 g de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  sobre 180,6 g de alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el catalizador se activó luego a 20 400°C. durante 16 horas. La actividad y la selectividad fueron virtualmente idénticas a las del catalizador preparado a partir de las sales de haluro. En las condiciones arriba indicadas, la conversión del etileno 25 fué del 76% y la eficiencia en acetaldehído fué del

383068



1973

66%.

EJEMPLO IV

5 Una solución en ácido nítrico acuoso (pH  
aproximadamente 1) de  $\text{CrO}_3$  acuoso al 30%. Se forma-  
ron inmediatamente cristales amarillos con una com-  
posición aproximada de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$ .

10 Se preparó una muestra de  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportado  
sobre alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositando por pulverización en se-  
co 489 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  disueltos en  $2500 \text{ cm}^3$  de HCl sobre  
1806,0 g de soporte. Una muestra de 264,2 g de este  
material se cargó por el método de pulverización en  
seco con 600 ml de una solución acuosa que contenía  
6,4 g del compuesto Pd-Cr arriba descrito. Después  
15 de esta aplicación, se calcinó el catalizador durante  
48 horas a  $400^\circ\text{C}$  en aire.

Una muestra de 40 g de este catalizador se  
puso en un reactor tubular de acero recubierto inte-  
riormente de vidrio y se mantuvo a  $145^\circ\text{C}$  y a 8,1  
20  $\text{kg/cm}^2$  abs. Se hizo pasar a través del catalizador  
una alimentación constituida por etileno, nitrógeno,  
oxígeno y vapor de agua en la proporción de 1:22:3:3,  
a la velocidad de 66 litros/hora. La conversión del  
etileno fué del 36% (26 milimoles de conversión per  
25 hora) y la eficiencia en acetaldehído fué del 82%.

383068

16



EJEMPLO V

Una solución (que contenía algo de materia en suspensión) de 10,8 g de metavanadato amónico, 86,8 g de  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 5,16 g de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  en 1500 ml de agua caliente se pulverizó sobre 180,6 g de alfa-alúmina. El catalizador se activó al aire durante 16 horas a 400°C.

Una muestra de 40 g del catalizador se puso en un reactor tubular de acero revestido interiormente de vidrio a una presión de 8,1 kg/cm<sup>2</sup> abs. y a 146°C. Se hizo pasar a través del catalizador una alimentación constituida por etileno, nitrógeno, oxígeno y vapor de agua en la proporción de 1:24:2,7:3,5, a una velocidad de 64 litros/hora. La conversión del etileno fué del 43% (40 milimoles) y la eficiencia en acetaldehído fué del 61%.

Utilizando el mismo volumen de catalizador e idénticas temperatura y presión, pero operando en un reactor de acero inoxidable con recirculación y mezclado por retroceso, se obtienen resultados similares. Con una alimentación constituida por etileno, aire y agua, en la proporción de 1:15:2 que se introdujo a la velocidad de 60 litros/hora, la conversión del etileno fué del 30%; la eficiencia en acetaldehído fué algo menor, debido al mezclado por retroceso del pro-



383068

ducto.

EJEMPLO VI

Una solución de 37 g de nitrato de paladio  
en 1 litro de agua se añadió gota a gota durante 1  
hora a una solución agitada de 50 g de metavanadato  
amónico en 4 litros de agua. Se añadió simultáneamente  
una solución 1 M de amoníaco a medida que fué necesari-  
o para mantener el pH próximo a 6. Una vez comple-  
tadas las adiciones, el producto de color naranja re-  
sultante que contenía 17,7% de paladio y 30,7% de va-  
nadio (polivanadato de paladio) se separó por sedimen-  
tación del óxido de paladio hidratado formado simul-  
táneamente en la reacción. El producto de color naran-  
ja se desecó a vacío durante una noche. El producto  
desecado resultante se identificó por difracción de  
rayos X como un polivanadato de paladio. Se obtuvie-  
ron 38 g de este producto.

Una solución de 20 g de cloruro amónico en  
500 ml de agua se calentó a ebullición y se añadieron  
a la misma 4 g de polivanadato de paladio. Se deposi-  
tó la mezcla por pulverización en seco sobre 200 g de  
alfa-alúmina que contenía ya 17% en peso de pentóxido  
de vanadio. Una porción del catalizador completo se ca-  
lentó durante 66 horas en aire a 400°C. Contenía 0,4%

383068

18 E



en peso de Pd.

Una muestra de 40 g de este catalizador se colocó en un reactor tubular de acero revestido interiormente de vidrio, a una presión de 8,1 kg/cm<sup>2</sup> abs. y a una temperatura de 146°C. Se hizo pasar a través del catalizador una alimentación constituida por etileno, oxígeno, nitrógeno, y vapor de agua en la proporción de 1:2,3:16,5:1,75, a la velocidad de 64 litros/hora (temperatura y presión normales). La conversión del etileno fué del 20% (27 milimoles/hora) y la eficiencia en acetaldehído fué del 80%. Al cabo de 124 horas de operación continua, se acusó una pérdida de actividad del 10% aproximadamente, pero la selectividad era prácticamente la misma.

Se preparó un catalizador como se ha descrito arriba excepto que al polivanadato de paladio se incorporó al sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por imbibición en lugar de por pulverización, y el paladio estaba presente en el catalizador final en proporción de 0,1% en peso.

El catalizador se utilizó en el reactor descrito arriba con una alimentación de etileno, oxígeno, nitrógeno y vapor de agua en la proporción de 1:3:27:3,5. La conversión del etileno fué del 26,5% (25 milimoles/hora) y la eficiencia en acetaldehído fué del 79%.

383068



EJEMPLO VII

Con el fin de demostrar la necesidad de activar el catalizador antes de su empleo, se preparó un catalizador como se ha descrito en el Ejemplo I excepto que se calentó en helio en vez de en aire a 400°C durante 16 horas. Esto proporcionó un sistema que era totalmente inactivo para la conversión de etileno en las condiciones de reacción normales, es decir, las indicadas en el Ejemplo I. Cuando el mismo catalizador se activó en aire a 120°C en lugar de 400°C durante 16 horas, el sistema fué también totalmente inactivo.

EJEMPLO VIII

Un catalizador preparado como en el Ejemplo I se redujo con hidrógeno durante 24 horas a 400°C. En las condiciones de reacción normales, la conversión del etileno fué errática, deteniéndose aproximadamente al alcanzar un 24%, con baja eficiencia en acetaldehído.

EJEMPLO IX

Con el fin de demostrar la estabilidad de los catalizadores de esta invención, se preparó un catalizador que no contenía vanadio. El catalizador se preparó depositando por pulverización en seco una so-

383068



lución en HCl de 6,4 g de  $\text{PdCl}_2$  sobre 361,2 g de alfa-  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  seguido por activación a  $400^\circ\text{C}$  en aire durante  
16 horas. El catalizador contenía 1,3% de Pd. En las  
condiciones de operación normales, los resultados ini-  
5 ciales (primera hora) indicaron un 49% de conversión  
del etileno y una baja eficiencia en acetaldehído. No  
obstante, al cabo de 4 horas la actividad había des-  
aparecido virtualmente; las conversiones bajaron al 6%  
y la eficiencia en acetaldehído fué menor del 10%.

10 Análogamente, un catalizador preparado como  
se describe en la Patente de EE.UU. 3.419.618 por de-  
posición de paladio metálico ó  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  sobre alfa-  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  y conversión en PdO, como se indicó por difrac-  
ción de rayos X, mostró una vida corta (pocas horas)  
15 y una actividad baja. El catalizador contenía aproxi-  
madamente 0,8% de Pd en peso.

#### EJEMPLO X

Se preparó un catalizador como en el Ejem-  
20 plo I excepto que se empleó cloruro de rutenio en  
sustitución del cloruro de paladio. La proporción  
atómica rutenio-vanadio era igual a la proporción pa-  
ladio-vanadio del Ejemplo I. El catalizador era inacti-  
vo en condiciones normales; la conversión del etileno  
25 fué menor del 1%. Se preparó otro catalizador deposi



1 : 73

383068

tando cloruro de rutenio sobre un catalizador que contenía  $V_2O_5$  sobre alfa- $Al_2O_3$  y activándolo a  $400^\circ C$  durante 16 horas. Este catalizador fué también inactivo en las condiciones normales empleadas.

5

EJEMPLO XI

Con el fin de demostrar la inactividad del rutenio aisladamente considerado, se depositó una solución en ácido clorhídrico de 8,16 g de  $RuCl_3$  por pulverización sobre 391,8 g de alfa- $Al_2O_3$  y se activó luego a  $400^\circ C$  durante 16 horas. En las condiciones normales de reacción el catalizador era inactivo; la conversión del etileno ascendió a menos del 1%.

10

EJEMPLO XII

15

Una solución de 369,6 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  y 16 g de  $PdCl_2$  en aproximadamente 2 litros de hidróxido amónico acuoso (pH 8) se depositó por pulverización sobre 903 g de alfa-alúmina. El catalizador se activó luego en aire a  $400^\circ C$  durante 16 horas.

20

Una muestra de 40 g del catalizador se puso en un reactor de autoclave de acero inoxidable con recirculación y mezclado por retroceso. Se hizo pasar a través del catalizador una alimentación constituida por etileno, aire y vapor de agua en la proporción de 1:15,5:1,7 a la velocidad de 65 litros/hora (temperatu-

25

383068



ra y presión normales). No se produjo reacción alguna a 145°C, y la temperatura se elevó gradualmente a 190°C. A la temperatura más alta, el único producto detectable fué CO<sub>2</sub>.

5

#### EJEMPLO XIII

Una solución (con algo de materia en suspensión) de 217 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O y 14,8 g de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en aproximadamente 2 litros de agua (pH 6) se depositó por pulverización en seco sobre 451,5 g de alfa-alúmina. El catalizador resultante se activó en aire a 400°C.

10

Una muestra de 40 g del catalizador se puso en un reactor de autoclave de acero inoxidable con recirculación y mezclado por retroceso a una presión de 8,1 kg/cm<sup>2</sup> abs. y a 145°C. Se hizo pasar a través del catalizador una alimentación constituida por etileno, aire y vapor de agua en la proporción de 1:15,5:1,7 a la velocidad de 65 litros/hora. No se apreció conversión alguna del etileno a 145°C, y la temperatura se elevó a 165°C. En estas condiciones fué evidente una pequeña conversión del etileno (menor del 3%) y se detectaron CO<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.

15

20

#### EJEMPLO XIV

25

Para demostrar el efecto de la presencia de

383068



un segundo metal noble en la conversión del etileno, se preparó un catalizador como en el Ejemplo I excepto que se añadió  $\text{RuCl}_3$ . Después que se hubieron depositado el  $\text{PdCl}_2$  y el  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , se incorporó una solución de  $\text{RuCl}_3$  en ácido clorhídrico. Seguidamente se activó el catalizador a  $400^\circ\text{C}$  en aire durante 16 horas. El análisis elemental del catalizador activado indicó 0,8% Pd, 0,1% Ru y 9,8% V. Con la alimentación utilizada en el Ejemplo I, pero a una temperatura de  $135^\circ\text{C}$  (tiempo de contacto 11 segundos), la conversión del etileno fue del 88% y la eficiencia en acetaldehído fué del 57%. A  $125^\circ\text{C}$ , la conversión fué del 47% y la eficiencia en acetaldehído fué del 72%. A  $111^\circ\text{C}$ , la conversión fué del 35% y la eficiencia en acetaldehído del 90%.

#### EJEMPLO XV

El catalizador se preparó como en el Ejemplo XIV excepto que el catalizador activado contenía 0,8% Pd, 0,46% Ru y 10% V. A  $113^\circ\text{C}$ , la conversión del etileno fué del 60%; la eficiencia en acetaldehído fué del 87%. Una muestra separada del catalizador se tuvo en operación continuamente durante 70 horas y no acusó cambio alguno de actividad o selectividad durante dicho período.

383068



EJEMPLO XVI

Se preparó el catalizador como se ha descri-  
to en el Ejemplo XIV excepto que el catalizador activa-  
do contenía 0,8% Ru. A 111°C, con la misma alimenta-  
ción que en el Ejemplo I, se observó una conversión de  
5 etileno del 50%, y la eficiencia en acetaldehído fué  
del 86%. Una muestra separada se tuvo en operación du-  
rante una semana sin cambio alguno en actividad o se-  
lectividad.

10

EJEMPLO XVII

Se preparó un catalizador mediante deposi-  
ción por pulverización en seco de una solución en HCl  
de  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El catali-  
zador se activó luego en aire a 400°C durante 16 ho-  
ras. La proporción atómica de Pd, Ir y V en el cata-  
lizador es 1:1:25. El catalizador era muy activo en  
15 las condiciones normales, y a 115°C con alimentaciones  
normales, la conversión del etileno fué del 70% y la  
20 eficiencia en acetaldehído fué del 70%. No se observó  
cambio alguno en conversión o eficiencia durante 48  
horas.

20

EJEMPLO XVIII

Se preparó un catalizador como se ha descri

25

5.1.73



383068

to en el Ejemplo XVII excepto que se empleó platino  
en lugar de rutenio. El catalizador se activó en aire  
a 400°C durante 16 horas. El Pd y el Pt estaban pre-  
sentes en una proporción atómica de 1:1. A 120°C uti-  
lizando las condiciones de alimentación descritas en  
5 el Ejemplo I, la conversión del etileno fué del 80% y  
la eficiencia en acetaldehído fué del 80%. Una muestra  
de este catalizador se tuvo en operación a 120°C du-  
rante más de 100 horas sin disminución alguna de acti-  
10 vidad.

#### EJEMPLO XIX

Se preparó y se activó un catalizador como  
se ha descrito en el Ejemplo X. Se cargó luego median-  
15 te la misma técnica de pulverización con una solución  
de PdCl<sub>2</sub> en HCl y por último se reactivó en aire a  
400°C. El catalizador final contenía 0,8% Pd, 0,9% Ru  
y 8% V en peso.

A 130°C (tiempo de contacto 11 segundos),  
20 con una alimentación normal, se observó un 85% de con-  
versión del etileno, con 55% de eficiencia en acetal-  
dehído. A 115°C, la conversión fué del 60% y la eficien-  
cia en acetaldehído del 83%. La actividad y selectivi-  
dad de este catalizador no disminuyeron al cabo de 200  
25 horas de empleo.

383068 10



EJEMPLO XX

Empleando los reactivos y proporciones descritos en el Ejemplo I, pero aplicando los componentes activos al soporte por inhibición seguida por separación lenta a vacío del disolvente, se obtuvo un catalizador algo inferior al del Ejemplo I. Las partículas del catalizador eran más demenzables, se formaban costras en la superficie del catalizador y durante las primeras pocas horas de operación se acusó la pérdida de una parte de los componentes activos.

La conversión del etileno y las eficiencias en acetaldehído fueron en general 10-15% más bajas que en el Ejemplo I en condiciones análogas. La reactivación de este catalizador después de su empleo durante 63 horas más a 400°C en aire dió por resultado una mejora en el comportamiento del catalizador.

EJEMPLO XXI

Se llevó a cabo un experimento con propileno con el catalizador descrito en el Ejemplo I y en condiciones prácticamente iguales a las del Ejemplo I. Las únicas diferencias fueron que la temperatura fué de 165°C (tiempo de contacto 6 segundos), y que la alimentación estaba constituida por propileno (1,4 lt/hr), aire (28 lt/hr) y vapor de agua (10 lt/hr). La conver-

383068



1973

5 sión del propileno fué del 43%, La eficiencia global en acetona fué del 76%. Una muestra separada de este catalizador se tuvo en operación continuamente durante más de 40 horas sin cambio alguno en el comportamiento.

10 En estas mismas condiciones con un catalizador preparado como en el Ejemplo I pero que contenía 2% Pd en peso y operando a 150°C (tiempo de contacto 9 segundos), se obtuvieron resultados semejantes. La conversión fué del 45% y la eficiencia en acetona del 70%.

#### EJEMPLO XXII

15 El catalizador se preparó como en el Ejemplo XVII y se utilizó en un reactor tubular de Pyrex a 160°C y 1 atmósfera. La alimentación estaba constituída por 1-buteno, aire y vapor de agua en la proporción 1:20:17 a la velocidad de 27,5 litros/hora. La conversión del 1-buteno en estas condiciones fué aproximadamente del 18%. La eficiencia en metil-etil-cetona fué del 55%. Los principales productos secundarios fueron ácido acético, y en menor proporción, acetaldehído. Se obtuvieron resultados similares a partir de 2-buteno.

25

383068

16



EJEMPLO XXIII

Se preparó un catalizador como se describe en la Patente Alemana 1.049.845, Ejemplo XXIII, y se utilizó en las condiciones del Ejemplo I; esta preparación no implica impurificación por tratamiento térmico. El análisis elemental indicó que el catalizador contenía 0,7% Pd, 1,7% Cu, 0,4% Fe y 0,5% V, sobre  $\alpha$ -alúmina. En las condiciones del Ejemplo I, la conversión inicial del etileno fué del 69%, con una selectividad en acetaldehído del 87%. Al cabo de 23 horas, sin embargo, la conversión había descendido al 36%.

Aunque la invención se ha ilustrado por los ejemplos que preceden, no debe interpretarse que está limitada a los materiales empleados en los mismos, si no que en lugar de ello, la invención abarca el área genérica que se ha descrito anteriormente en esta memoria. Pueden hacerse diversas modificaciones y realizaciones de la misma sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 28 de Agosto de 1.969, bajo el Número 853.974, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

383068 16 ENE. 1973



5

- 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para la oxidación de un hidrocarburo insaturado a fin de producir, al menos con una eficiencia del 50%, una composición que contiene carbonilo seleccionada del grupo constituido por aldehídos y cetonas, caracterizado porque comprende  
20 poner en contacto esencialmente en fase de vapor y en presencia de oxígeno y agua dicho hidrocarburo insaturado con un catalizador sólido cuyo componente catalítico crítico es un óxido de vanadio impurificado con pequeñas porciones de al menos un constituyente seleccionado del grupo constituido por: (a) paladio o com-  
25

5.1.73

*Ref*

383068

16 E



puestos que contienen paladio, y (b) metal o compuestos que contienen metal en los que dichos metales se seleccionan del grupo constituido por platino, rutenio, iridio u osmio; siendo al menos uno de dichos constituyentes (a), y después de ello recuperar dichas composiciones que contienen carbonilo.

2<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 1<sup>a</sup>, llevado a cabo a una temperatura comprendida dentro del campo que va desde aproximadamente 60<sup>o</sup> hasta aproximadamente 200<sup>o</sup>C.

3<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicho catalizador está constituido por un óxido de vanadio impurificado con paladio o un compuesto que contiene paladio.

4<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicho catalizador está constituido por un óxido de vanadio impurificado con un compuesto de paladio, estando constituido dicho compuesto por paladio, un segundo metal de transición, y oxígeno.

5<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que dicho catalizador está constituido por óxido de vanadio impurificado con paladio o un compuesto que contiene paladio y rutenio o un compuesto que contiene rutenio.

6<sup>a</sup>.- El procedimiento de la reivindicación

383068



1ª, en el que dicho catalizador está constituido por desde aproximadamente 1 a aproximadamente 99,5% en peso de óxido de vanadio y desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 20% en peso de paladio.

5           7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que, en dicho catalizador sólido, el óxido de wolframio reemplaza una porción de dicho óxido de vanadio de tal manera que la proporción atómica de wolframio a vanadio está comprendida entre aproxima-  
10 damente 0,1 y aproximadamente 20.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador está constituido por desde aproximadamente 1 a aproximadamente 99,5% en peso de óxido de vanadio, desde aproximadamente 0,001 a  
15 aproximadamente 3% en peso de paladio y desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3% en peso de rutenio.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador está contenido en un  
20 soporte.

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, en el que dicho soporte tiene una baja area de su  
perficie.

11ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, en el que dicho soporte es alfa-alúmina.  
25

383068



12ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha composición que contiene carbonilo es acetaldehído y en el que dicho hidrocarburo es etileno.

5 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha composición que contiene carbonilo es acetona y en el que dicho hidrocarburo es propileno.

10 14ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha composición que contiene carbonilo es metil-etil-cetona y en el que dicho hidrocarburo es buteno.

15 15ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 atmósferas.

16ª.- Un procedimiento para la oxidación de un hidrocarburo insaturado.

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

25

5.1.73

*Mf.*

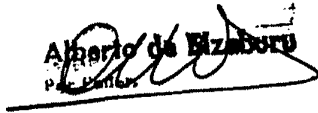
383068



Esta Memoria consta de cuarenta y una ho-  
jas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 ENE. 1973

P.A.

  
Alberto de Eizaburu  
P. A. D. E.

5.1.73/RTA.-

1/2/1.