



Int. Cl. Bolt

NUMERO 433.229

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE STANDARD OIL COMPANY

RESIDENCIA: Midland Building, CLEVELAND 15, Ohio,

Estados Unidos

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE UNA COMPOSICION CATALITICA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 428.267 del 26-12-1973

IN.-

**POOR
QUALITY**



RESUMEN DE LA INVENCION

1 Se conocen composiciones catalíticas similares a las
de la invención, véase patente estadounidense 3.567.773,
que describe catalizadores que contienen WVMo. Esta inven-
5 ción añade uranio o torio a estos catalizadores y obtiene
inesperadamente unos catalizadores interesantes para la pro-
ducción de ácido acrílico y ácido metacrílico.

10 La producción de ácido acrílico por oxidación de acro-
leína y la producción de ácido metacrílico por oxidación de
metacroleína son conocidas en la técnica. En lo que se refie-
re a estos procedimientos, en esta invención se emplean los
procedimientos conocidos pero los catalizadores empleados en
la técnica se sustituyen por los catalizadores de la inven-
ción.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Esta invención se refiere a una composición catalíti-
ca constituida por óxidos o complejos de óxidos que contienen
cantidades catalíticamente significativas de uranio, torio o
mezclas de ambos, wolframio, vanadio y molibdeno más opcio-
20 nalmente uno de los elementos Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn, Bi, Ti,
Zr, Sn, P₂O₅ un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, lan-
tano o un elemento de la serie de los lantánidos. Estos ca-
talizadores son especialmente eficaces para la preparación
de ácido acrílico a partir de acroleína y para la preparación
25 de ácido metacrílico a partir de metacroleína. Los cataliza-
dores también son muy eficaces en las reacciones de oxidación
tales como la oxidación de butadieno a anhídrido maleico y
la esterificación oxidativa de aldehidos insaturados al co-
rrespondiente éster insaturado. Los catalizadores de la in-
30 vención son muy reactivos y capaces de oxidar muy selectiva-



1 mente la acroleína a ácido acrílico, a bajas temperaturas,
con escasa o nula producción de ácido acético.

5 La invención es la composición catalítica. La invención
básica es un catalizador que contiene uranio, torio o mezclas
de los mismos, wolframio, vanadio y molibdeno. Los otros ele-
mentos posibles del catalizador se incluyen opcionalmente.

10 Como ya se ha dicho, se conocen catalizadores muy simi-
lares a los de esta invención, véase, por ejemplo, la patente
estadounidense 3.567.773. Además, se conocen catalizadores
del tipo general de éstos y una persona con una experiencia
normal en la técnica sólo necesita la descripción de los ele-
mentos que constituyen el catalizador para preparar los cata-
lizadores reivindicados en esta invención. Por lo tanto, la
amplia descripción del invento hace asequibles los cataliza-
dores del mismo.

15 Normalmente, los catalizadores de la invención se pre-
paran mezclando los ingredientes catalíticos en las propor-
ciones adecuadas en una mezcla acuosa, secando la suspensión
acuosa resultante y calcinando el producto. Los ingredientes
20 que entran en la preparación de los catalizadores pueden ser
los óxidos, haluros, nitratos u otras sales del compuesto
particular añadido. Si se emplea un soporte, el material que
constituye el soporte habitualmente se incorpora al cataliza-
dor junto con los otros ingredientes. Después de que se han
25 combinado los ingredientes del catalizador para formar una
suspensión acuosa, esta última se evapora a sequedad y el só-
lido seco obtenido se calienta en presencia de aire a tempe-
raturas comprendidas entre 200 y 600°C aproximadamente. Esta
calcinación puede tener lugar fuera del reactor catalítico o
30 bien puede utilizarse una activación in situ.



1

Aunque existen varias preparaciones que pueden ser utilizadas para formar los catalizadores deseados de esta invención, se prefieren los catalizadores que contienen molibdeno en un estado parcialmente reducido por debajo del molibdeno hexavalente. La preparación de catalizadores de la invención que contienen molibdeno reducido se encuentra en las realizaciones específicas.

5

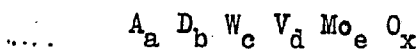
10

La amplia composición del catalizador se ha descrito anteriormente. Con respecto a la composición, hay ciertas realizaciones preferidas. Son preferidos los catalizadores donde más de alrededor del 50 % de los átomos, con exclusión del oxígeno y de cualquier material de soporte, son de molibdeno. Asimismo, en relación con la descripción amplia, se prefieren los catalizadores que no contienen ningún componente opcional o contienen los componentes opcionales Fe, Ni, Co, Zn, Sn, Mn, Mg, Cu o una mezcla de los mismos.

15

20

En forma de fórmula empírica específica, los catalizadores de la invención quedan descritos por la siguiente fórmula:



25

donde A es Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn, Bi, Ti, Zr, Sn, P, Fe un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, lantano, un elemento de la serie de los lantánidos o mezclas de los mismos y D es uranio, torio o una mezcla de ambos;
y donde a es 0 a 5 aproximadamente;

b, c y d son alrededor de 0,1 a 10;

e es un número comprendido entre 6 y 16 aproximadamente

y

30

x es el número de oxígenos requeridos para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos



FEB. 1975

1 presentes.

5 Refiriéndonos a la fórmula, los catalizadores preferidos son aquellos donde A es Fe, Ni, Co, Zn, Sn, Mn, Mg, Cu o mezclas de los mismos y donde a es mayor de 0. Los elementos opcionales individuales representados por A que se prefieren son el cobre y el cobalto.

10 Además de los ingredientes catalíticos activos, los catalizadores de la invención pueden contener un material de soporte. Los materiales de soporte adecuados son sílice, alúmina, circonia, titania, carburo de silicio, fosfato de boro y similares. Un material de soporte preferido es la sílice.

15 Como ya se ha dicho, los catalizadores de la invención son útiles en varias reacciones de oxidación diferentes. Entre estas reacciones se prefiere la producción de ácidos insaturados a partir de los correspondientes aldehidos insaturados. En este procedimiento, el ácido acrílico o el ácido metacrílico se produce por reacción de acroleína o metacroleína con oxígeno molecular, en presencia de vapor de agua, a una temperatura de unos 200 a unos 500°C. De especial interés es 20 la preparación de ácido acrílico a partir de acroleína debido a los resultados extraordinariamente interesantes obtenidos.

25 La oxidación de aldehidos insaturados para obtener el correspondiente ácido es muy conocida en la técnica. Fundamentalmente, la invención, en su aspecto relativo al procedimiento, reside en el uso del nuevo catalizador dentro de los parámetros del procedimiento conocido.

30 El procedimiento conocido implica el contacto del aldehido insaturado con oxígeno molecular, en presencia de vapor de agua, a una temperatura de unos 200 a unos 500°C. La relación entre las sustancias reaccionantes puede variar entre am-



1

plios límites, empleándose normalmente unas relaciones mo-
res de oxígeno molecular a aldehído de 0,5 a 5 moles aproxima-
damente. La forma más conveniente de utilizar el oxígeno mo-
lecular es como aire. La cantidad de vapor de agua puede va-
5 riar ampliamente desde la pequeña cantidad generada en la reac-
ción hasta 20 o más moles de vapor de agua por mol de aldehído.
En la práctica preferida de la invención, se añaden alre-
dedor de 1 a 10 moles de vapor de agua a la alimentación reac-
cionante.

5

10

La reacción puede llevarse a cabo en un reactor de lecho
fijo o de lecho fluído utilizando la presión atmosférica, su-
peratmosférica o subatmosférica. El tiempo de contacto aparen-
te puede variar considerablemente, empleándose normalmente
unos tiempos de contacto comprendidos entre una fracción de
15 segundo y 20 segundos o más.

15

Utilizando el catalizador de la invención, se obtienen
rendimientos muy interesantes de ácido insaturado a bajas tem-
peraturas, con producción de poco o nada de ácido acético.

20

Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 1-3

Catalizador de la invención comparado con los conocidos

Se prepara un catalizador de base de la invención y se
compara con un catalizador de la patente estadounidense
3.567.773. Los catalizadores se preparan como sigue:

25

Ejemplo Comparativo A

62 % de $W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$ y 38 % de SiO_2 . Este catalizador

se prepara de acuerdo con el Ejemplo 6 de la patente estado-
unidense 3.567.773.

30

EJEMPLOS 1-3

$U_2W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$. Se prepara una suspensión acuosa en 500



1 cc de agua destilada. La suspensión contiene 72,0 g de MoO_3 ,
 11,36 de V_2O_5 y 9,19 g de wolframio metálico en polvo. La sus-
 pensión se calienta a reflujo durante 2 horas, durante las
 cuales el color de la misma cambia a negro azulado.

5 Independientemente se disuelven en agua 35,3 g de
 $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se añaden a la suspensión. La mezcla re-
 sultante se calienta a reflujo durante una hora y después se
 evapora hasta formar un material pastoso. Esta pasta se seca
 en una estufa durante la noche, a 110°C . El catalizador se
 muele y se tamiza para obtener una fracción de 10 a 30 mallas.

10 Los catalizadores así preparados se colocan en un reac-
 tor construido con un tubo de acero inoxidable de 1,0 cm de
 diámetro interno, con una zona de reacción de 20 cc. El cata-
 lizador de la invención se activa durante 2 horas bajo una
 corriente de aire a 400°C . El reactor se alimenta con una
 mezcla de acroleína/aire/vapor de agua en una relación molar
 de 1/10/6. La temperatura del bloque de calefacción circun-
 dante y el tiempo de contacto aparente se encuentran en la
 15 Tabla I. También se dan en la Tabla I los resultados utilizan-
 do las siguientes definiciones:

Rendimiento en una sola pasada = $\frac{\text{moles de producto recuperado} \times 100}{\text{moles de acroleína alimentada}}$

Conversión = $\frac{\text{moles de acroleína que han reaccionado} \times 100}{\text{moles de acroleína alimentada}}$

Selectividad = $\frac{\text{moles de ácido acrílico recuperados} \times 100}{\text{moles de acroleína que han reaccionado}}$

25

30

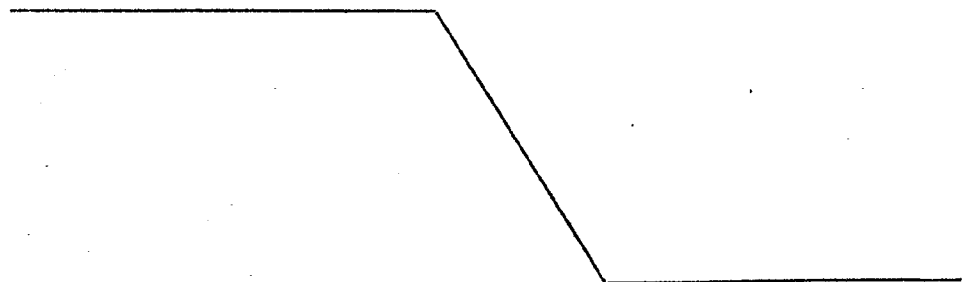




TABLA I

Comparación del CeWMo con WVMo en la preparación de ácido acrílico

Ejemplo	Catalizador	Tempera- tura, °C	T.C., seg.	Rendimiento en una so- la pasada, %		Conversión, %	Selectividad, %
				Acido acrí- lico	Acido acé- tico		
1	U ₂ W _{1,2} V ₃ Mo ₁₂ O _x	271	2,0	82,5	0,3	100	82,5
2	"	246	2,2	92,7	0	100	92,7
3	"	232	2,3	65,5	0	70,6	92,7
Comp. A	W _{1,2} V ₃ Mo ₁₂ O _x	274	1,8	80,4	6,3	99,6	80,7

POOR
QUALITY

1

5

10

15

20

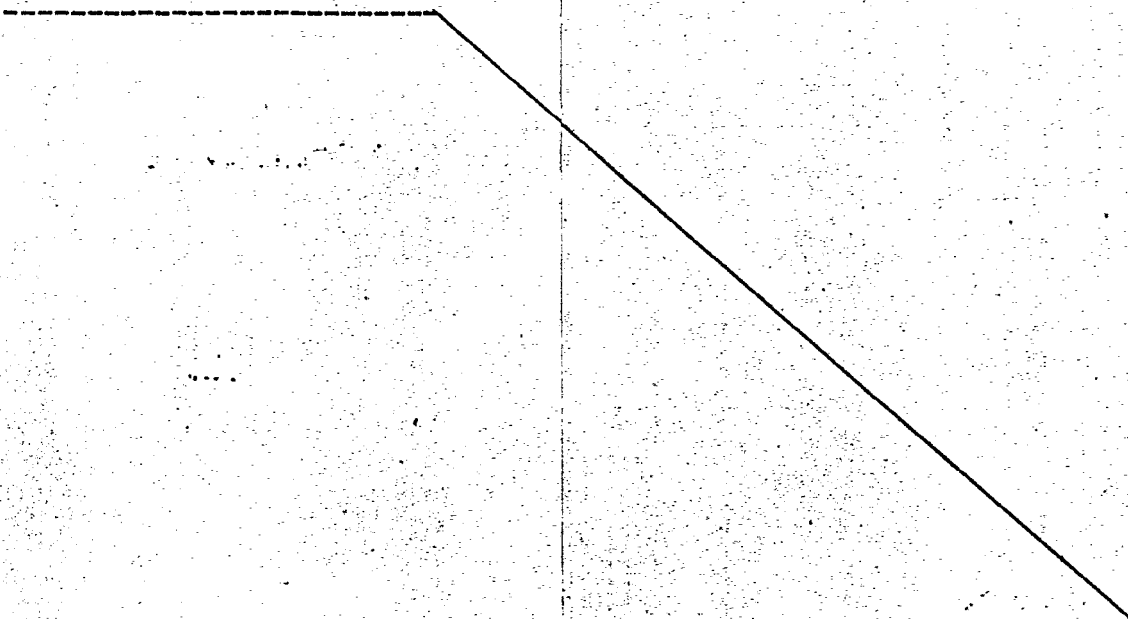
25

30

TABLA I

Comparación del CeWVMo con WVMo en la preparaci

<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Tempera- tura, °C</u>	<u>T.C., seg.</u>	<u>Rendimiento la pasad Acido acrí- lico</u>
1	$U_2W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	271	2,0	82,5
2	"	246	2,2	92,7
3	"	232	2,3	65,5
Comp. A	$W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	274	1,8	80,4



1

5

10

15

20

25

30

**POOR
QUALITY**



TABLA I

Uso del GeWVMO con WVMO en la preparación de ácido acrílico

<u>Tempera- tura, °C</u>	<u>T.C., seg.</u>	<u>Rendimiento en una so- la pasada, %</u>		<u>Conversión, %</u>	<u>Selectividad, %</u>
		<u>Acido acrí- lico</u>	<u>Acido acé- tico</u>		
271	2,0	82,5	0,3	100	82,5
246	2,2	92,7	0	100	92,7
232	2,3	65,5	0	70,6	92,7
274	1,8	80,4	6,3	99,6	80,7

1

De la misma forma indicada en los ejemplos anteriores, se emplean otros catalizadores de la invención que contienen torio en lugar de uranio o que contienen diferentes cantidades de uranio o torio y diferentes elementos opcionales, como Fe, Mn, Ni, Mg y similares, para producir ácido -

5

acrílico. Además, se utilizan catalizadores promovidos que contienen diversas cantidades de wolframio, vanadio y molibdeno.

10

También utilizando los catalizadores de la invención, se preparan por reacciones de oxidación conocidas anhídrido maleico, ácido metacrílico o acrilatos.

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

15

REIVINDICACIONES

20

1. Un procedimiento para la preparación de una composición catalítica constituida por óxidos o complejos de óxidos, caracterizado porque la composición contiene cantidades catalíticamente significativas de uranio, torio o mezclas de ambos, más wolframio, vanadio y molibdeno más opcionalmente uno o más de los elementos Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn, Bi, Ti, Zr, Sn, P, Fe un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, lantano o un elemento de la serie de los lantánidos, y se obtiene mezclando los ingredientes del catalizador en las proporciones adecuadas en una mezcla acuosa, el

25

producto se seca y se calcina para retirar agua y formar los óxidos o complejos de óxidos de los elementos presentes.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque más de alrededor del 50% de los átomos en la composición, con exclusión del oxígeno y cualquier material de soporte, son de molibdeno.

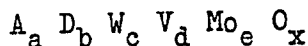
129
30

1 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones
1 o 2, caracterizado porque la composición no contiene nin-
gún componente opcional.

5 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, -
caracterizado porque la composición contiene Fe, Ni, Co, Zn,
Sn, Mn, Mg, Cu o una mezcla de los mismos.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, -
caracterizado porque el producto obtenido tiene la fórmula
empírica:

10



donde A es Co, Ni, Zn, Cu, Mg, Mn, Bi, Ti, Zr, Sn, P, Fe un
metal alcalino, un metal alcalino-térreo, lantano,
un elemento de la serie de los lantánidos o una mez-
cla de los mismos; y

15

D es uranio, torio o una mezcla de ambos;

y donde a es 0 a 5 aproximadamente;

b, c y d son alrededor de 0,1 a 10;

e es un número de 6 a 16 aproximadamente y

20

x es el número de oxígenos necesarios para satisfa-
cer los requisitos de valencia de los otros ele-
mentos presentes.

25

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, carac-
terizado porque A es Fe, Ni, Co, Zn, Sn, Mn, Mg, Cu o una -
mezcla de los mismos y a es mayor de 0.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, carac-
terizado porque A es cobre.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 6, carac-
terizado porque A es cobalto.

1

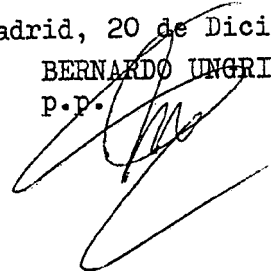
9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION CATALITICA.

5

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

Madrid, 20 de Diciembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30

