

CONCEDIDA

Nº 431.329

Int. Cl.º: B015/107C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE STANDARD OIL COMPANY

RESIDENCIA: Midland Building, Cleveland 15, Ohio,

U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCESO PARA LA PREPARACION DE UNA

COMPOSICION CATALIZADORA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 409.693 del 25.10.73.

1 El presente invento está relacionado con composiciones catalizadoras similares a aquellas descritas en la patente de los Estados Unidos de América nº 3.567.773 la cual revela catalizadores conteniendo WVMo. El presente
5 invento añade cerio a estos catalizadores y obtiene catalizadores deseables inesperados para producir ácido acrílico y ácido metacrílico.

10 La producción de ácido acrílico mediante la oxidación de acroleína y la producción de ácido metacrílico mediante la oxidación de metacroleína son conocidas en el oficio. Con respecto a estos procesos, el presente invento emplea los procesos conocidos en el oficio pero sustituye los catalizadores del invento por los catalizadores conocidos.

15 El presente invento consiste en una composición catalizadora que consiste en óxidos o complejos de óxidos que contienen cantidades catalíticamente significativas de cerio, tungsteno, vanadio y molibdeno más opcionalmente uno o más de Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn, Bi, Ti, Zr, Sn, P,
20 un metal alcalino, un metal de tierra alcalina, lantano o un elemento de las series lantanoides. Estos catalizadores son específicamente efectivos para la preparación de ácido acrílico desde acroleína y la preparación de ácido metacrílico desde metacroleína. Los catalizadores son también altamente efectivos para reacciones de oxidación tales como la oxidación de butadieno a anhídrido maleico y la esterificación oxidante de aldehídos insaturados al correspondiente éster insaturado. Los catalizadores del invento son altamente reactivos y son capaces de oxidar muy selectivamente
25 acroleína a ácido acrílico a bajas temperaturas con poca o
30

ninguna producción de ácido acético.

El invento es la composición catalizadora.

El invento básico es un catalizador conteniendo cerio, tungsteno, vanadio y molibdeno. Los otros elementos posibles del catalizador son opcionalmente incluidos.

Como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores son muy similares a los catalizadores ya conocidos, ver por ejemplo la patente de los Estados Unidos de América nº 3.567.773. Más aún, los catalizadores del tipo general de los catalizadores son conocidos y una persona de habilidad ordinaria en el oficio no necesita más que la descripción de los elementos en el catalizador para preparar catalizadores reivindicados por el presente invento. Así, la descripción amplia del invento hace a los catalizadores del invento asequibles.

Normalmente, los catalizadores del invento son preparados mediante la mezcla de los ingredientes del catalizador en las correctas proporciones en una mezcla acuosa, secando la lechada acuosa resultante y calcinando el producto. Los ingredientes que entran en la preparación de los catalizadores pueden ser los óxidos, haluros, nitratos u otras sales del compuesto en particular añadido. Si un soporte es utilizado, el material comprendiendo el soporte es generalmente incorporado en el catalizador junto con los otros ingredientes. Después que los ingredientes del catalizador han sido combinados para formar una lechada acuosa, la lechada es evaporada hasta secarse, y los sólidos secos obtenidos son calentados en la presencia de aire a temperaturas entre aproximadamente 200° y 600°C. Esta calcinación puede tener lugar fuera del reactor catalítico o

1 una activación in situ podría ser utilizada.

5 Aunque hay una variedad de preparaciones que podrían ser usadas para hacer los catalizadores deseables, del invento, los catalizadores que contienen molibdeno en un estado parcialmente reducido debajo de molibdeno hexavalente son preferidos. La preparación de los catalizadores del invento conteniendo molibdeno reducido es ilustrada en las realizaciones específicas.

10 La composición general del catalizador está descrita anteriormente. Con respecto a la composición, hay ciertas realizaciones preferidas. Son preferidos aquellos catalizadores en donde más de aproximadamente 50% de los átomos, sin contar el oxígeno o cualquier material de soporte, son molibdeno. También con respecto a la descripción
15 general, aquellos catalizadores que no tienen ningún componente opcional o componentes opcionales de Fe, Ni, Co, Zn, Sn, Mn, Mg, Cu o sus mezclas son preferidos.

20 En términos de una fórmula empírica específica, los catalizadores del invento están descritos por la siguiente fórmula: $A_a C_b W_c V_d Mo_e O_x$
en donde A es Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn, Bi, Ti, Zr, Sn, P,

un metal alcalino, un metal de tierra alcalina, lantano, un elemento de las series lantanoides o sus mezclas,

25 y en donde a es 0 a aproximadamente 5;

b, c, y d son aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10;

e es un número de aproximadamente 6 a aproximadamente 16; y

30 x es el número de óxigenos requerido para satis-

1 facer los requerimientos de valencia de los
 otros elementos presentes.

5 Haciendo referencia a la fórmula, los catali-
zadores preferidos son designados cuando A es Fe, Ni, Co,
Zn, Sn, Mn, Mg, Cu o sus mezclas y cuando a es mayor que
cero. Los elementos individuales opcionales representados
por A que son preferidos son cobre y cobalto.

10 Además de los ingredientes catalíticamente ac-
tivos, los catalizadores del invento pueden contener un ma-
terial de soporte. Materiales de soporte idóneos incluyen
sílice, alúmina, circonio, titanio, carburo de silicio, fos-
fato de boro y similares. Un material de soporte preferido
es sílice.

15 Según se ha mencionado anteriormente, los ca-
talizadores del invento son útiles en una variedad de dife-
rentes reacciones de oxidación. Preferido entre estas reac-
ciones está la producción de ácidos insaturados desde el
correspondiente aldehído insaturado. En tal proceso, el
20 ácido acrílico o ácido metacrílico es producido mediante
la reacción de acroleína o metacroléina con oxígeno molecu-
lar en presencia de vapor en una temperatura de aproxima-
damente 200° a aproximadamente 500°C. De especial interés es
la preparación de ácido acrílico desde acroleína debido a
los resultados obtenidos extremadamente deseables.

25 La oxidación de aldehídos insaturados para ob-
tener el ácido correspondiente es bien conocida en el ofi-
cio. Básicamente, el invento, con respecto al proceso, es
el uso del nuevo catalizador, dentro de los parámetros del
proceso conocido en el oficio.

30 El proceso conocido requiere el poner en con-

1 tacto el aldehído insaturado con el oxígeno molecular en
presencia de vapor en una temperatura de aproximadamente
200°C a aproximadamente 500°C. La relación de los reactivos
5 puede variar ampliamente con relaciones molares de oxígeno
molecular a aldehído de aproximadamente 0,5 a aproximadamen-
te 5 moles, siendo normalmente empleadas. El oxígeno mole-
cular es más convenientemente añadido como aire. La canti-
dad de vapor puede variar ampliamente desde una pequeña can-
10 tidad generada en la reacción a 20 o más moles de vapor por
mol de aldehído. En la práctica preferida del invento, apro-
ximadamente 1 a aproximadamente 10 moles de vapor son aña-
das a la alimentación reactiva.

15 La reacción puede ser conducida en un reactor
fijo o de lecho de fluido utilizando presión atmosférica,
superatmosférica o subatmosférica. El tiempo de contacto
aparente puede variar considerablemente, con tiempos de -
contacto de una fracción de un segundo a 20 segundos o más
siendo normalmente empleados.

20 Al usarse el catalizador del invento, rendi-
mientos muy deseables de ácido insaturado son obtenidos a
bajas temperaturas con la producción de poco o ningún áci-
do acético.

Ejemplo comparativo A y ejemplos 1-6

Varios catalizadores básicos del invento.-

25 Varios catalizadores básicos del invento fue-
ron preparados y comparados con un catalizador según la
patente de los Estados Unidos de América nº 3.567.773. Los
catalizadores fueron preparados según lo siguiente:

Ejemplo comparativo A

30 62% $Ce_2W_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$ y 38% SiO_2 . Este cataliza-

1 dor fue preparado de acuerdo con el ejemplo 6 de la patente de los Estados Unidos de América nº 3.567.773.

Ejemplos 1 y 2

5 62% Ce₂W_{1.2}V₃Mo₁₂O_x y 38% SiO₂. En 750 c.c. de agua destilada caliente, 14,62 g. de metavanadato de amonio, 87,8 g. de molibdato de amonio y 13,48 g de tungstato de amonio fue disuelto. Separadamente, 45,68 g de (NH₄)₂-Ce(NO₃)₆ fue disuelto en 100 c.c. de agua y esta solución fue añadida a la primera solución. Se formó un precipitado amarillo. Aproximadamente 15 minutos después de la adición, 168,8 g de 40% de sol de sílice Nalco fue añadido. El líquido fue evaporado a una pasta espesa amarilla. La pasta fue secada por la noche a 110°C, para proporcionar un material anaranjado suave. El catalizador fue calcinado en aire a 400°C por dos horas.

Ejemplo 3

15 Ce₃W_{1.2}V₃Mo₁₂O_x. En 500 c.c. de agua destilada, 72,0 g de MoO₃, 11,36 g de V₂O₅, 9,19 g de metal de tungsteno y 21,51 g de CeO₂ fueron ligados y refluídos por dos horas. El color del líquido se hizo azul oscuro. La lechada fue evaporada y secada por la noche a 110°C, para rendir un sólido gris-verde. El catalizador fue calcinado según se ilustra en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

20 Ce₃W_{1.2}V₃Mo₁₂O_x. Como se ilustra en el ejemplo 3, una lechada fue formada y refluída, excepto que ningún compuesto de cerio fue añadido. Separadamente, 43,03 g de acetato de cerio fue disuelto en 400 c.c. de agua y añadido a la lechada después de reflujo. La mezcla combinada fue refluída por una hora adicional. El producto fue secado y

25

30

1 calcinado según se demostró antes.

Ejemplo 5

5 $Ce_{1.2}W_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$. El catalizador fue preparado según el ejemplo 4, excepto que 14,34 g de acetato de cerio fue usado.

Ejemplo 6

10 $Ce_{0.5}W_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$. El catalizador fue preparado según demostrado en el ejemplo 4, excepto que 7,17 g de acetato de cerio fue usado.

15 El catalizador preparado antes fue puesto en un reactor construido de un tubo de acero inoxidable con un diámetro interno de 1,0 cm teniendo una zona de reacción de 20 c.c. El reactor fue calentado en un horno de bloque hendido. El reactor fue alimentado con una mezcla de acroleína/aire/vapor en la relación molar de 1/10/5. La temperatura del bloque circundante y el tiempo de contacto aparente son dados en la Tabla I. Los resultados son también dados en la tabla I utilizando las siguientes definiciones.

20 Rendimiento de paso = $\frac{\text{Moles de producto recuperado} \times 100}{\text{moles de acroleína alimentada}}$
sencillo

Conversión = $\frac{\text{Moles de acroleína reaccionada} \times 100}{\text{moles de acroleína alimentada}}$

Selectividad = $\frac{\text{Moles de ácido acrílico recuperado} \times 100}{\text{moles de acroleína reaccionada}}$

25

30

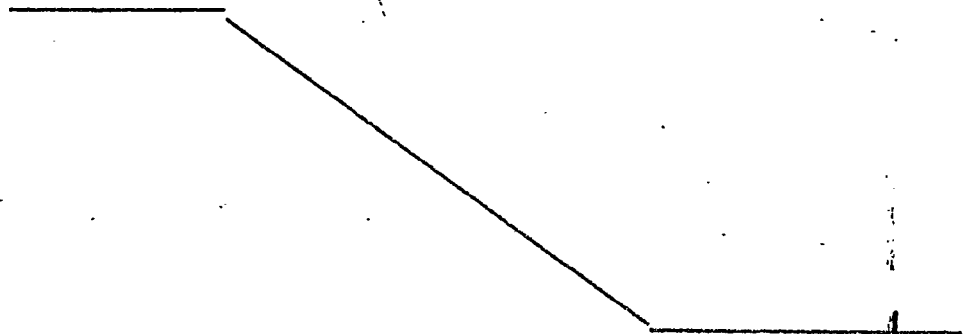


TABLA I
 Comparación de $CeWMo$ con VMo en la preparación de ácido acrílico

Ejemplo	Catalizador	Temp ^o C	C.T. SeS.	Rend.Paso Senc. % Acido acríl.	Acido acét.	Convers.%	Select.%
Comp. A	$W_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$	274	1,8	80,4	6,3	99,6	80,7
1	$Ce_2W_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$	260	2,1	85,9	1,2	100	85,9
2	"	246	"	85,5	0	92,6	92,3
3	$Ce_3W_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$	232	2,3	94,0	0	100	94,0
4	$Ce_2W_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$	288	2,0	96,1	0	100	96,1
5	$CeW_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$	274	2,0	94,4	0	99,4	94,9
6	$Ce_{0.5}W_{1.2}V_3Mo_{12}O_x$	"	2,0	91,7	0	100	91,7

1

5

10

15

20

25

50

1

Comparación de CeWVMo con WVMo en l:

Ejemplo	Catalizador	Temp.°C	C.T. Seg.
5	Comp. A		
	$W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	274	1,8
	1	$Ce_2W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	260
	2	"	246
	3	$Ce_3W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	232
	4	$Ce_3W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	288
10	5	$CeW_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	274
	6	$Ce_{0,5}W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	"

15

20

25

30

TABLA I

ón de CeWVMO con WVMO en la preparación de ácido acrílico

Temp.°C	C.T. Seg.	Rend.Paso Senc. %		Convers.%	Select.%
		Acido acril.	Acido acét.		
274	1,8	80,4	6,3	99,6	80,7
2 ⁰ _x 260	2,1	85,9	1,2	100	85,9
246	"	85,5	0	92,6	92,3
12 ⁰ _x 232	2,3	94,0	0	100	94,0
2 ⁰ _x 288	2,0	96,1	0	100	96,1
0 _x 274	2,0	94,4	0	99,4	94,9
12 ⁰ _x "	2,0	91,7	0	100	91,7

Ejemplos 7-11

Catalizadores CeWVMo conteniendo elementos opcionales.-

Los catalizadores del invento conteniendo elementos opcionales fueron preparados según lo siguiente:

Ejemplo 7

$\text{CoCe}_2\text{W}_{1.2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$. De la misma manera demostrada en el ejemplo 3, excepto que 14,34 g de CeO_2 fue usada, una lechada fue preparada y refluida por dos horas. Separadamente, 10,38 g de acetato de cobalto fue disuelto en agua tibia y añadido a la anterior lechada después de reflujo. La mezcla fue evaporada y calcinada según demostrado antes.

Ejemplo 8

$\text{Cu}_2\text{Ce}_2\text{W}_{1.2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$. El catalizador fue preparado de la misma manera, excepto que el acetato de cobalto fue reemplazado con 16,64 g. de acetato de cobre disuelto en 150 c.c. de agua.

Ejemplo 9

30% de $\text{Cu}_2\text{Ce}_2\text{W}_{1.2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$ y 70% de alúndun.

Un total de 10,71 g. del catalizador del ejemplo 8 teniendo un tamaño de partícula de menos de malla 50 fue revestido en partículas de alúndun de malla 20 a 30 mediante la rodadura de las partículas de alúndun parcialmente húmedas en el polvo catalizador en un envase cilíndrico. Un revestimiento fuertemente adherente de los ingredientes catalizadores en la superficie del alúndun resultó. Estas partículas catalizadoras fueron secadas y calcinadas según demostrado antes.

Ejemplo 10

1

$\text{Sn}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$. En 500 c.c. de agua 72,0 g. de MoO_3 , 11,36 g de V_2O_5 , 3,13 g de SnO_2 , 9,19 g de metal tungsteno y 14,34 g de CeO_2 fueron ligados y refluídos por dos horas. La lechada fue evaporada y el catalizador fue secado y calcinado según demostrado antes.

5

Ejemplo 11

$\text{Sn}_{0,5}\text{Ce}_3\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$. El catalizador fue preparado según el ejemplo 10, excepto que 21,51 g de CeO_2 fue utilizado.

10

La producción de ácido acrílico desde acroleína fue conducida con estos catalizadores de la misma manera demostrada en los anteriores ejemplos. Los resultados de estos experimentos son dados en la Tabla II.

15

20

25

30

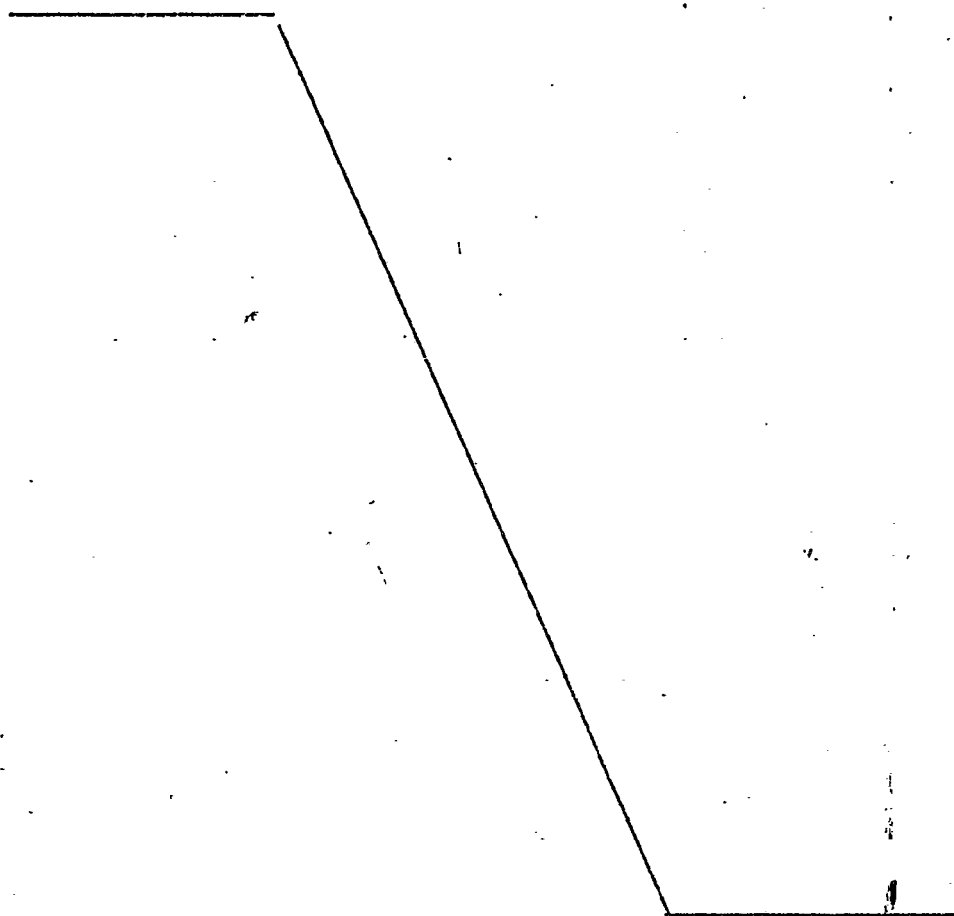


TABLA II

Producción de ácido acrílico usando catalizadores conteniendo elementos opcionales

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	C.T. seg.	Pend. Paso ácido acrí.	Selec. % ácido acet.	Convers. %	Select. %
7	$\text{CoCe}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	274	2,1	94,8	0,2	100	94,8
8	$\text{Cu}_2\text{Ce}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	232	2,2	97,0	0	100	97,0
9	30% $\text{Cu}_2\text{Ce}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	246	2,2	97,6	0	100	97,6
10	$\text{SnO}_5\text{Ce}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	232	2,1	92,6	0	100	92,6
11	$\text{SnO}_5\text{Ce}_3\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	232	2,3	94,0	0	100	94,0

1

5

10

15

20

25

30

1

Producción de ácido acrílico usando cata

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	C.T. seg.
7	$\text{CoCe}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	274	2,1
8	$\text{Cu}_2\text{Ce}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	232	2,2
9	30% $\text{Cu}_2\text{Ce}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	246	2,2
10	$\text{Sn}_{0,5}\text{Ce}_2\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	232	2,1
11	$\text{Sn}_{0,5}\text{Ce}_3\text{W}_{1,2}\text{V}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_x$	232	2,3

5

10

15

20

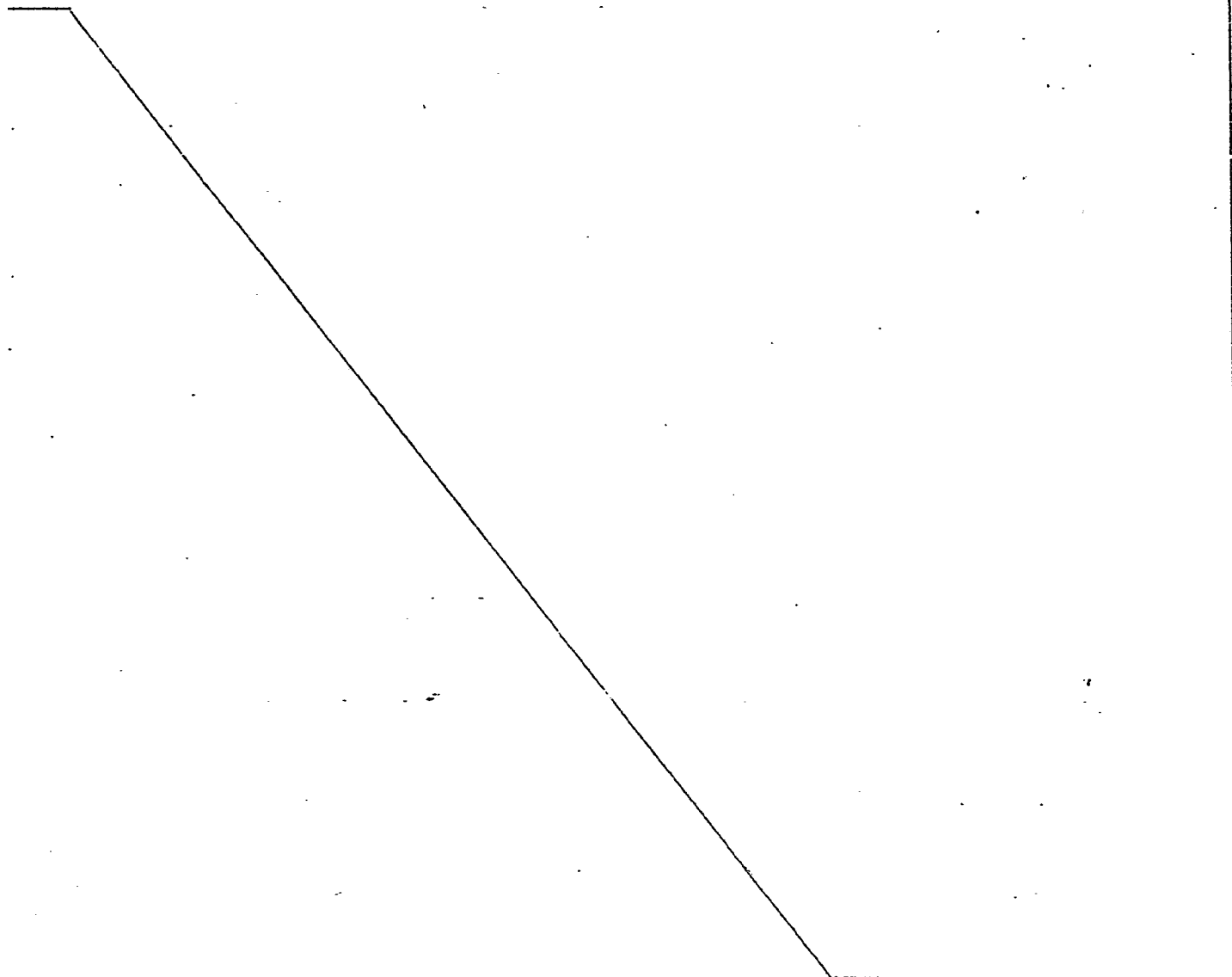
25

30

TABLA II

cido acrílico usando catalizadores conteniendo elementos opcionales

Temp. °C	C.T. seg.	Rend. Paso Senc. %		Convers. %	Select. %
		acido acríl.	ácido acét.		
0 _x 274	2,1	94,8	0,2	100	94,8
2 _x 232	2,2	97,0	0	100	97,0
3 ^{Mo} 12 _x 246	2,2	97,6	0	100	97,6
10 _x 232	2,1	92,6	0	100	92,6
10 _x 232	2,3	94,0	0	100	94,0



De la misma forma como se ha demostrado con los anteriores ejemplos, otros catalizadores del invento conteniendo cantidades diferentes de cerio y elementos opcionales diferentes, tales como Fe, Mn, Ni, Mg, y similares, son usados para producir ácido acrílico. Más aún, catalizadores promovidos conteniendo varias cantidades de tungsteno, vanadio y molibdeno son usados.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de una composición catalizadora caracterizada por consistir en óxidos o complejos de óxido que contiene cantidades catalíticamente significativas de cerio, tungsteno, vanadio y molibdeno más opcionalmente uno o más de Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn, Bi, Ti, Zr, Sn, P, un metal alcalino, un metal de tierra alcalina lantano o un elemento de las series lantancides, obtenidas mediante combinación de los ingredientes catalíticos en proporciones apropiadas en una mezcla acuosa, secando la suspensión resultante y calentando el sólido seco obtenido en presencia de aire a temperaturas de 200° a 600°C.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque más de aproximadamente 50% de los átomos, sin contar el oxígeno, y cualquier material de soporte, son molibdeno.

3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque contiene ningún componente opcional.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación

ción 1, caracterizado porque contiene Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Sn, Mg, Cu o sus mezclas.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque tiene la fórmula empírica



en donde A es Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn, Bi, Ti, Zr, Sn, O,

un metal alcalino, un metal de tierra alcalina, lantano, un elemento de las series lantanoides o sus mezclas;

y en donde a es 0 a aproximadamente 5;

b, c y d son aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10;

e es un número de aproximadamente 6 a aproximadamente 16; y

x es el número de óxígeno requerido para satisfacer los requerimientos de valencia de los otros elementos presentes.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque A es Fe, Ni, Co, Zn, Sn, Mn, Mg, Cu o sus mezclas y a es mayor que cero.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por A es cobre.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque A es cobalto.

9. Un proceso según cualquiera de la reivindicaciones anteriores caracterizado porque el catalizador se recubre sobre un soporte mediante la rodadura de partículas de soporte parcialmente húmedas en el polvo catalizador, secando y calcinando las partículas catalizadoras formadas.

1
10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCESO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION CATALIZADORA.

5
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid 24 de octubre de 1974
BERNARDO UNGRIA
p.p.

10


15

20

25

30