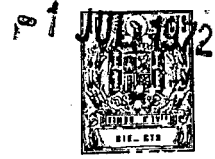


403640



P.- 51.176

K-25(NS)/HF 72-C 42

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.

entidad japonesa

establecida en 1,5-chome, Karaibashi, Higashi-ku, Osaka,  
Japon.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS  
CARBONILICOS INSATURADOS"  
(Clase Internacional C07c)

=====

22.6.72.

403640



Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos carbonílicos insaturados a partir de olefinas. Más particularmente, el invento se refiere a la oxidación catalítica en fase vapor de propileno o de isobutileno para formar los correspondientes compuestos carbonílicos insaturados, es decir respectivamente acroleína o metacroleína.

En la producción comercial de compuestos carbonílicos insaturados por la oxidación catalítica en fase vapor de las correspondientes olefinas, ocurre generalmente que es particularmente importante la utilización de catalizadores que proporcionan elevada conversión de olefinas y muestran elevada selectividad para los compuestos carbonílicos insaturados pretendidos.

En cuanto al catalizador convencionalmente empleado en la preparación de acroleína o metacroleína por la oxidación catalítica en fase vapor de propileno o isobutileno, respectivamente, se recomienda el óxido catalítico compuesto por oxígeno, molibdeno, telurio, y cadmio o zinc, por ejemplo, por la técnica anterior descrita en Japanese Official Patent Gazette, publicación número 10605/68. También en la misma Gazette, Publicación número 6245/69, se enseña la utilización del óxido catalítico compuesto por níquel, cobalto, hierro, bismuto, molibdeno, fósforo y oxígeno y que se forma añadiendo níquel, cobal-

25  
22.6.72.



1972

403640

to y fósforo al óxido catalítico compuesto por hierro, bismuto, molibdeno y oxígeno. Sin embargo, el rendimiento por pasada de los compuestos carbonílicos insaturados obtenidos mediante la acción de estos catalizadores conocidos no es enteramente satisfactorio si se considera desde un punto de vista de producción comercial.

Por lo tanto, un objeto del invento es proporcionar, mediante el descubrimiento de un nuevo catalizador, un procedimiento para la preparación de los compuestos carbonílicos insaturados, que se pueda emplear de modo favorable en producción comercial.

Se ha descubierto que el anterior objeto del invento se puede lograr mediante la utilización de un óxido catalítico que comprende cobalto, hierro, bismuto, wolframio, molibdeno, silicio, talio y oxígeno, o un óxido catalítico que comprende cobalto, hierro, bismuto, wolframio, molibdeno, silicio, talio, metales alcalinos o metales alcalino-térreos y oxígeno, ya que en presencia de dicho catalizador se obtiene acroleína o metacroleína a partir de propileno o isobutileno, respectivamente, con un rendimiento por pasada muy elevado.

El catalizador u óxido catalítico del invento está caracterizado porque los elementos catalíticos que lo constituyen están presentes en proporciones atómicas tales como: Co:Fe:Bi:W:Mo:Si:Tl:Z = 2,0-20,0: 0,1-10,0:

25  
22.6.72.

403640



0,1-10,0: 0,5-10,0:2,0-11,5: 0,5-15,0: 0,005-3,0 : 0-3,0  
(con la condición de que  $W + Mo = 12,0$ , y Z represente un  
metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo). Presumible-  
mente, el oxígeno está presente en el catalizador en la  
5      forma de un óxido metálico complejo o de una sal ácida me-  
tálica. Consiguientemente, el contenido de oxígeno del  
catalizador varía dependiendo de las proporciones atómi-  
cas de los elementos catalíticos.

Los óxidos de los respectivos metales se  
10      pueden utilizar como materiales de partida del cataliza-  
dor en el presente invento. Sin embargo, en el caso de  
molibdeno y wolframio, se utilizan convenientemente las  
sales ácidas tales como molibdato de amonio y wolframato  
de amonio. Además, en el caso de los otros metales, tam-  
15      bién se pueden utilizar convenientemente de modo habitual  
las sales solubles en agua tales como nitratos, carbona-  
tos e hidróxidos. Por otro lado, en calidad de compues-  
tos de metales alcalinos, se pueden utilizar de modo  
apropiado los hidróxidos y carbonatos de sodio, potasio,  
20      cesio y litio; y en calidad de compuestos de metales al-  
calino-térreos se pueden utilizar convenientemente los  
hidróxidos y nitratos de calcio, magnesio, bario y es-  
troncio.

El catalizador del invento puede ser pre-  
parado mediante las etapas de, por ejemplo, mezclar las  
25  
22.6.72.

403640



soluciones acuosas, respectivamente, de molibdato de amonio y p-wolframato de amonio, añadir a la mezcla las soluciones acuosas, respectivamente, de nitrato de cobalto, nitrato férrico, nitrato de bismuto y nitrato de talio, así como también la solución acuosa de un hidróxido o un nitrato de un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, y subsiguientemente sílice coloidal como el manantial de silicio, y luego añadir un soporte, si es necesario, seguido por concentración del sistema mediante evaporación, moldeo de la sustancia arcillosa resultante y calcinación de la misma a temperaturas entre 350 y 600°C en una corriente de aire. Evidentemente, los materiales de partida del catalizador no están limitados a las precedentes sales de amonio, nitratos, hidróxidos y carbonatos, sino que son igualmente útiles otros diversos compuestos siempre que puedan formar el óxido catalítico después de ser sometidos a calcinación.

En cuanto al soporte, se pueden emplear por ejemplo gel de sílice, alúmina, carburo de silicio, tierra de diatomeas, dióxido de titanio y "Celite", etc., siendo soportes particularmente preferidos gel de sílice, dióxido de titanio y "Celite".

La oxidación catalítica en fase vapor de acuerdo con el invento se realiza introduciendo una mezcla gaseosa compuesta por 1 a 10% en volumen de propileno o isobutileno, 5 a 18% en volumen de oxígeno molecular,

25  
22.6.72.

403640



10 a 60% en volumen de vapor de agua y 20 a 70% en volumen de un gas inerte, sobre el catalizador anteriormente preparado, a temperaturas que oscilan entre 250 y 450°C, y a presiones que varían entre la presión normal y 10 atmósferas. Un tiempo de contacto apropiado varía entre 0,5 y 10,0 segundos. La reacción se puede llevar a cabo bien sea con un lecho fijo bien sea con un lecho fluidificado. Trabajando de la precedente manera, se pueden obtener resultados tales como una conversión de 92,5-98% en moles de propileno o de isobutileno, una selectividad de 85-92% en moles de acroleína y una selectividad de 78-84% en moles para metacroleína. Estos logros son marcadamente superiores a los de la técnica anterior.

Aunque el presente invento no ha de estar restringido por ninguna teoría, los excelentes resultados del procedimiento del invento son debidos presumiblemente al apropiado ajuste de la capacidad catalítica logrado por la presencia conjunta, en el óxido catalítico del invento, de molibdatos y wolframatos de cobalto, hierro y bismuto, además de los óxidos; así como también la presencia de compuestos de heteropoliácidos que contienen silicio, talio, metales alcalinos y metales alcalino-térreos. Especialmente, los efectos debidos a la presencia de talio y silicio están sustanciados y demostrados por los hechos de que las selectividades son mejoradas marca

25  
22.6.72.

403640



5 damente por la presencia de talio y que la conversión es mejorada por la presencia de silicio, al tiempo que se retiene el elevado nivel de selectividades, tal como se demuestra en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos Testigos 1 y 2 que se dan a continuación.

Los términos "conversión", "selectividad", y "rendimiento por pasada", tal como se utilizan aquí, se definen del siguiente modo:

10 
$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{Número de moles de olefina reaccionada}}{\text{Número de moles de olefina suministrada}} \times 100$$

15 
$$\text{Selectivi-} \quad \text{Número de moles de compuesto} \\ \text{dad (\%)} = \frac{\text{carbonílico insaturado for-}}{\text{mado}} \times 100 \\ \text{Número de moles de olefina} \\ \text{reaccionada}$$

$$\text{Rendimiento por} \quad \text{Número de moles de compuesto} \\ \text{pasada (\%)} = \frac{\text{carbonílico insaturado for-}}{\text{mado}} \times 100 \\ \text{Número de moles de olefina} \\ \text{suministrada}$$

20 El invento será ilustrado de modo más completo haciendo referencia a los siguientes ejemplos y experimentos testigo, sobreentendiéndose que de ningún modo ha de estar restringido por ellos el alcance de este invento.

22.6.72.



403640

Ejemplo 1.

70,0 g de nitrato de cobalto fueron disueltos en 20 ml de agua destilada. También, se disolvieron 24,3 g de nitrato férrico en 20 ml de agua destilada, y 29,2 g de nitrato de bismuto, en 30 ml de agua destilada que fue acidificada con 6 ml de ácido nítrico concentrado. De modo separado, en 300 ml de agua se disolvieron, con agitación y calentamiento, 106,2 g de molibdato de amonio y 32,4 g de p-wolframato de amonio. Las tres precedentes soluciones acuosas de nitratos fueron añadidas gota a gota a la última solución acuosa de sales amónicas, y además de ello se añadió al conjunto una solución acuosa formada disolviendo 0,801 g de nitrato de talio en 10 ml de agua destilada y 24,4 g de sol de sílice al 20%. La suspensión así formada fue calentada con agitación para provocar la evaporación del componente líquido. El sólido resultante fue moldeado y calcinado a 450°C durante 6 horas en una corriente de aire para formar el catalizador. La composición de los elementos catalíticos en términos de proporción atómica fue la seguidamente indicada:



60 ml del catalizador así obtenido fueron cargados en un tubo de acero inoxidable en forma de U de 25 mm de diámetro. El tubo fue sumergido en un baño de 22,6,72.

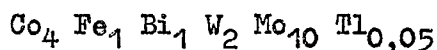
403640



5 nitrato fundido calentado a 300°C, y se introdujo en el tubo una mezcla gaseosa compuesta por 5% en volumen de propileno, 55% en volumen de aire y 40% en volumen de vapor de agua, y se hizo reaccionar con un tiempo de contacto de 1,4 segundos. Los resultados obtenidos están mostrados en la Tabla 1.

Ejemplo Testigo 1.

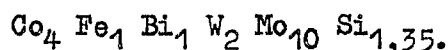
10 Se repitió el Ejemplo 1 excepto que fue omitida la adición de sol de sílice. La composición del catalizador resultante en términos de proporción atómica fue la indicada seguidamente:



15 Este catalizador fue utilizado, llevándose a cabo la reacción igual que en el Ejemplo 1, con los resultados que también se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Testigo 2.

20 Se repitió el Ejemplo 1 excepto que fue omitida la utilización de nitrato de talio. La composición del catalizador en términos de proporción atómica fue la siguiente:



25 Este catalizador fue utilizado, llevándose a cabo la reacción igual que en el Ejemplo 1, con los resultados asimismo mostrados en la Tabla 1.

22.6.72.

22.6.72.

Tabla 1

	Composición del catalizador (proporción atómica)					Tempera- tura de reacción, (°C)	Conversión de propilano (% en moles)	Selectivi- dad (% en moles)	Rendimiento por pasada (% en moles)				
	Co	Fe	Bi	W	Mo				Si	Ti	Acro- leína acrí- lico	Acro- leína acrí- lico	
Ejemplo 1	4	1	1	2	10	1,35	0,05	300	97,5	91,5	6,0	89,2	5,9
Ejemplo testigo 1	4	1	1	2	10	-	0,05	300	84,0	93,0	2,5	78,1	2,1
Ejemplo testigo 2	4	1	1	2	10	1,35	-	300	81,0	77,0	6,6	62,4	5,4

403640

11 OCT 1972



403640

-1



Ejemplo 2.

La reacción se llevó a cabo trabajando igual que en el Ejemplo 1 utilizando el catalizador allí usado, excepto que la temperatura de reacción usada fue de 330°C, y el tiempo de contacto fue de 1 segundo.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

5	Conversión de propileno	96,0 % en moles
	Selectividad para acroleína	91,0 % en moles
10	Selectividad para ácido acrí-	
	lico	5,8 % en moles.

Ejemplo 3.

La reacción se llevó a cabo como en el Ejemplo 1 utilizando el catalizador allí usado, una temperatura de reacción de 300°C, un tiempo de contacto de 1,4 segundos, y usando como gas reactivo una mezcla gaseosa compuesta por 7% en volumen de propileno, 63% en volumen de aire y 30% en volumen de vapor de agua. Los resultados obtenidos son los siguientes:

20	Conversión de propileno	97,6 % en moles
	Selectividad para acroleína	89,0 % en moles
	Selectividad para ácido acrílico	7,1 % en moles

Ejemplos 4 - 8

Los catalizadores de las composiciones mostradas en la Tabla 2 fueron preparados trabajando como

22.6.72.



en el Ejemplo 1. En el caso del Ejemplo 6 se utilizó sin embargo como soporte 20% en peso, basado en el catalizador, de gel de sílice.

5 Estos catalizadores se utilizaron, trabajando como en el Ejemplo 1, llevándose a cabo la oxidación de propileno a las temperaturas de reacción indicadas en la Tabla 2, con los resultados que allí se muestran.

Ejemplos 9 a 14

10 Se prepararon los catalizadores que tenían las composiciones mostradas en la Tabla 2 trabajando como en el Ejemplo 1, excepto que en calidad de material de partida para el catalizador se utilizaron los hidróxidos o nitratos de metales alcalinos y/o metales  
15 alcalino-térreos además de los compuestos utilizados en el Ejemplo 1. En el caso del Ejemplo 9, se utilizó sin embargo como soporte 30% en peso, basado en el catalizador, de dióxido de titanio.

20 Se utilizaron estos catalizadores, trabajando como en el Ejemplo 1, efectuándose la oxidación de propileno a las temperaturas de reacción indicadas en la Tabla 2, con los resultados allí mostrados.

22.6.72.

22.6.72.

Tabla 2

Ejempl No	Composición del catalizador (proporción atómica)							Metal alca- lino	Metal alca- lino- térreo	Tempe- ratura de reac- ción (°C)	Conver- sión de propile no (% en moles)	Selectividad (% en moles)		Rendimiento por pasada (% en moles)	
	Co	Fe	Bi	W	Mo	Si	Tl					Acro- leína	Acido acrílico	Acro- leína	Acido acrílico
4	4	1	1	2	10	1,35	0,08	-	-	300	96,5	92,1	5,0	88,9	4,8
5	4	1	1	3	9	2,0	0,10	-	-	295	97,0	91,5	5,7	88,8	5,5
6	5	1	2	1	11	1,1	0,05	-	-	310	98,2	87,0	7,5	85,4	7,4
7	4	0,5	1	1	11	1,5	0,05	-	-	290	97,5	90,8	6,8	88,5	6,6
8	4	2,0	1	2	10	1,0	0,05	-	-	320	98,0	88,0	7,1	86,2	7,0
9	4	1	1	2	10	1,35	0,03	Na 0,05	-	305	97,5	86,5	8,0	84,3	7,8
10	4	1	1	2	10	1,35	0,03	K 0,03	-	315	97,0	88,0	6,2	85,4	6,0
11	4	1	1	2	10	1,35	0,03	-	Mg 0,05	300	97,2	86,8	7,5	84,4	7,3
12	4	1	1	2	10	1,35	0,03	-	Ca 0,05	305	96,5	87,0	6,8	84,0	6,6
13	4	1	1	2	10	1,35	0,03	Na 0,03	Mg 0,03	300	98,2	85,9	8,2	84,4	8,1
14	4	1	1	2	10	1,35	0,03	K 0,02	Ca 0,05	310	97,5	87,5	7,6	85,3	7,4

403640



403640



11 OCT. 1974

Ejemplos 15 a 18

Catalizadores con diversas composiciones, tal como se muestran en la Tabla 3, fueron preparados igual que en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos 9 a 14.

5                   60 ml de cada uno de estos catalizadores fueron cargados en un tubo de acero inoxidable en forma de U con 25 mm de diámetro, y el tubo fue sumergido en un baño de nitrato fundido calentado a 310°C, después de lo cual se introdujo una mezcla gaseosa compuesta por 5%  
10 en volumen de isobutileno, 55% en volumen de aire y 40% en volumen de vapor de agua, y se hizo reaccionar con un tiempo de contacto de 1,8 segundos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

22.6.72.

22.6.72.

Tabla 3

Ejem plo No	Composición del catalizador (proporción atómica)								Conversión de isobutileno (% en moles)	Selectividad para metacro- leína (% en moles)	Rendimiento por pasada de metacro- leína (% en moles)
	Co	Fe	Bi	W	Mo	Si	Ti	Z			
15	4	1	1	2	10	1,35	0,3	-	93,0	81,5	75,8
16	6	1	1	2	10	1,35	1,0	-	92,5	84,0	77,6
17	4	1	1	2	10	1,35	0,2	Na 0,1	94,0	79,8	75,0
18	4	1	1	2	10	1,35	0,2	Ca 0,1	95,0	78,7	74,8

403640

11 OCT 1971



403640



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Japón, el 9 de Junio de 1971, bajo el nº 40128/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

- REIVINDICACIONES -

15

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:

20

1ª.- Un procedimiento para la preparación de compuestos carbonílicos insaturados que comprende llevar a cabo la oxidación catalítica en fase vapor de una olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno e isobutileno con oxígeno molecular, en presencia de un óxido catalítico en el cual

25

9-10-74

- 16 -



403640

11 OCT. 1974



la proporción atómica entre los elementos catalíticos constituyentes Co : Fe : Bi : W : Mo : Si : Tl : Z oscila entre 2,0 - 20,0 : 0,1 - 10,0 : 0,1 - 10,0 : 0,5 - 10,0 : 2,0 - 11,5 : 0,5 - 15,0 : 0,005 - 3,0 : 0-3,0, con la condición de que W más Mo es igual a 12,0 y Z representa un metal seleccionado del grupo que consiste en los metales alcalinos y metales alcalino-térreos, a temperaturas que oscilan entre 250 y 450°C y a presiones que oscilan entre la presión normal y 10 atmósferas.

2ª.- Un procedimiento para la preparación de compuestos carbonílicos insaturados.

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

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

Madrid,

11 OCT. 1974

P.A.

Alberto de Elzaburu.  
Por Encargado

9-10-74  
jui

- 17 -

