

403865



Int. Cl: e 07 e

Nº 403.865

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

RESIDENCIA: No. 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku,

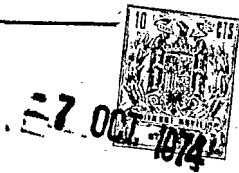
Osaka-fu, JAPON.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE

ACROLEINA.

Prioridad: Patente Japonesa n.º 42310/1971 del 14-6-71  
MP.

403865



1

Esta invención se refiere a un procedimiento catalítico para la preparación de acroleína. Más especialmente, se refiere a un procedimiento para la preparación de acroleína por oxidación catalítica de propileno con oxígeno, en presencia de un sistema catalítico específico.

5

En general se sabe que, en la oxidación catalítica en fase de vapor de los hidrocarburos olefínicos a los aldehidos insaturados correspondientes, la selección de un catalizador apropiado y de condiciones de reacción adecuadas es

10

esencial para obtener una elevada conversión de los hidrocarburos olefínicos de partida y excelente selectividad a los aldehidos insaturados deseados a grandes velocidades espaciales. En la producción de acroleína a partir de propileno,

15

sin embargo, la elevación de la temperatura de reacción para obtener un grado de conversión más alto de propileno da lugar generalmente a una marcada depresión de la selectividad a acroleína. Por esta razón, hasta ahora se ha conseguido un

20

gran rendimiento de acroleína no por adopción de una temperatura de reacción elevada sino manteniendo una velocidad espacial baja, en tanto se han empleado composiciones catalíticas convencionales.

25

Para la oxidación en fase de vapor de hidrocarburos olefínicos, se han propuesto varias composiciones catalíticas que comprenden múltiples elementos en forma de óxido, entre los cuales es especialmente conocido, debido a la excelente conversión de los hidrocarburos olefínicos de partida, un sistema catalítico que comprende Mo, Bi, P, por lo menos uno de los elementos Fe, Co, y Ni y O (patente estadounidense nº 3.454.630, patente alemana nº 1.268.609, patente francesa nº 1.514.167, publicación de la patente japone-

30

403865

7 OCT 1974

1 sa nº 2324/1968, publicación de la patente japonesa nº 5855/  
1969, publicación de la patente japonesa nº 6245/1969, etc.).  
Cuando estas composiciones catalíticas son aplicadas a la  
oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína, puede  
5 conseguirse simultáneamente un alto grado de conversión del  
propileno y una gran selectividad a acroleína si la veloci-  
dad espacial es relativamente baja. Sin embargo, en el caso  
de que la velocidad espacial sea mayor, la selectividad a  
acroleína disminuye considerablemente. Por lo tanto, incluso  
10 estas composiciones catalíticas particulares presentan el  
inconveniente de requerir esencialmente una velocidad espa-  
cial baja para obtener un excelente rendimiento.

Aparte del inconveniente citado y además de él, el  
uso de composiciones catalíticas convencionales en la oxida-  
15 ción de hidrocarburos olefínicos con grandes velocidades es-  
paciales a temperaturas elevadas, con objeto de aumentar el  
grado de conversión de los hidrocarburos olefínicos, da lu-  
gar a la subproducción de monóxido de carbono, dióxido de  
carbono y similares en grandes cantidades, con notable gene-  
20 ración de calor, con lo que se hace difícil el control de  
las condiciones de reacción.

En el transcurso de un estudio para encontrar una com-  
posición catalítica provista de una actividad catalítica fa-  
vorable, se encontró inicialmente que un sistema catalítico  
constituido por Mo, Bi, Fe, Ni, Tl, P y O elimina el incon-  
25 veniente observado en las composiciones catalíticas conven-  
cionales. Así, este sistema catalítico puede convertir el  
propileno en acroleína con un alto grado de conversión y una  
excelente selectividad incluso a gran velocidad espacial.  
Además, el sistema catalítico es bastante meritorio porque  
30

403865



1

suprime notablemente la producción de subproductos como monóxido de carbono, dióxido de carbono y ácido acrílico. Sin embargo, la duración catalítica útil del sistema catalítico no es bastante satisfactoria.

5

Como resultado de un estudio posterior, ahora se ha encontrado que un sistema catalítico que comprende Mo, Bi, Fe, Ni, Tl, P, por lo menos uno de los elementos Mg, Mn y Co, por lo menos uno de los elementos Cu, Ca, Sr, Zn, Cd, Sn y Pb y O, presenta una actividad catalítica en la conversión de propileno a acroleína más favorable que la de dicho sistema catalítico. Es decir, el primero puede dar acroleína a partir de propileno con un grado de conversión mayor y una selectividad excelente con una duración catalítica útil mayor que el último.

10

15

De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para la oxidación en fase de vapor de propileno que consiste en poner en contacto propileno y oxígeno con una composición catalítica que comprende un sistema catalítico de fórmula:  $Mo_a Bi_b Fe_c Ni_d Tl_e P_f X_g Y_h O_i$ , donde X es uno o más de los elementos Mg, Mn y Co; Y es uno o más de los elementos Cu, Ca, Sr, Zn, Cd, Sn y Pb y a, b, c, d, e, f, g, h, e i representan respectivamente el número de átomos, con la condición de que, en el caso de que a sea 12, b es de 0,1 a 5, c es de 0,1 a 12, d es de 0,1 a 12, e es 1 ó menos pero no 0, f es de 0 a 5, g es de 0 a 12, h es de 0,1 a 12 (preferiblemente de 1 a 6) e i viene determinada por el número de los otros átomos y habitualmente es de 36 a 112, para producir acroleína con una gran selectividad y un rendimiento excelente por cada pasada.

20

25

30

Los materiales de partida en la oxidación en fase

403865



1 de vapor de este invento son propileno y oxígeno. Como fuente  
te de oxígeno, se puede utilizar oxígeno gaseoso puro, aire  
enriquecido o no en oxígeno o cualquier otro gas oxigenado.  
Desde el punto de vista económico, se prefiere el uso de  
5 aire. Según el caso, se introduce vapor de agua en el sistema  
de reacción. Si se desea, puede utilizarse como diluyente  
un gas inerte apropiado como nitrógeno, dióxido de  
carbono o argón. La relación molar de propileno a oxígeno  
puede variar entre 1:0,4 y 1:3. Cuando se introduce vapor  
10 de agua, puede utilizarse en una proporción de 1 a 15 moles  
por mol de propileno. En general, la relación molar preferida  
de propileno, oxígeno y vapor de agua es de 1:1-3:  
3-10.

15 Para la preparación del sistema catalítico, se puede hacer  
uso de compuestos de molibdeno (v.g. molibdato amónico,  
óxido de molibdeno, ácido molibdico), compuestos de bismuto  
(v.g. nitrato de bismuto, óxido de bismuto), compuestos  
de hierro (v.g. nitrato de hierro, óxido de hierro), com-  
puestos de níquel (v.g. nitrato de níquel, óxido de níquel),  
20 compuestos de manganeso (v.g. nitrato de manganeso, óxido  
de manganeso), compuestos de magnesio (v.g. nitrato magnésico,  
óxido magnésico), compuestos de cobalto (v.g. nitrato  
de cobalto, óxido de cobalto), compuestos de cobre (v.g.  
nitrato de cobre, óxido de cobre), compuestos de calcio  
25 (v.g. nitrato cálcico, óxido cálcico), compuestos de estroncio  
(v.g. nitrato de estroncio, óxido de estroncio), com-  
puestos de cinc (v.g. nitrato de cinc, óxido de cinc), com-  
puestos de cadmio (v.g. nitrato de cadmio, óxido de cadmio),  
compuestos de plomo (v.g. nitrato de plomo, óxido de plomo),  
30 compuestos de estaño (v.g. cloruro de estaño, óxido de es-

403865



1 taño), compuestos de talio (v.g. nitrato de talio, óxido de talio, fosfato de talio) y compuestos de fósforo (v.g. ácido fosfórico, fosfato amónico).

5 La preparación de la composición catalítica puede realizarse por un procedimiento convencional. Por ejemplo, a una solución acuosa de un molibdato, tal como molibdato amónico, se agrega una sal de bismuto, una sal de hierro, una sal de níquel, una sal de manganeso, una sal de magnesio, una sal de cobalto, una sal de cobre, una sal de calcio, una  
10 sal de estroncio, una sal de cinc, una sal de cadmio, una sal de estaño, una sal de plomo, una sal de talio y un compuesto de fósforo, la suspensión resultante se mezcla con un portador y se evapora a sequedad y la torta resultante se calcina a temperatura elevada en la atmósfera y, después de  
15 enfriar, se tritura y se configura en gránulos esféricos o cilíndricos.

El sistema catalítico puede ser utilizado como tal pero es conveniente incorporarlo a un portador adecuado (v.g. sílice, alúmina, carburo de silicio, óxido de titanio).  
20 La cantidad de portador varía con su clase y habitualmente puede ser inferior al 90 % del peso de la composición catalítica y preferiblemente del 5 al 90 % en peso.

25 La producción de acroleína utilizando la composición catalítica de la invención puede ser efectuada mediante un procedimiento en lecho fluidificado o en lecho fijo. El tamaño de partícula de la composición catalítica no está particularmente limitado y puede ser variado opcionalmente con el tipo de aplicación. La temperatura de la reacción está asociada con la clase de composición catalítica y habitualmente es de 200° a 550°C y preferiblemente de 250° a 500°C.  
30

403865



1 La presión de reacción puede ser alrededor de la presión  
atmosférica, preferiblemente de 0,7 a 5 atmósferas absolutas.  
La velocidad espacial es normalmente de 100 a 24.000 litros  
de gas/litro de catalizador/hora, preferiblemente de 200 a  
5 12.000 litros de gas/litro de catalizador/hora.

Como ya se ha indicado, una composición catalítica  
que comprende Mo, Bi, Fe, Ni, Tl, P y O forma acroleína a  
partir de propileno con un alto grado de conversión del pro-  
pileno y una excelente selectividad a acroleína, incluso a  
10 gran velocidad espacial y baja temperatura de reacción. La  
incorporación de por lo menos uno de los elementos Cu, Ca,  
Sr, Zn, Cd, Sn y Pb, especialmente en unión de por lo menos  
uno de los elementos Mg, Mn y Co, a dicha composición cata-  
lítica, como en esta invención, da lugar a una mayor conver-  
15 sión de propileno y una selectividad todavía mejor a acro-  
leína, con una supresión marcada de producción de subproduc-  
tos como ácido acrílico, monóxido de carbono y dióxido de  
carbono a una temperatura de reacción más baja. Especialmen-  
te notable es la extraordinaria prolongación de la vida cata-  
lítica útil. Por ejemplo, incluso después de oxidación con-  
20 tinua durante 50 días aproximadamente, la composición cata-  
lítica de la invención no presenta ninguna depresión sustan-  
cial del rendimiento de acroleína (v.g. 84,2 % al principio  
y 84,5 % al final).

25 Además, la composición catalítica de esta invención  
se caracteriza por contener una pequeña cantidad de talio.  
En comparación con el sistema catalítico correspondiente que  
no contiene Tl, el sistema catalítico que contiene Tl da lu-  
gar a una conversión considerablemente mayor de propileno y  
30 suprime notablemente la subproducción de monóxido de carbono,

403865



1 dióxido de carbono y similares, de manera que la selectivi-  
 dad a acroleína es considerablemente aumentada. Sin embargo,  
 llamamos la atención sobre el hecho de que la incorporación  
 de un exceso de talio más bien da lugar a la inhibición de  
 5 la producción de acroleína. De estos hechos puede deducirse  
 que el mecanismo catalítico del sistema que contiene Tl  
 es diferente del del sistema catalítico que no contiene Tl  
 y que el componente talio en el sistema catalítico que con-  
 tiene Tl no se encuentra en una simple forma de óxido sino  
 10 en cierta forma compleja. Esta hipótesis puede ser corrobo-  
 rada también por el hecho de que, aunque el óxido de talio  
 es susceptible de ser reducido en una atmósfera reductora  
 al óxido inferior o a talio metálico de gran volatilidad,  
 el sistema catalítico que contiene Tl no pierde prácticamen-  
 15 te su actividad catalítica incluso después de ser utilizado  
 en la oxidación continua durante unos 50 días y la no vo-  
 latilización del componente talio en el mismo es confirmada  
 por análisis de rayos X fluorescente.

Las realizaciones prácticas y actualmente preferidas  
 20 de esta invención están mostradas ilustrativamente en los  
 siguientes ejemplos y ejemplos de referencia, donde la con-  
 versión de propileno, la selectividad a acroleína, el ren-  
 dimiento de acroleína y la velocidad espacial se calcula  
 respectivamente de acuerdo con las ecuaciones:

25 Conversión de propileno (%) = 
$$\frac{\text{Propileno reaccio-}}{\text{nado (moles)}} \times 100$$
  

$$\frac{\text{Propileno alimenta}}{\text{do (moles)}}$$

Selectividad a acroleína (%) = 
$$\frac{\text{Acroleína produci-}}{\text{da (moles)}} \times 100$$
  

$$\frac{\text{Propileno reaccio-}}{\text{nado (moles)}}$$

403865



1

$$\text{Rendimiento de acroleína (\%)} = \frac{\text{Acroleína producida (moles)}}{\text{Propileno alimentado (moles)}} \times 100$$

5

$$\text{Velocidad espacial} = \frac{\text{Caudal de gas alimentado por hora (litro/h)}}{\text{Volumen de catalizador (litros)}}$$

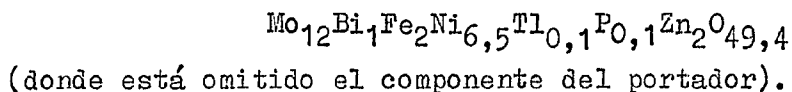
#### EJEMPLO 1

10

Se combinan una solución de 12,13 g de nitrato de bismuto en una mezcla de 4 ml de ácido nítrico concentrado y 30 ml de agua y una solución de 20,20 g de nitrato férrico, 14,86 g de nitrato de cinc, 47,34 g de nitrato de níquel y 0,67 g de nitrato de talio en 250 ml de agua. A la mezcla resultante se añade una solución de 52,98 g de molibdato amónico y 0,29 g de ácido fosfórico concentrado al 85 % en peso en una mezcla de 30 ml de amoniaco acuoso al 28 % en peso y 300 ml de agua y la mezcla se agita bien para formar una dispersión pastosa. Después, agitando fuertemente, se añaden 100 ml de sol de sílice (SiO<sub>2</sub>) al 20 % en peso. La dispersión pastosa resultante se evapora a sequedad y el residuo se calcina a 300°C durante 3 horas (primera calcinación), se enfría y se machaca. El polvo obtenido se configura en pastillas y se calcina a 525°C durante 6 horas en la atmósfera (segunda calcinación) para dar una composición catalítica cuyos componentes activos corresponden a la fórmula

20

25



30

En un tubo de reacción de vidrio de 12 mm de diámetro interior, se carga y calienta la composición catalítica tal como se ha obtenido anteriormente y triturada en gránulos de 10 a 16 mallas (8,0 ml). Después se introduce

403865



1 en el tubo de reacción una mezcla gaseosa de propileno,  
aire y vapor de agua (relación molar 1:7:7) a 350°C y a una  
velocidad espacial de 1200 litros de gas/litro de cataliza-  
dor/hora, con lo que se produce acroleína. La conversión  
5 del propileno es del 94,3 %, la selectividad a acroleína es  
del 90,2 % y los rendimientos de acroleína, ácido acrílico,  
ácido acético, acetaldehído, dióxido de carbono y monóxido  
de carbono son respectivamente: 84,8 %, 5,8 %, 0,7 %, 0,3 %  
1,5 % y 0,8 %. El rendimiento espacio-tiempo de acroleína  
10 es de 3,03 moles/litro de catalizador/hora.

EJEMPLO 2

Como en el Ejemplo 1, se preparan algunas composicio-  
nes catalíticas cuyos componentes activos corresponden a  
las fórmulas:  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6Tl_eP_{0,1}Zn_3O_h$ , donde  $e$  es de 0 a  
15 1,5 y  $h$  es de 49,8 a 52,0, es decir:

- (1)  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6P_{0,1}Zn_3O_{49,8}$
- (2)  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6Tl_{0,1}P_{0,1}Zn_3O_{49,9}$
- (3)  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6Tl_{0,15}P_{0,1}Zn_3O_{50,0}$
- (4)  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6Tl_{0,2}P_{0,1}Zn_3O_{50,1}$
- (5)  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6Tl_{0,25}P_{0,1}Zn_3O_{50,1}$
- (6)  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6Tl_{0,3}P_{0,1}Zn_3O_{50,2}$
- (7)  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6Tl_{1,0}P_{0,1}Zn_3O_{51,3}$  y
- (8)  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_6Tl_{1,5}P_{0,1}Zn_3O_{52,0}$ .

20 Con la composición catalítica así preparada se pone  
25 en contacto una mezcla de propileno, aire y vapor de agua  
en una relación molar de 1:7:7, a una velocidad espacial  
de 1200 litros de gas/litro de catalizador/hora, como en  
el Ejemplo 1. Los resultados se encuentran en la figura  
de los dibujos que acompañan a la memoria, donde el número  
de átomos de talio (e) está indicado en el eje de abscisas,  
30

403865



1 el porcentaje (%) está indicado en el eje de ordenadas a la  
izquierda y la temperatura de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ ) está represen-  
tada en el eje de ordenadas a la derecha. Las curvas a, b,  
c, d y e representan respectivamente la conversión de propi-  
5 leno, el rendimiento de acroleína, la temperatura de reac-  
ción, el rendimiento de ácido acrílico y el rendimiento to-  
tal de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

En la figura puede observarse que la composición ca-  
talítica (1) ( $e = 0$ ) requiere una temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  para  
10 alcanzar una conversión de propileno superior al 95 %, dando  
lugar el aumento del contenido en talio de las composicio-  
nes catalíticas a una reducción de la temperatura de reac-  
ción requerida para alcanzar el mismo resultado y la compo-  
sición catalítica (2) ( $e = 0,1$ ) presenta una conversión de  
15 propileno superior al 95 %, incluso a una temperatura de  
 $360^{\circ}\text{C}$ . Pero un nuevo aumento del contenido en talio en la  
composición catalítica requiere una temperatura de reacción  
más alta para conseguir una conversión del propileno supe-  
rior al 95 % y, cuando se utilizan las composiciones cata-  
líticas (7) ( $e = 1,0$ ) y (8) ( $e = 1,5$ ), la conversión de pro-  
20 pileno se reduce extraordinariamente.

También se puede ver que la subproducción de ácido  
acrílico, monóxido de carbono y dióxido de carbono es con-  
traria a los resultados anteriores. Es decir, la compo-  
sición catalítica (1) ( $e = 0$ ) forma ácido acrílico con un ren-  
25 dimiento del 22 % y monóxido de carbono y dióxido de carbo-  
no con un rendimiento total del 9 %. La inclusión de talio  
da lugar a una notable disminución de estos rendimientos  
y, cuando se utiliza la composición catalítica (6) ( $e = 0,3$ ),  
30 el rendimiento de ácido acrílico y el rendimiento total de  
monóxido de carbono y dióxido de carbono son respectivamen-

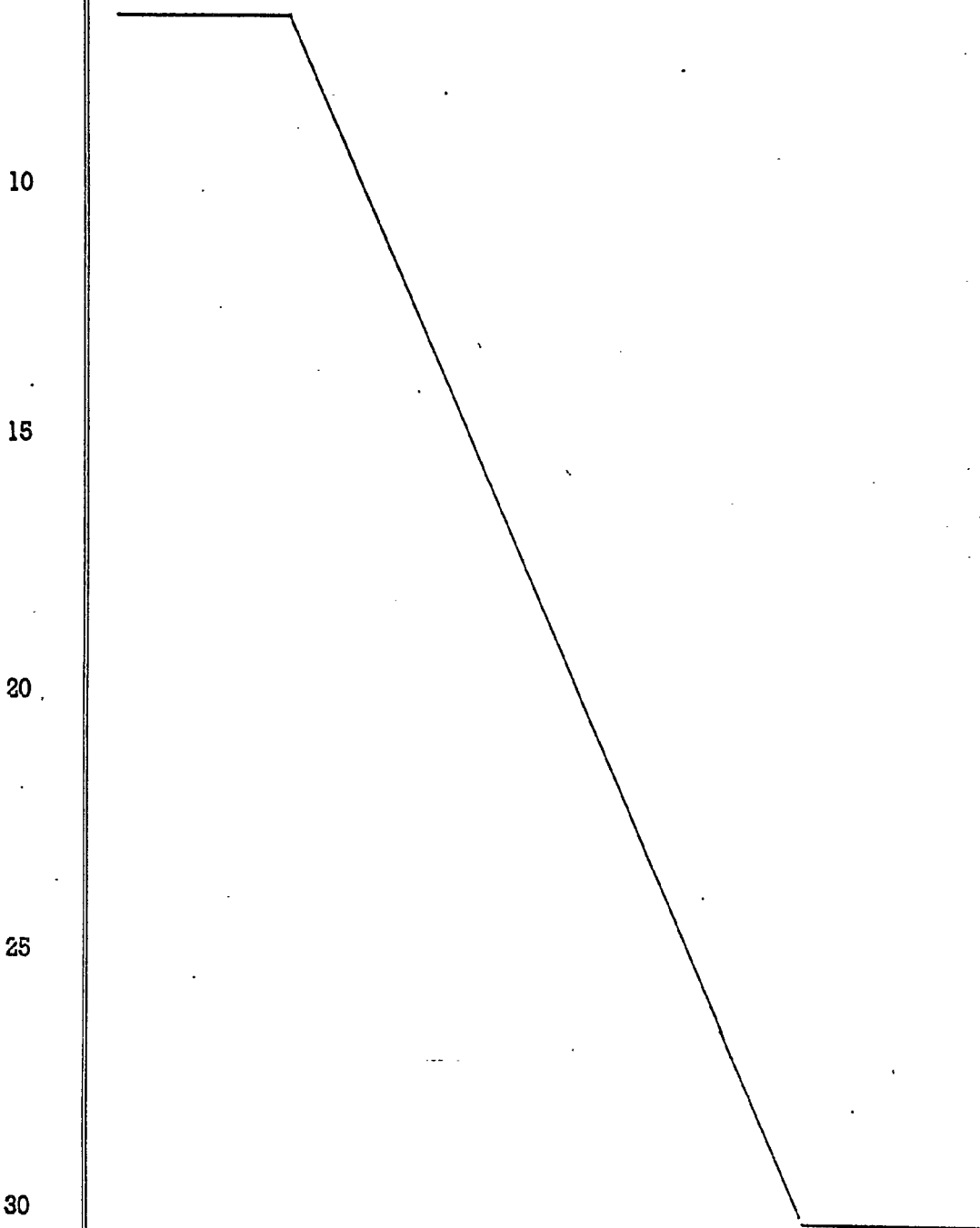


403865

1 te 7 % y 3 %.

EJEMPLOS 3 a 16

5 En la forma descrita en el Ejemplo 1, pero utilizando  
diversas composiciones catalíticas, se realiza la oxidación  
en fase de vapor de propileno a acroleína. Los resultados  
se encuentran en la Tabla I.



403865

403865



1

TABLA I

Ej. n.º	Condiciones de reacción										Rendimiento, (%)			Rendimiento espacio-tiem po (moles/l/h)		
	Mo	Bi	Fe	Hi	Tl	P	X	Y	O	Temp. (°C)	Velocidad especial (l/l/h)	Conver- sión pro- pileno, (%)	Acro- leína		Acido acrí- lico	CO <sub>2</sub>
3	12	1	2	6	0,3	0,1	(Ca)3	50,2	325	1200	90,1	78,7	7,0	2,0	1,4	2,81
4	12	1	2	6	0,3	0,1	(Sr)3	50,2	375	1200	93,4	74,7	11,3	2,8	2,5	2,67
5	12	1	2	7	0,1	0,1	(Ca)2	49,9	337	1200	95,2	80,7	8,3	3,0	1,7	2,88
6	12	1	2	6,5	0,1	0,1	(Sn)2	51,4	365	1200	95,5	82,7	8,0	1,8	1,0	2,96
7	12	1	2	6,5	0,1	0,1	(Pb)2	49,4	350	1200	93,7	76,6	11,0	3,0	2,3	2,74
8	12	1	2	6	0,1	0,1	(Ca)1,5 (Zn)1,5	49,9	375	1200	96,2	81,5	9,8	2,0	1,4	2,91
9	12	1	2	5	0,1	0,1	(Mg)2	49,9	375	1200	94,3	80,1	7,9	1,9	1,3	2,86
10	12	1	2	6	0,1	0,1	(Zn)1,5 (Sn)1,5	49,9	350	1200	93,7	80,2	8,0	1,7	1,2	2,87
11	12	1	2	6	0,1	0,1	(Cu)1 (Zn)1	49,9	375	1200	95,4	83,0	8,1	1,8	1,3	2,97
12	12	1	2	6	0,1	0,1	(Co)1 (Zn)1	49,9	375	1200	96,2	82,8	8,8	1,6	1,2	2,96
13	12	1	2	6	0,1	0,1	(Co)1 (Mg)1	49,9	350	1200	96,6	83,3	9,0	1,6	1,2	2,98
14	12	1	2	6	0,1	0,1	(Mn)1 (Zn)1	49,9	375	1200	94,6	81,2	8,3	2,0	1,3	2,90
15	12	2	3	5	0,1	1	(Ca)2	53,2	385	1200	95,7	81,8	8,6	1,8	1,5	2,92
16	12	1	1	6,5	0,1	0,1	(Zn)2	47,9	395	1200	96,1	81,5	9,4	1,9	1,7	2,91

5

10

15

20

25

80

407965

TABLA I

Ej.nº	Mo	Bi	Fe	Ni	Tl	P	X	Y	O	Condiciones de reacción		Conve sión pilen (%)
										Temp. (°C)	Velocidad espacial (l/l/h)	
3	12	1	2	6	0,3	0,1		(Ca)3	50,2	325	1200	90,
4	12	1	2	6	0,3	0,1		(Sr)3	50,2	375	1200	93,
5	12	1	2	7	0,1	0,1		(Cd)2	49,9	337	1200	95,
6	12	1	2	6,5	0,1	0,1		(Sn)2	51,4	365	1200	95,
7	12	1	2	6,5	0,1	0,1		(Pb)2	49,4	350	1200	93,
8	12	1	2	6	0,1	0,1		(Ca)1,5 (Zn)1,5	49,9	375	1200	96,
9	12	1	2	5	0,1	0,1	(Mg)2	(Zn)2	49,9	375	1200	94,
10	12	1	2	6	0,1	0,1		(Zn)1,5 (Sn)1,5	49,9	350	1200	93,
11	12	1	2	6	0,1	0,1	(Mg)1	(Cu)1 (Zn)1	49,9	375	1200	95,
12	12	1	2	6	0,1	0,1	(Co)1	(Cu)1 (Zn)1	49,9	375	1200	96,
13	12	1	2	6	0,1	0,1	(Co)1 (Mg)1	(Zn)1	49,9	350	1200	96,
14	12	1	2	6	0,1	0,1	(Mn)1	(Cu)1 (Zn)1	49,9	375	1200	94,
15	12	2	3	5	0,1	1		(Cd)2	53,2	385	1200	95,
16	12	1	1	6,5	0,1	0,1		(Zn)2	47,9	395	1200	96,

407865



TABLA I

Condiciones de reacción		Conversión pro pileno, (%)	Rendimiento, (%)				Rendimiento espacio-tiem po (moles/l/h)
Temp. (°C)	Velocidad espacial (l/l/h)		Acro- leina	Acido acrí- lico	CO <sub>2</sub>	CO	
325	1200	90,1	78,7	7,0	2,0	1,4	2,81
375	1200	93,4	74,7	11,3	2,8	2,5	2,67
337	1200	95,2	80,7	8,3	3,0	1,7	2,88
365	1200	95,5	82,7	8,0	1,8	1,0	2,96
350	1200	93,7	76,6	11,0	3,0	2,3	2,74
375	1200	96,2	81,5	9,8	2,0	1,4	2,91
375	1200	94,3	80,1	7,9	1,9	1,3	2,86
350	1200	93,7	80,2	8,0	1,7	1,2	2,87
375	1200	95,4	83,0	8,1	1,8	1,3	2,97
375	1200	96,2	82,8	8,8	1,6	1,2	2,96
350	1200	96,6	83,3	9,0	1,6	1,2	2,98
375	1200	94,6	81,2	8,3	2,0	1,3	2,90
385	1200	95,7	81,8	8,6	1,8	1,5	2,92
395	1200	96,1	81,5	9,4	1,9	1,7	2,91

403865

- 14 -



1

EJEMPLO 17

5

Utilizando la composición catalítica del Ejemplo 1, la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína se lleva a cabo continuamente. Las condiciones de reacción son las del Ejemplo 1 pero la velocidad espacial es de 400 litros de gas/litro de catalizador/hora y la temperatura de reacción es de 315°C. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 96,9 %; rendimiento de acroleína, 82,3 %; rendimiento de ácido acrílico, 8,1 %.

10

EJEMPLO 18

15

Utilizando la composición catalítica del Ejemplo 1, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína. Las condiciones de reacción son las del Ejemplo 1, pero la velocidad espacial es de 3600 litros de gas/litros de catalizador/hora y la temperatura de reacción es de 400°C. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 92,3 %; rendimiento de acroleína, 74,5 %; rendimiento de ácido acrílico, 10,3 %; rendimiento espacio-tiempo de acroleína, 7,99 moles/litro de catalizador/hora.

20

EJEMPLO 19

25

Utilizando la composición catalítica del Ejemplo 5, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína. Las condiciones de reacción son las del Ejemplo 1, pero la velocidad espacial es de 7200 litros de gas/litro de catalizador/hora y la temperatura de reacción es de 400°C. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 92,0 %; rendimiento de acroleína, 72,4 %; rendimiento de ácido acrílico, 9,0 %; rendimiento espacio-tiempo de acroleína, 15,1 moles/litro de ca-

30



403865

1 talizador/hora.

EJEMPLO 20

5 Utilizando la composición catalítica del Ejemplo 1, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína. Las condiciones de reacción son las del Ejemplo 1, pero el tiempo de reacción es de 960 horas. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 93,1 %; rendimiento de acroleína, 81,5 %; rendimiento de ácido acrílico, 7,0 %.

EJEMPLO 21

10 Utilizando la composición catalítica del Ejemplo 5, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína. Las condiciones de reacción son las del Ejemplo 4, pero el tiempo de reacción es de 960 horas. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 93,7 %; rendimiento de acroleína, 77,5 %; rendimiento de ácido acrílico, 9,4 %.

EJEMPLO 22

15 Como en el Ejemplo 1, se prepara una composición catalítica cuyos componentes activos corresponden a la fórmula:  $Mo_{12}Bi_1Fe_4Ni_6Ti_{10}P_{0,2}Zn_3O_{53,1}$  (donde se omite el componente del portador). Utilizando la composición catalítica se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína como en el Ejemplo 1, pero la temperatura de reacción es de 375°C. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 94,8 %; rendimiento de acroleína, 80,0 %; rendimiento de ácido acrílico, 7,8 %; rendimiento de dióxido de carbono, 2,0 %; rendimiento de monóxido de carbono, 1,0 %.

20  
25  
30

403865



1

EJEMPLO 23

5

10

Como en el Ejemplo 1, se prepara una composición catalítica cuyos componentes activos corresponden a la fórmula:  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_{7,5}\text{Ni}_6\text{Tl}_{0,4}\text{P}_{0,1}\text{Zn}_3\text{O}_{58,6}$  (donde se omite el componente del portador). Utilizando la composición catalítica, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína como en el Ejemplo 1, pero la temperatura de reacción es de  $400^\circ\text{C}$ . Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 94,7 %; rendimiento de acroleína, 77,8 %; rendimiento de ácido acrílico, 8,5 %; rendimiento de dióxido de carbono, 3,6 %; rendimiento de monóxido de carbono, 2,6 %.

EJEMPLO 24

15

20

25

Como en el Ejemplo 1, se prepara una composición catalítica cuyos componentes activos corresponden a la fórmula:  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Ni}_6\text{Tl}_{0,3}\text{P}_{0,1}\text{Zn}_{1,5}\text{Mg}_{1,5}\text{O}_{50,2}$  (donde se omite el componente del portador). Utilizando la composición catalítica, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína como en el Ejemplo 1. Cuando la reacción se efectúa a  $375^\circ\text{C}$ , la actividad catalítica al cabo de 1 día es la siguiente: Conversión de propileno, 95,9 %; selectividad a acroleína, 87,8 %; rendimiento de acroleína, 84,2 %. Después de efectuar la reacción durante 50 días consecutivos a la misma temperatura citada, la actividad catalítica es la siguiente: Conversión de propileno, 93,6 %; selectividad a acroleína, 90,3 %; rendimiento de acroleína, 84,5 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

30

Se prepara una composición catalítica como en el Ejemplo 1, cuyos componentes activos corresponden a la

403865



1 fórmula:  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_{8,5}\text{P}_{0,1}$  (donde se omite el componente  
del portador). Utilizando esta composición catalítica, se  
lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de  
propileno a acroleína como en el Ejemplo 1, pero la tempe-  
5 ratura de reacción es de  $400^\circ\text{C}$ . Se obtienen los siguientes  
resultados: Conversión de propileno, 90,9 %; rendimiento de  
acroleína, 52,6 %; rendimiento de ácido acrílico, 21,5 %;  
rendimiento de dióxido de carbono, 6,8 %; rendimiento de mo-  
nóxido de carbono, 5,3 %; rendimiento espacio-tiempo de  
10 acroleína, 1,88 moles/litro de catalizador/hora.

EJEMPLO DE REFERENCIA 2

Se prepara como en el Ejemplo 1 una composición cata-  
lítica cuyos componentes activos corresponden a la fórmu-  
la:  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_4\text{P}_{0,08}\text{O}_{47,7}$  (donde se omite el compo-  
15 nente del portador). Utilizando esta composición catalítica  
se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor  
de propileno a acroleína como en el Ejemplo 1, pero la tem-  
peratura de reacción es de  $400^\circ\text{C}$ . Se obtienen los siguien-  
tes resultados: Conversión de propileno, 90,7 %; rendimien-  
to de acroleína, 64,2 %; rendimiento de ácido acrílico,  
18,1 %; rendimiento de dióxido de carbono, 4,2 %; rendi-  
miento de monóxido de carbono, 1,8 %; rendimiento espacio-  
tiempo de acroleína, 2,29 moles/litro de catalizador/hora.

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

25 Se prepara como en el Ejemplo 1 una composición cata-  
lítica cuyos componentes activos corresponden a la fórmu-  
la:  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_{8,5}\text{Tl}_{0,2}\text{P}_{0,1}\text{O}_{48,1}$  (donde se omite el com-  
ponente del portador). Utilizando la composición catalí-  
tica, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de  
vapor de propileno a acroleína como en el Ejemplo 1, pero  
30

403865



1 la temperatura de reacción es de 375°C. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 96,1 %; rendimiento de acroleína, 78,4 %; rendimiento de ácido acrílico, 9,8 %.

5

EJEMPLOS DE REFERENCIA 4 a 10

De la misma forma que en el Ejemplo 1, pero utilizando diversas composiciones catalíticas que no contienen talio, se lleva a cabo la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína. Los resultados se encuentran en la Tabla II.

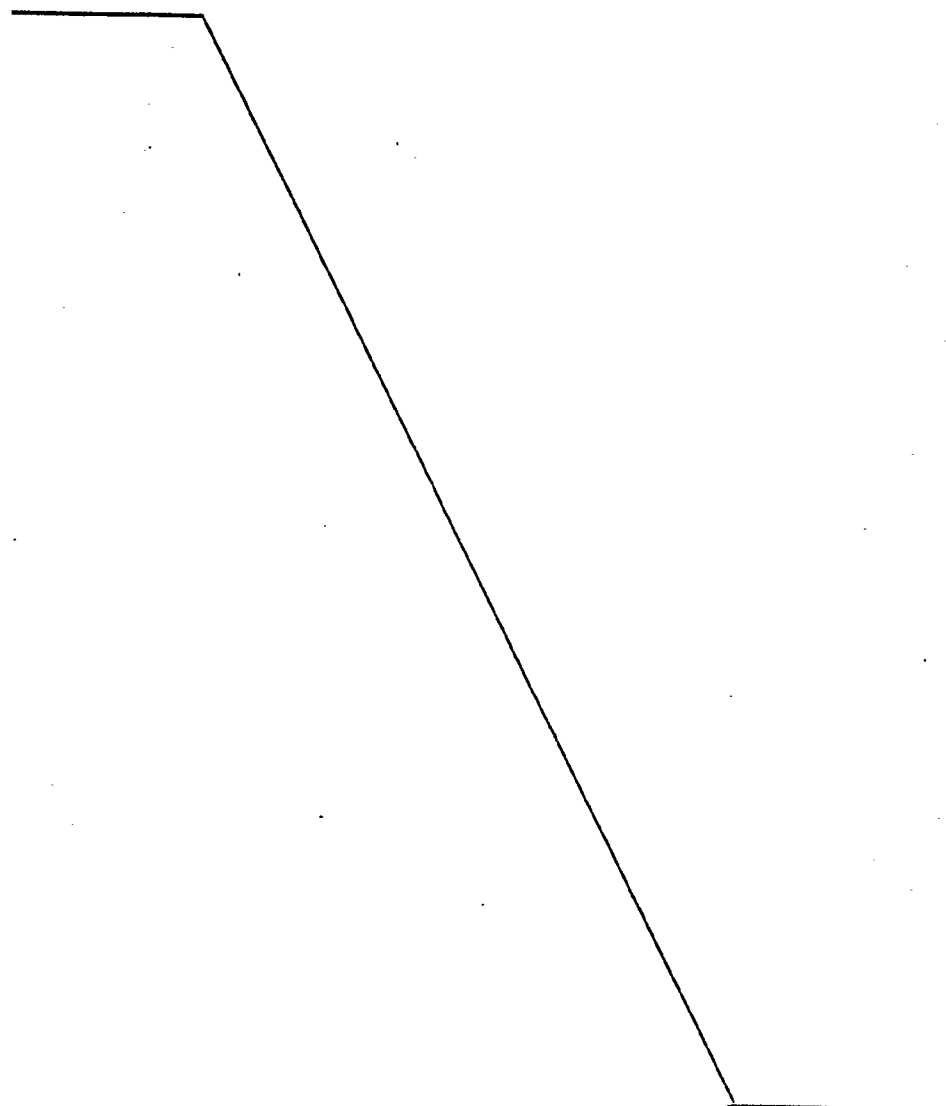
10

15

20

25

30



403865

403865



TABLA II

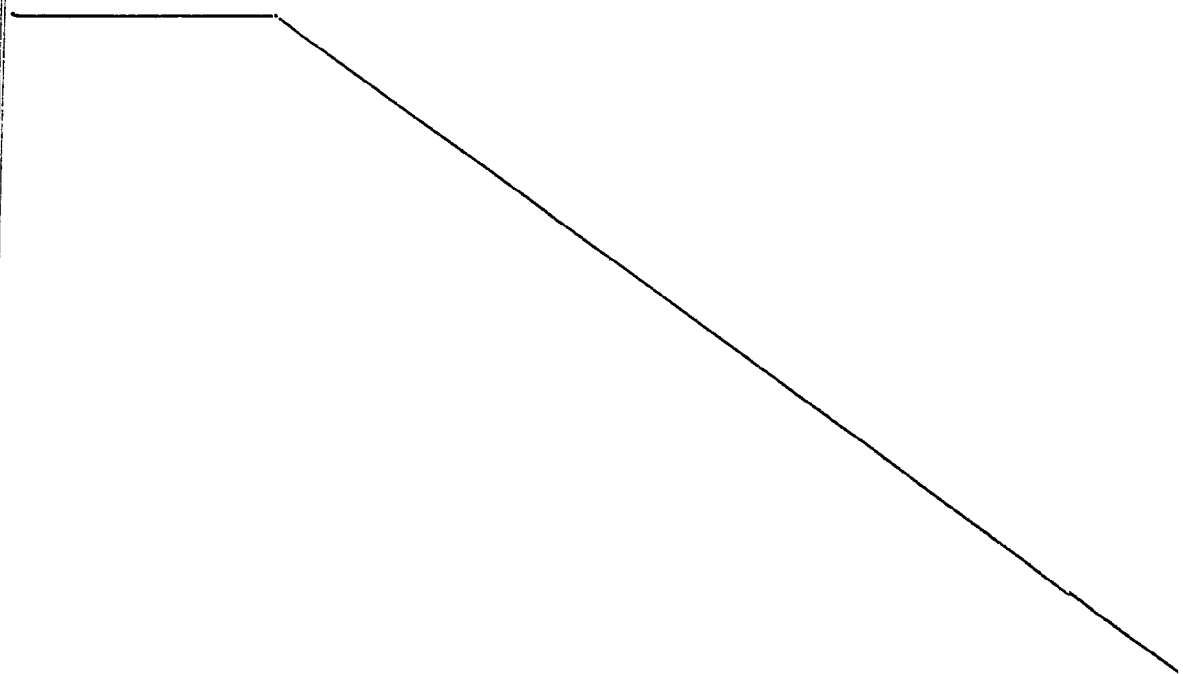
Ej.nº	Mo Bi Fe Ni P						X	Y	O	Condiciones de reacción			Conver- sión pro- pileno, (%)	Rendimiento, (%)			Rendimiento espacio- tiempo (moles/l/h)
	1	2	6	5	0	1				Temp. (°C)	Velocidad espacial (l/l/h)	Acro- leína		Acido acrí- lico	CO <sub>2</sub>	CO	
4	12	1	2	6,5	0,1		(Zn)2	49,3	375	1200	91,9	60,7	18,1	4,1	3,3	5,2	2,17
5	12	1	2	6	0,1		(Ca)3	49,8	400	1200	84,8	47,6	12,5	8,6	7,6	4,8	1,70
6	12	1	2	6	0,1		(Sr)3	49,8	400	1200	74,7	38,6	11,2	9,8	8,8	4,3	1,38
7	12	1	2	7	0,1		(Ca)2	49,8	400	1200	81,7	48,4	10,6	8,4	6,7	5,0	1,73
8	12	1	2	6,5	0,1		(Pb)2	49,3	400	1200	84,0	52,0	9,5	8,5	5,7	5,1	1,86
9	12	1	2	6	0,1		(Zn)1 (Ca)1 (Sn)1	49,8	400	1200	92,4	57,1	20,4	5,3	4,3	4,3	2,04
10	12	1	2	6	0,1	(Mg)1	(Cu)1 (Zn)1	49,8	400	1200	90,3	59,4	17,5	4,8	3,9	3,8	2,12

407065

TABLA II

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Ej.nº	Mo	Bi	Fe	Ni	P	X	Y	O	Condiciones de reacción		Conversión por pilencia (%)
									Temp. (°C)	Velocidad espacial (l/l/h)	
4	12	1	2	6,5	0,1		(Zn)2	49,3	375	1200	91,9
5	12	1	2	6	0,1		(Ca)3	49,8	400	1200	84,8
6	12	1	2	6	0,1		(Sr)3	49,8	400	1200	74,7
7	12	1	2	7	0,1		(Cd)2	49,8	400	1200	81,7
8	12	1	2	6,5	0,1		(Pb)2	49,3	400	1200	84,0
9	12	1	2	6	0,1		(Zn)1 (Cd)1 (Sn)1	49,8	400	1200	92,4
10	12	1	2	6	0,1	(Mg)1	(Cu)1 (Zn)1	49,8	400	1200	90,3

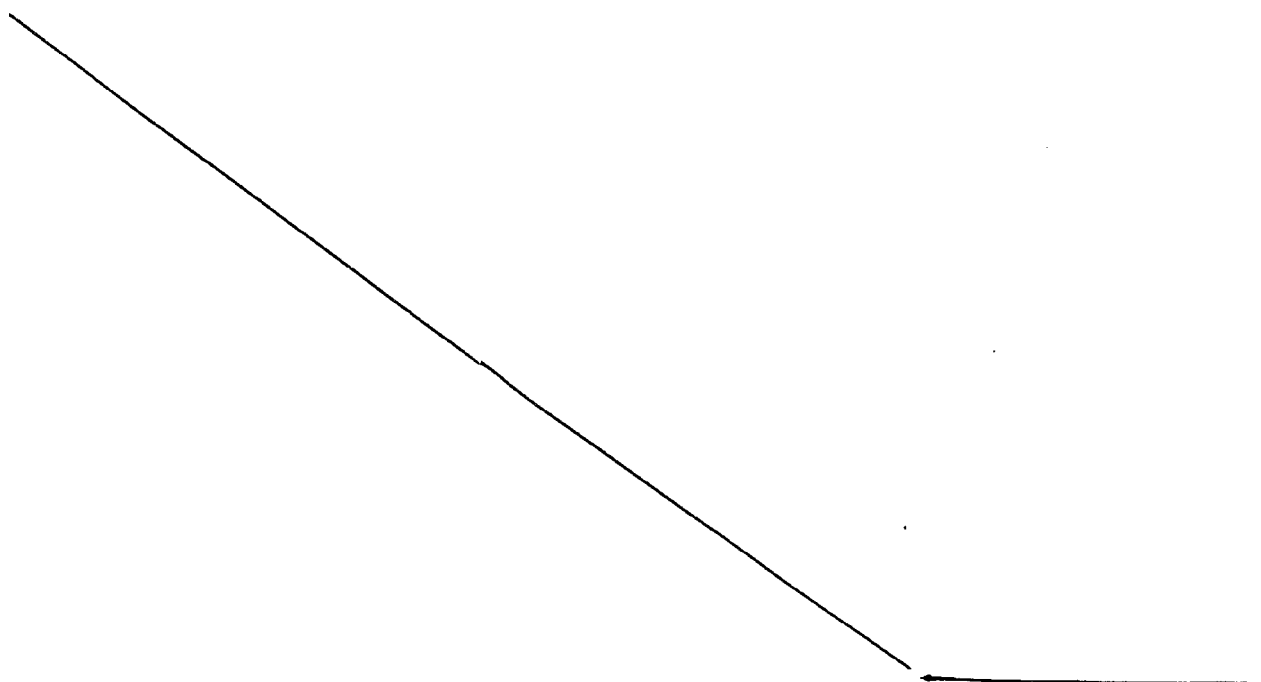


403865



TABLA II

O	Condiciones de reacción		Conversión pro pileno, (%)	Rendimiento, (%)					Rendimiento espacio- tiempo (moles/l/h)
	Temp. (°C)	Velocidad espacial (l/l/h)		Acro- leína	Acido acrí- lico	CO <sub>2</sub>	CO	Ace- tal- dehido	
49,3	375	1200	91,9	60,7	18,1	4,1	3,3	5,2	2,17
49,8	400	1200	84,8	47,6	12,5	8,6	7,6	4,8	1,70
49,8	400	1200	74,7	38,6	11,2	9,8	8,8	4,3	1,38
49,8	400	1200	81,7	48,4	10,6	8,4	6,7	5,0	1,73
49,3	400	1200	84,0	52,0	9,5	8,5	5,7	5,1	1,86
49,8	400	1200	92,4	57,1	20,4	5,3	4,3	4,3	2,04
49,8	400	1200	90,3	59,4	17,5	4,8	3,9	3,8	2,12



403865



1

EJEMPLO DE REFERENCIA 11

5

Se prepara como en el Ejemplo 1 una composición catalítica cuyos componentes activos corresponden a la fórmula:  $Mo_{12}Bi_1Fe_2Ni_{6,5}Tl_{1,5}P_{0,1}Zn_2O_{51,5}$  (donde se omite el componente del portador). Utilizando esta composición catalítica, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína como en el Ejemplo 1, pero la temperatura de reacción es de  $450^{\circ}C$ . Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 55,1%; rendimiento de acroleína, 27,9 %.

10

EJEMPLO DE REFERENCIA 12

15

Utilizando la composición catalítica del Ejemplo de Referencia 1, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína. Las condiciones de reacción son las del Ejemplo de Referencia 1, pero el tiempo de reacción es de 120 horas. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 78,3 %; rendimiento de acroleína, 33,7 %; rendimiento de ácido acrílico, 23,8 %.

20

EJEMPLO DE REFERENCIA 13

25

Utilizando la composición catalítica del Ejemplo de Referencia 3, se lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor de propileno a acroleína. Las condiciones de reacción son las del Ejemplo de Referencia 3, pero el tiempo de reacción es de 480 horas. Se obtienen los siguientes resultados: Conversión de propileno, 88,4 %; rendimiento de acroleína, 68,1 %; rendimiento de ácido acrílico, 12,1 %.

30

EJEMPLO DE REFERENCIA 14

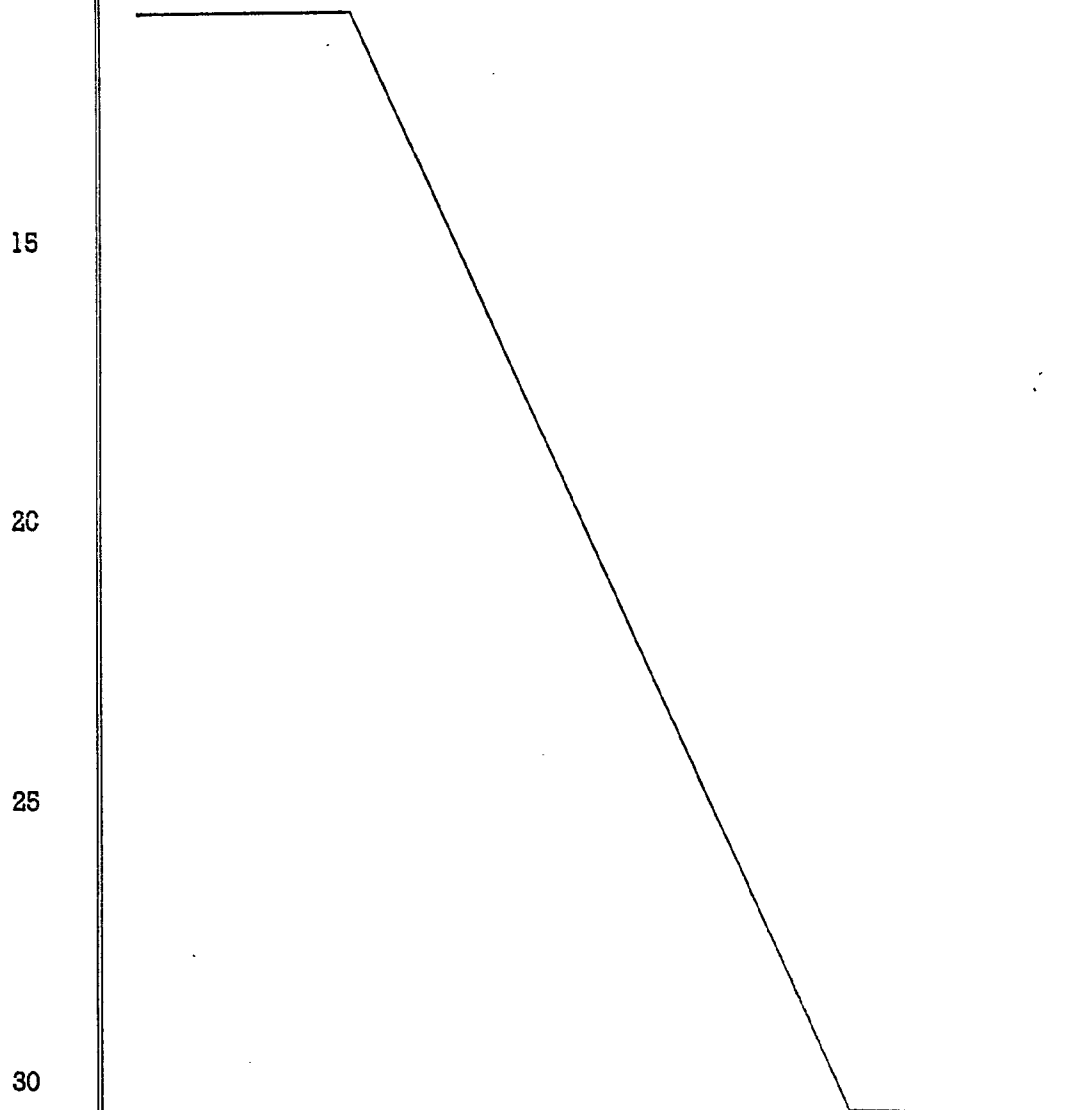
Se prepara como en el Ejemplo 23 una composición catalítica cuyos componentes activos corresponden a la fórmula:  $Mo_{12}Bi_1Fe_{7,5}Ni_6P_{0,1}Zn_3O_{58}$  (donde se omite el componente

403865



1 del portador). Utilizando esta composición catalítica, se  
lleva a cabo continuamente la oxidación en fase de vapor  
de propileno a acroleína, como en el Ejemplo 23. Se obtie-  
nen los siguientes resultados: Conversión de propileno,  
5 74,8 %; rendimiento de acroleína, 43,2 %; rendimiento de  
ácido acrílico, 6,3 %; rendimiento de dióxido de carbono,  
15,1 %; rendimiento de monóxido de carbono, 5,4 %; rendi-  
miento de acetaldehído, 3,2 %.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:



403865

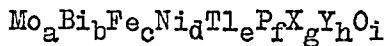


1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la preparación de acroleína por oxidación en fase de vapor de propileno, que consiste en poner en contacto propileno y oxígeno con una composición catalítica que comprende un sistema catalítico de fórmula:



10

donde X es uno o más de los elementos Mg, Mn y Co, Y es uno o más de los elementos Cu, Ca, Sr, Zn, Cd, Sn y Pb y a, b, c, d, e, f, g, h e i representan respectivamente el número de átomos, con la condición de que, cuando a es 12, b es de 0,1 a 5, c es de 0,1 a 12, d es de 0,1 a 12, e es 1 ó menos pero no 0, f es de 0 a 5, g es de 0 a 12, h es de 0,1 a 12 e i depende del número de los otros átomos y habitualmente es de 36 a 112.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que h es de 1 a 6.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el contacto se efectúa a una temperatura comprendida entre 200 y 550°C.

20

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el contacto se efectúa a una temperatura comprendida entre 250° y 500°C.

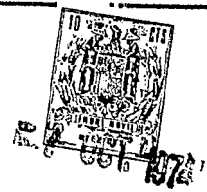
25

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el contacto se efectúa a una presión próxima a la atmosférica.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el contacto se efectúa a una velocidad espacial de 100 a 24.000 litros de gas/litro de catalizador/hora.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que el contacto se efectúa a una velocidad espacial de

30



1

200 a 12.000 litros de gas/litro de catalizador/hora.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la fuente de oxígeno es aire.

5

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, en el que la relación molar de propileno a oxígeno es de 1:0,4-3.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el contacto se efectúa en presencia de vapor de agua.

10

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, en el que la relación molar de propileno a vapor de agua es de 1:1-15.

12. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACROLEINA.

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintitres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 14 de Junio de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P. P.

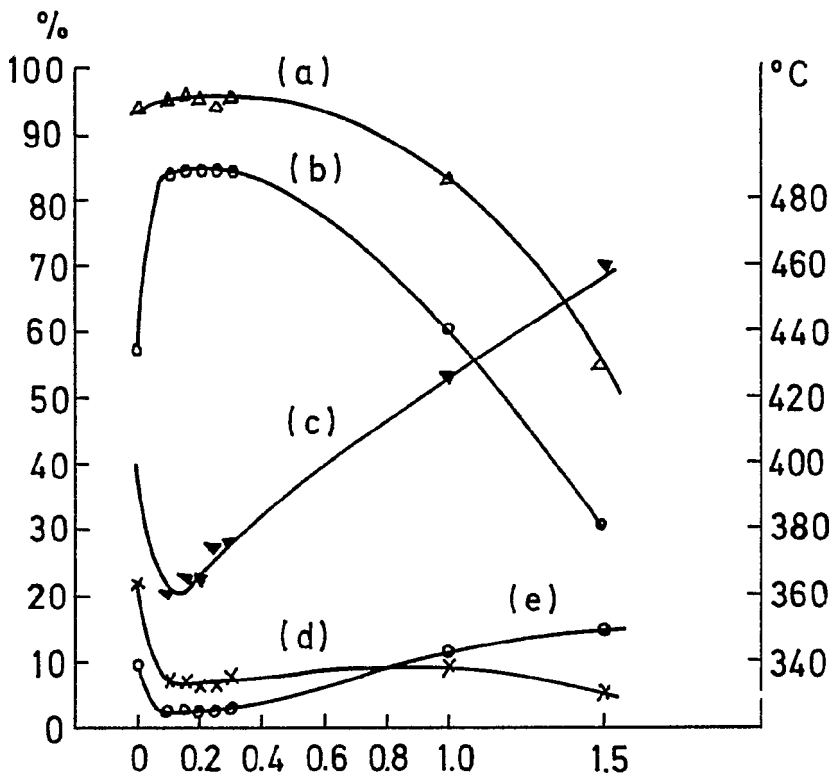
20

25

30



403865



ESCALA VARIABLE

Madrid, 14 de Junio de 1972

BERNARDO UNGRIA

P. P.