

410672



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

F.C. 7-3-75

Int. Cl.: *B01F, C07c*

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALI-
ZADOR UTIL EN LA OXIDACION DE HIDROCARBUKOS INSATU-
RADOS"

(Clase Internacional B01f, C07c)

410672



Esta invención se refiere en general a un procedimiento para la preparación de composiciones que contengan carbonilo. En un aspecto, esta invención está orientada a la preparación selectiva de acetaldehído 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 rédox 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 descritos arriba sufren varias desventajas. En particular, estos

410672



1973

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 constituyen 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 inconveniente en las oxidaciones directas de olefinas a compuestos carbonílicos en la fase líquida no se presentarían en el caso de que las operaciones se llevasen a cabo en la fase gaseosa con un catalizador de contacto heterogéneo. En particular, se eliminarían los problemas de corrosión y la costosas 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 satisfactorios para la conversión directa en fase de vapor de olefinas en compuestos carbonílicos. Aunque algunos de estos sistemas resuelven realmente uno o más de los problemas presentes en

410672



los sistemas homogéneos, ninguno de ellos consigue combinar todas las propiedades necesarias de actividad a temperaturas y presiones moderadas, alta selectividad, facilidad de operación en equipo convencional de poco coste y períodos de vida activa industrialmente útiles, (véase el comentario 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 cobre en los que el catalizador está depositado simplemente sobre un soporte, muestran actividad en algunos casos pero no son estables durante períodos industrialmente útiles; la actividad y/o selectividad de estos catalizadores declina al cabo de un día o incluso de unas cuantas horas, prácticamente en todas las condiciones de operación. Además, estos catalizadores requieren una regeneración continua o frecuente con ácido clorhídrico, altamente corrosivo. Una causa probable de la rápida pérdida de efectividad de estos catalizadores es la carencia de un mecanismo eficiente para 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

7.1.73

410672

15



noble (véase Patente Británica 990.639). El primero de
estos sistemas, sin embargo, carece de estabilidad indus-
trialmente útil, ya que lleva implicada la necesidad de
una regeneración frecuente. Por otra parte, en las olefi-
5 nas que contienen hidrógenos alílicos, el punto preferi-
do de ataque con estos catalizadores se halla en la posi-
ción alílica y no en el enlace doble, ya que el propileno
produce acroleína más bien que acetona. Para esta reacción
se ha empleado la temperatura relativamente alta de 220°C.
10 El último sistema, en el que no se emplea metal noble al-
guno, requiere temperaturas de 230-350°C para conseguir con-
versiones modestas para etileno y propileno, y los grandes
volúmenes de vapor de agua utilizados complicarían la se-
paración de productos en la operación industrial.
15 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 de EE.UU. 3.240.805.
Sin embargo, se indica y se hace énfasis en los ejemplos so-
20 bre el hecho de que en las condiciones utilizadas no se
detectó en absoluto acetaldehído entre los productos. Análo-
gamente, la Patente Francesa 1.568.742 está orientada tam-
bién a un procedimiento para la preparación de ácido acético
a partir de etileno. En los varios ejemplos citados la for-
25 mación de acetaldehído se mencionaba solamente una vez, y

410672

15



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
5 preparación de composiciones que contienen carbonilo, 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 in-
10 vención 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
15 procedimiento en fase de vapor para la preparación selectiva de acetona a partir de propileno. Otro objeto de esta invención es proporcionar un nuevo catalizador que contiene un óxido de vanadio y al menos uno, y preferiblemente dos o más metales de transición o compuestos que contienen
20 metal de transición, uno de los cuales es, o contiene, paladio. Un objeto todavía adicional es proporcionar 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
25 un período de al menos una semana entre las reactivaciones

410672



1973

"in situ"). Estos y otros objetos resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, a la vista de las instrucciones que aquí se contienen.

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

10 El procedimiento comprende poner en contacto, usualmente a una temperatura no superior a 200°C aproximadamente, y sustancialmente en fase de vapor y en presencia de oxígeno y agua, un hidrocarburo insaturado con un catalizador sólido que contiene un óxido de vanadio aditivado con una pequeña proporción de paladio o compues-
15 tos que contienen paladio, el cual puede contener 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. La invención abarca tam-
20 bién 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 tie-
25 nen niveles d y f parcialmente ocupados en cualquiera de

410672



sus estados de oxidación que presentan normalmente (Cotton y Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry --Química Inorgánica Superior--, 2ª ed., pág. 625, 1967). Por el término "metales nobles" se entiende aquellos metales definidos
5 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 aldehidos y cetonas
10 que emplea un nuevo catalizador que es altamente selectivo a bajas temperaturas y presiones y que tiene un periodo de vida activa industrialmente útil. No se precisa equipo especial alguno, ya que no existen condiciones fuertemente corrosivas en la cámara de reacción. El procedimiento opera
15 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 periodo la actividad puede restablecerse completamente por un breve tratamiento
20 térmico con un gas que contiene oxígeno.

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
25

410672



conseguir eficiencias en un solo producto, p.ej., de etileno a acetaldehído, de 80-86%. Otra característica excepcional de esta invención es la aptitud para trabajar a temperaturas bajas. Muchos de los procedimientos de la técnica anterior requieren 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 los tiempos de contacto son breves), y para la preparación de acetaldehído más preferiblemente desde aproximadamente 100° hasta aproximadamente 180°C a 1 atmósfera. Además, la presión no es crítica; el procedimiento puede conducirse a cualquier presión requerida por consideraciones prácticas, tal como de 1 a 50 atmósferas, o más.

Las inesperadas y notables ventajas obtenidas por el procedimiento de esta invención residen, en parte, en (1) la combinación excepcional de compuestos de metales de transición empleada en la composición del catalizador, y (2) el método de preparación del catalizador.

Se ha demostrado que el componente de vanadio del catalizador con o sin un soporte inerte es por sí mismo inactivo para la oxidación directa del etileno incluso a 200°C. Por encima de esta temperatura únicamente se ha observado una baja actividad y poca o ninguna selectividad.

410672



Con propileno y buteno, se observa algo de actividad por debajo de 200°C, pero sustancialmente menos que en el caso de los catalizadores 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 producción de composiciones que contienen carbono. 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 o contiene paladio. Con preferencia, y además de estos dos componentes, el catalizador contiene también un tercer componente que es o 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,

410672

15 ENE, 1973

tántalo, y similares, metales que por sí mismos solos o en combinación con paladio presentan una actividad nula o insignificante. El componente de paladio o que contiene paladio puede estar presente en el campo que va desde aproximadamente 0,001 a 20% en peso, basado en el peso total de catalizador y calculado como metal noble. El catalizador puede no estar soportado, pero preferiblemente está soportado. En el caso de un sistema de catalizador soportado, los catalizadores preferidos son aquéllos en los que el óxido de vanadio está presente dentro del campo que va desde aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso, y todavía más preferiblemente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso, y el componente de paladio desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3% en peso, y todavía más preferiblemente 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, además de los componentes de vanadio y paladio, se encontró que impartía una actividad notablemente aumentada. 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 peso de paladio, produjo un aumento acusado en la actividad.

410672



En contraste, un catalizador que contenía solamente 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 tres componentes, se obtuvo un inesperado y acusado 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, paladio y el segundo componente de metal noble como se ha descrito arriba. Se ha encontrado que el comportamiento

410672

15



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

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.
10 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.

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
20
25

15 8.1.73



410672

una separación concurrente y rápida del disolvente (técnica de pulverización 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 de 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 ob-

410672

15



servado 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
5 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
10 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
15 uniformidad, impide el desarrollo de grandes cristalitas, elimina el descascarillado o el 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 el componente principal del catalizador, esto es,
20 el óxido de vanadio, materiales de partida ilustrativos incluyen, entre otros, vanadato amónico, haluros de vanadilo,
25

410672



tales como cloruro de vanadilo, compuestos orgánicos de vanadio tales como acetnilacetato de vanadio, 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.

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 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 acetnil acetatos, p.ej., acetato de paladio, acetato de rutenio, acetnil acetato de paladio, y similares, 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: en la mayoría de los casos sales en las que el paladio desempeña usualmente el papel de catión y el metal de transición es parte del anión. Las sales de paladio arriba mencionadas se forman

410672



usualmente bien sea a partir de ácidos M_xO_y ó bien a partir de sus sales amónicas por intercambio de catión con paladio. (M representan metales de transición; O representa oxígeno; y x e y son números enteros). Ejemplos de esta clase de
5 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 so-
10 portado 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
15 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
20 memoria, el procedimiento de esta invención puede utilizarse para la preparación de compuestos que contienen carbonilo a partir de una gran diversidad de hidrocarburos insaturados. El procedimiento es particularmente atractivo para conversión de alquenos inferiores en aldehidos y cetonas.
25 Por ejemplo, el etileno puede convertirse en acetaldehido,



410672

el propileno en acetona, los n-butenos en metil-etil-cetona,
y análogos. Otros compuestos insaturados ilustrativos que
pueden emplearse incluyen, entre otros, alquenos superiores,
cicloalquenos, dienos, y compuestos de aralcohilo tales co-
5 mo tolueno.

En contraste con muchos de los procedimientos
actualmente en uso, la conversión de los compuestos olefini-
cos se lleva a cabo en la fase de vapor y a temperaturas mo-
deradas. Pueden emplearse una gran diversidad de técnicas
10 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 reac-
15 ción.

Otra característica importante del procedi-
miento de esta invención es la flexibilidad en composición
de la alimentación. El oxígeno, el compuesto insaturado y
el agua pueden variarse dentro de amplios campos fijados
20 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 oxi-
dación en solución del etileno con $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$, pueden ser
25 toleradas por el catalizador de esta invención.

410672

15



Los siguientes ejemplos son ilustrativos:

EJEMPLO I

Una solución de ácido clorhídrico concentra-
do (3 litros) que contenía 489 g de NH_4VO_3 y 32 g de PdCl_2
se depositó por pulverización en seco sobre 1806 g de alfa-
- Al_2O_3 . Después de cargado, el catalizador se activó por
calentamiento a 400°C en una corriente de aire durante 16
horas. El análisis elemental indicó que el catalizador con-
tenía 0,8% Pd y 10% V en peso.

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 respec-
tiva de 1:20:9, a 1 atmósfera y a la velocidad de 23 li-
tros/hora con un tiempo de contacto de 11 segundos; este
conjunto de condiciones se denominan en adelante condicio-
nes normales. La temperatura del lecho de catalizador se
mantuvo a 140°C . El efluente se analizó por cromatografía
gas-líquido, por aislamiento y por técnicas espectrales.
La conversión del etileno fue del 75%, y la eficiencia en
acetaldehído fue del 69%. Como productos secundarios se
obtuvieron ácido acético y CO_2 . A 115°C , la conversión del
etileno fue del 19%.

Un catalizador preparado como se ha descrito



410672

arriba y que trabajó continuamente a 140°C durante más de 160 horas no acusó cambio alguno en actividad o selectividad.

5 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/cm² absolutos de presión y a una temperatura de 146°C. Se hizo pasar a través del catalizador una alimentación constituida por C₂H₄, O₂, N₂, y vapor de agua en la proporción de 1:3; 26,5:3,2, a una velocidad de 65 litros/hora (condiciones normales de temperatura y presión). La conversión del etileno fue del 36% (33,5 milimoles/hora) y la eficiencia en acetaldehído fue del 68%. A lo largo de una campaña de 110 horas de duración, 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, y presión, y velocidad del gas).

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.



410672

de soporte. La fase V_2O_5 se desarrolló por calcinación a $400^\circ C$ durante 16 horas. 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
5 6,4 g del compuesto Pd-Cr arriba descrito. Después de esta aplicación, se calcinó el catalizador durante 48 horas a $400^\circ C$ en aire.

Una muestra de 40 g de este catalizador se puso en un reactor tubular de acero recubierto interiormente de vidrio y se mantuvo a $145^\circ C$ y a $8,1 \text{ kg/cm}^2$ abs.
10 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 fue del 30% (26 milimoles de conversión por hora) y la eficiencia en acetaldehído fue del 82%.
15

EJEMPLO V

Una solución (que contenía algo de materia en suspensión) de 10,8 g de metavanadato amónico, 86,8 g de $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$ y 5,16 g de $Pd(NO_3)_2$ 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 $400^\circ C$.
20

Una muestra de 40 g del catalizador se puso
25 en un reactor tubular de acero revestido interiormente de

410672

15



vidrio a una presión de $8,1 \text{ kg/cm}^2$ abs. y a 46°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/

5 /hora. La conversión del etileno fue del 43% (40 milimoles) y la eficiencia en acetaldehído fue 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

10 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 fue del 30%; la eficiencia en acetaldehído fue algo menor, debido al mez-

15 clado por retroceso del producto.

EJEMPLO VI

Una solución de 37 g de nitrato de paladio en 1 litro de agua se añadió gota a gota durante 1 hora

20 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 fue necesario para mantener el pH próximo a 6. Una vez completadas las adiciones, el producto de color naranja resultante que contenía 17,7%

25 de paladio y 30,7% de vanadio (polivanadato de paladio)



410672

se separó por sedimentación del óxido de paladio hidrato formado simultáneamente en la reacción. El producto de color naranja se desecó a vacío durante una noche. El producto desecado resultante se identificó por difracción de rayos X como un polivanadato de paladio. Se obtuvieron 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 depositó 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 calentó durante 66 horas en aire a 400°C. Contenia 0,4% 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/cm² 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 fue del 20% (27 milimoles/hora) y la eficiencia en acetaldehído fue del 80%. Al cabo de 124 horas de operación continua, se acusó una pérdida de actividad del 10% apro-

410672



ximadamente, pero la selectividad era prácticamente la misma.

Se preparó un catalizador como se ha descrito arriba excepto que el polivanadato de paladio se incorporó al sistema $V_2O_5/\alpha-Al_2O_3$ 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 reacto 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 fue del 26,5% (25 milimoles/hora) y la eficiencia en acetaldehído fue del 79%.

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 fue también totalmente inactivo.

410672



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 fue 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 solución en HCl de 6,4 g de PdCl₂ sobre 361,2 g de alfa-Al₂O₃ seguido por activación a 400°C en aire durante 16 horas. El catalizador contenía 1,3% de Pd. En las condiciones de operación normales, los resultados iniciales (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 desaparecido virtualmente; las conversiones bajaron al 6% y la eficiencia en acetaldehído fue menor del 10%.

Análogamente, un catalizador preparado como se describe en la Patente de EE.UU. 3.419.618 por deposición de paladio metálico ó Pd(NO₃)₂ sobre alfa-Al₂O₃ y conversión en PdO, como se indicó por difracción de ra-

410672



yos X, mostró una vida corta (pocas horas) y una actividad baja. El catalizador contenía aproximadamente 0,8% de Pd en peso.

5 EJEMPLO X

Se preparó un catalizador como en el Ejemplo I excepto que se empleó cloruro de rutenio en sustitución del cloruro de paladio. La proporción atómica rutenio-vanadio era igual a la proporción paladio-vanadio del Ejemplo I. El catalizador era inactivo en condiciones normales; la conversión del etileno fue menor del 1%. Se preparó otro catalizador depositando cloruro de rutenio sobre un catalizador que contenía V_2O_5 sobre $\alpha-Al_2O_3$ y activándolo a 400°C durante 16 horas. Este catalizador fue también inactivo en las condiciones normales empleadas.

EJEMPLO XI

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

25

1.9.73

75
410672



EJEMPLO XII

Una solución de 369,6 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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°C durante 16 horas.

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 (temperatura 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 fue CO_2 .

EJEMPLO XIII

Una solución (con algo de materia en suspensión) de 217 g de $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 14,8 g de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 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.

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

410672



kg/cm² 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 fue evidente una pequeña conversión del etileno (menor del 3%) y se detectaron CO₂ y CH₃CO₂H.

EJEMPLO XIV

10 Para demostrar el efecto de la presencia de un segundo metal noble en la conversión del etileno, se preparó un catalizador como en el Ejemplo I excepto que se añadió RuCl₃. Después que se hubieron depositado el PdCl₂ y el NH₄VO₃, se incorporó una solución de RuCl₃ en ácido clorhídrico. Seguidamente se activó el catalizador a 400°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°C (tiempo de contacto 11 segundos), la conversión del etileno fue del 88% y la eficiencia en acetaldehído fue del 57%. A 125°C, la conversión fue del 47% y la eficiencia en acetaldehído fue del 72%. A 111°C, la conversión fue del 35% y la eficiencia en actaldehído del 90%.

25 EJEMPLO XV



410672

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°C, la conversión del etileno fue 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.

EJEMPLO XVI

Se preparó el catalizador como se ha descrito en el Ejemplo XIV excepto que el catalizador activado contenía 0,8% Ru. A 111°C, con la misma alimentación que en Ejemplo I, se observó una conversión de etileno del 50%, y la eficiencia en acetaldehído fue del 86%. Una muestra separada se tuvo en operación durante una semana sin cambio alguno en actividad o selectividad.

EJEMPLO XVII

Se preparó un catalizador mediante deposición por pulverización en seco de una solución en HCl de IrCl_3 , PdCl_2 y NH_4VO_3 sobre alfa- Al_2O_3 . El catalizador se activó luego en aire a 400°C durante 16 horas. La proporción atómica de Pd, Ir y V en el catalizador es 1:1:25. El catalizador era muy activo en las condiciones normales, y a 115°C con alimentaciones normales la conversión del etileno fue del 70% y la eficiencia en acetaldehído fue



410672

versión del etileno, con 55% de eficiencia en acetalde-
hido. A 115°C, la conversión fue del 60% y la eficiencia
en acetaldehido del 83%. La actividad y selectividad de
este catalizador no disminuyeron al cabo de 200 horas de
5 empleo.

EJEMPLO XX

Empleando los reactivos y proporciones des-
critos en el Ejemplo I, pero aplicando los componentes ac-
10 tivos al soporte por imbibición seguida por separación len-
ta a vacío del disolvente, se obtuvo un catalizador algo
inferior al del Ejemplo I. Las partículas del catalizador
eran más desmenuzables, se formaban costras en la superfi-
cie del catalizador y durante las primeras pocas horas de
15 operación se acusó la pérdida de una parte de los componen-
tes activos.

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

EJEMPLO XXI

25 Se llevó a cabo un experimento con propi-



410672

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

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 fue del 45% y la eficiencia en acetona del 70%.

EJEMPLO XXII

El catalizador se preparó como en el Ejemplo XVII y se utilizó en un reactor tubular de Pyrex a 160° y 1 atmósfera. La alimentación estaba constituida 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 fue aproximadamente del 18%. La eficiencia en metil etil cetona fue del 55%. Los principales productos secundarios fueron ácido acético, y en menor pro-



410672

porción, acetaldehído. Se obtuvieron resultados similares a partir de 2-buteno.

EJEMPLO XXIII

5 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,
10 1,7% Cu, 0,4% Fe y 0,5% V, sobre α -alúmina. En las condiciones del Ejemplo I, la conversión inicial del etileno fue del 69%, con una selectividad en acetaldehído del 87%. Al cabo de 23 horas, sin embargo, la conversión había descendido al 36%.

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

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 28 de Agosto de 1969 bajo el N^o. 853.974, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-

410672

15



trial.

5

REIVINDICACIONES

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:

1.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador útil en la oxidación de hidrocarburos insaturados a composiciones que contienen carbonilo, procedimiento que comprende las etapas de: (1) formar una mezcla de: (i) un compuesto de vanadio, y al menos un constituyente seleccionado del grupo constituido por: (a) Paladio o compuestos que contienen paladio, y (b) Metal o compuestos que contienen metal, donde dichos metales se seleccionan del grupo constituido por platino, rutenio, iridio, u osmio; siendo al menos uno de dichos constituyentes (a), y (2) impurificar con dicho componente dicho compuesto de vanadio por calentamiento en presencia de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno.

25

2.- El procedimiento de la reivindicación 1,

10.1.73

- 35 -



410672

en el que dicha impurificación se efectúa por calentamiento a una temperatura comprendida entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 500°C durante 5 horas como mínimo.

5 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha impurificación se efectúa por calentamiento a una temperatura de aproximadamente 400°C durante aproximadamente 16 horas.

10 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador está contenido en un soporte.

5.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que dicho soporte es alfa-alúmina.

15 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha mezcla se forma depositando por pulverización en seco sobre un soporte una solución de dicho compuesto de vanadio y dicho componente.

7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha solución contiene vanadato amónico.

20 8.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha solución contiene acetnilacetato de vanadio.

9.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha solución contiene cloruro de paladio.

25 10.- El procedimiento de la reivindicación

10.1.73

- 36 -



410672

6, en el que dicha solución contiene acetnilacetato de paladio.

11.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha solución contiene vanadato amónico y cloruro de paladio.

12.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha solución contiene vanadato amónico, cloruro de paladio y cloruro de rutenio.

13.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha solución contiene cloruro de vanadilo.

14.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha solución contiene un compuesto de paladio constituido por paladio, un segundo metal de transición y oxígeno.

15.- El procedimiento de la reivindicación 14, en el que dicho segundo metal de transición es vanadio.

16.- El procedimiento de la reivindicación 14, en el que dicho segundo metal de transición es cromo.

17.- El procedimiento de la reivindicación 14, en el que dicho segundo metal de transición es titanio.

18.- El procedimiento de la reivindicación 14, en el que dicho compuesto de paladio es un polivanadato de paladio.

10.1.73

410672

16 ENE 1973



19.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador útil en la oxidación de hidrocarburos insaturados.

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

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

P. A.

16 ENE. 1973

[Handwritten signature]
Asociación de Inventores
Patentados

10.1.73

BPD/.

[Handwritten mark]