

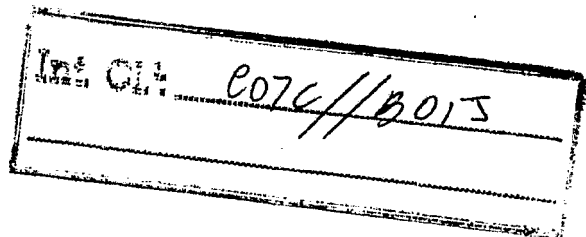
438560



P.- 60.642 JUL. 1975

File 4785

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio 44115,
Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR ACIDO ACRI
LICO O ACIDO METACRILICO"



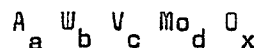
1975

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

5 Los materiales catalíticos activos de la presente invención son conocidos, y las preparaciones son conocidas. Por ejemplo, el catalizador de base de la invención, que emplea wolframio, vanadio y molibdeno, se muestra en la patente de los EE.UU. 3.567.773. Otros catalizadores de la invención son conocidos en la técnica, y la presente invención no modifica esos catalizadores activos. Se ha mostrado que esos catalizadores de la técnica son especialmente eficaces para la producción de ácido acrílico y ácido metacrílico a partir del aldehído correspondiente. El objetivo de la presente invención es hacer a esos catalizadores aún más eficaces para la producción de ácidos insaturados.

RESUMEN DE LA INVENCION

20 En el procedimiento para preparar ácido acrílico o ácido metacrílico por oxidación de acroleína o metacroleína en presencia de un catalizador activo de fórmula



25 donde A es Fe, Mn, Cu, Sn, Sb, Cr, Ce, U, Co, Ni, Zn, Mg o una mezcla de ellos; y



donde a es 0-12;

b es aproximadamente 0,1 a aproximadamente 16;

c es aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12;

5 d es aproximadamente 8 a aproximadamente 16; y

x es el número de oxígenos requerido para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.

10 A una temperatura elevada de aproximadamente 200 a aproximadamente 500°C, se ha descubierto el perfeccionamiento que comprende

15 usar un catalizador revestido consistente esencialmente en un material soporte inerte que tiene un diámetro de al menos 20 micras y una superficie exterior y un revestimiento continuo de dicho catalizador activo sobre dicho soporte inerte, fuertemente adherido a la superficie exterior de dicho soporte.

20 Por uso de esos catalizadores revestidos en la reacción para producir ácidos insaturados, se produce un desprendimiento de calor muy bajo, lo que permite un mejor control de la reacción. Se observan altos rendimientos por paso único, y se obtiene la eliminación de subproductos indeseables.

25 El aspecto central de la presente invención es el catalizador revestido especial que se emplea. El

24 JUL 1974

5 catalizador revestido especial consiste en un material soporte inerte que tiene una superficie exterior y un revestimiento del material catalítico activo sobre esa superficie exterior. Estos catalizadores se pueden preparar por un cierto número de métodos diferentes.

10 El material soporte del catalizador forma el núcleo interior del catalizador. Este es un soporte esencialmente inerte, y puede tener sustancialmente cualquier tamaño de partícula, aunque se prefiere un diámetro mayor que 20 micras. Se prefieren especialmente en la presente invención, para uso en un reactor comercial, aquellos soportes que son esféricos y tienen un diámetro de aproximadamente 3,2 mm a aproximadamente 12,7 mm. Estos materiales soportes inertes se pueden elegir de una amplia variedad de materiales de los que se sabe que son sustancialmente inertes en la reacción de oxidación. Con la expresión "sustancialmente inertes" se quiere decir aquellos materiales que proporcionan una conversión por paso menor que aproximadamente 20%, en la producción de ácido acrílico a partir de acroleína, bajo las condiciones de reacción. Los materiales adecuados para esos soportes son normalmente óxidos, prefiriéndose la sílice, alúmina, alúmina-sílice, carburo de silicio, óxido de titanio y óxido de zirconio.

25 El segundo componente del catalizador reves-



5 tido es el material catalítico activo que se aplica como revestimiento sobre el soporte inerte. Estos materiales catalíticos activos pueden ser cualquiera de los materiales que cumplan con la fórmula antes descrita. Como se ha discutido antes en los fundamentos de la invención, esos materiales catalíticamente activos son bien conocidos, pero su uso en catalizadores revestidos no es conocido. Los materiales catalíticos activos preferidos son aquellos descritos por la fórmula anterior que
10 contienen wolframio, vanadio y molibdeno solamente, es decir, donde A es cero. También se prefieren aquellos catalizadores en los que a es mayor que cero y A es Ce, Cu, U, Co, Sn, Sb, Cr o una mezcla de ellos. Son catalizadores específicos de especial interés aquellos que
15 contienen estaño o cobre solos o en combinación con otros materiales tales como antimonio o cromo.

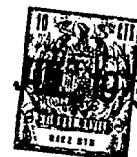
Los catalizadores revestidos se preparan a partir de esos materiales catalíticos activos y un material soporte. El método más conveniente para conseguir esto
20 es humedecer parcialmente el material soporte con agua, y revolver el material de soporte, parcialmente humedecido, en un polvo del catalizador activo. Esto se consigue adecuadamente poniendo el material de soporte parcialmente humedecido en un tambor o recipiente rotatorios, y
25 añadiendo catalizador en polvo al material en rotación.



Se obtiene un catalizador uniformemente revestido.

El procedimiento para oxidar acroleína o ácido acrílico, o la oxidación de metacroleína a ácido metacrílico, son bien conocidos en la técnica. En términos generales, esas reacciones se efectúan poniendo en contacto una mezcla del aldehído insaturado y oxígeno molecular con el catalizador, a una temperatura elevada de aproximadamente 200 a aproximadamente 500°C. Esas reacciones se pueden efectuar a presión atmosférica, su peratmosférica o subatmosférica, usando tiempos de contacto de menos que un segundo a unos pocos segundos o más. La reacción se efectúa de la forma más adecuada en un reactor de lecho fijo, aunque la reacción se puede efectuar también en un reactor de lecho fluido, con tal de que el material de soporte sea lo suficientemente pequeño, en términos del tamaño de partícula.

Las tres ventajas básicas de la presente invención son 1) que el calor desprendido en la reacción es sustancialmente más bajo, o en otras palabras que la diferencia entre la temperatura del baño y la temperatura de reacción es mucho más pequeña que cuando se usa el material catalítico puro solo, o incluso que cuando el material catalítico se mezcla con un material de soporte; 2) se ha hallado que la conversión por paso obtenida usando el catalizador revestido es tan buena como



o mejor que con los catalizadores sin revestir; 3) se ha hallado que los catalizadores revestidos eliminan esencialmente en algunos casos la formación del indeseable subproducto ácido acético. Con esas ventajas, el catalizador de la invención usado en la producción de ácidos insaturados proporciona un avance muy sustancial en esta tecnología comercial.

REALIZACIONES ESPECIFICAS

Ejemplos comparativos A-B y Ejemplos 1-2 - Comparación entre catalizadores revestidos y catalizadores no revestidos.

Un catalizador de base de la invención, que contiene $W_{1,2} V_3 Mo_{12} O_x$ fue preparado a partir de 72,0 g de MoO_3 , 11,3 g de V_2O_5 y 9,19 g de polvo de wolframio metal, por reflujo en agua. La suspensión resultante se evaporó y secó a aproximadamente 115°C durante tres días. Se obtuvo un polvo seco. Este polvo se aplicó como revestimiento sobre Alundum SA 5223 de 2000 a 595 micras, tomando 25 g de Alundum, humedeciendo el Alundum con 1,03 cc de agua y añadiendo 6,25 g del catalizador activo preparado antes, en cinco porciones iguales. Durante y después de cada adición, el Alundum se revolvió en un recipiente de vidrio. Se obtuvieron catalizadores revestidos uniformes y duros, que consistían en el so-



porte Alundum con un revestimiento continuo, fuertemente adherido, del catalizador activo.

Los experimentos de oxidación se efectuaron en un reactor tubular de 20 cc construido con un tubo de acero inoxidable de 1 cm de diámetro interior. Se introdujeron acroleína/aire/vapor de agua como reaccionantes, en proporción de 1/10/6. Los resultados se muestran en la Tabla I, y se indican como sigue:

10 % de rendimiento por paso único =
$$\frac{\text{moles de producto producido} \times 100}{\text{moles de acroleína introducidos}}$$

 % de conversión =
$$\frac{\text{moles de acroleína hechos reaccionar} \times 100}{\text{moles de acroleína introducidos}}$$

15 % de selectividad =
$$\frac{\text{moles de ácido acrílico producidos} \times 100}{\text{moles de acroleína hechos reaccionar}}$$

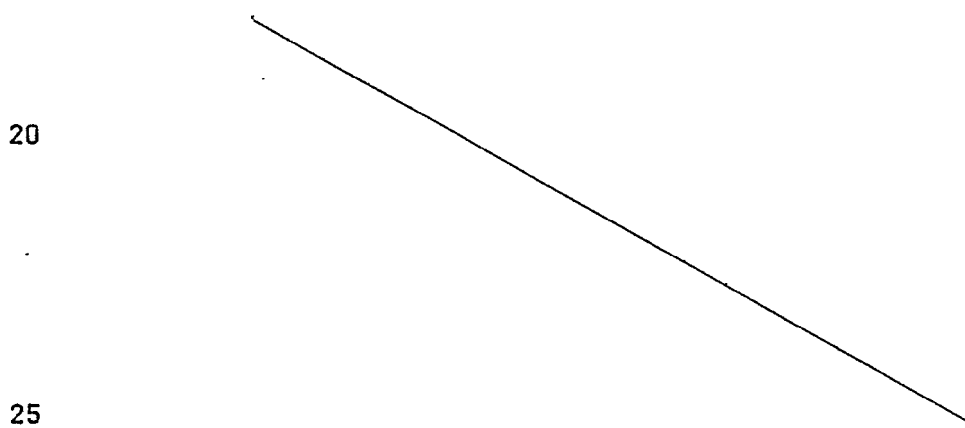
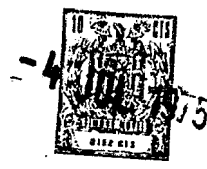
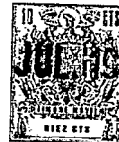


Tabla I

Efecto del revestimiento sobre el comportamiento del catalizador de $W_{1,2}V_{3}Mo_{12}O_x$

<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Temperaturas, °C</u>		<u>Tiempo de contacto, seg</u>	<u>Resultados, %</u>				
		<u>Baño</u>	<u>Exotérmica ΔT</u>		<u>Rendimiento por paso único</u>	<u>Acido acrílico</u>	<u>Acido acético</u>	<u>Conversión Selectividad</u>	
Comp. A	Sin revestir	232	256	23	2,2	90,2	trazas	100	90,2
Comp. B	Sin revestir	260	294	34	2,1	84,1	2,3	100	84,1
1	Revestido	260	269	9	2,1	87,7	0	93,6	93,7
2	Revestido	274	282	8	2,0	92,7	0	99,6	93,1





5 Por los datos anteriores se ve que los catalizadores de la invención son superiores, ya que presentan menor desprendimiento de calor, producen unos rendimientos por paso único mayores de ácido acrílico, y nada del subproducto ácido acético.

Ejemplos comparativos C y D y Ejemplos 3-7 - Efecto de diversos niveles de catalizador activo.

10 De la misma manera que se ha mostrado antes, un catalizador activo de $Cu_2Sn_{0,5}W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$ fue preparado y aplicado como revestimiento sobre Alundum a diferentes niveles. Los resultados de esos experimentos se muestran en la Tabla II. La producción de ácido acrílico a partir de acroleína se efectuó como antes.

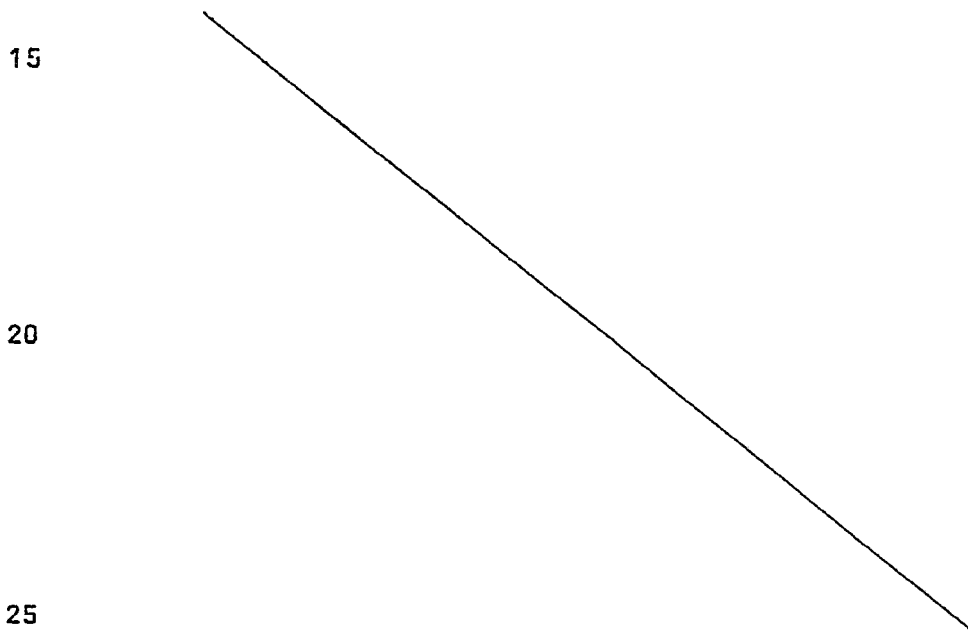


Tabla II

Efecto de diversos niveles de material catalítico activo en la reacción de acroleína para obtener ácido acrílico

<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Temperaturas, °C</u>		<u>Tiempo de contacto, seg</u>	<u>Resultados, %</u>				
		<u>Baño</u>	<u>Exotérmica ΔT</u>		<u>Rendimiento por paso único</u>	<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>		
Comp. C	Sin revestir	218	227	8	2,4	94,8	0	95,8	98,9
Comp. D	Sin revestir	232	261	29	2,2	96,5	0,5	100	96,5
3	Revestido 20% activo	246	251	6	2,2	92,8	0	94,5	98,2
4	Revestido 20% activo	260	268	8	2,1	98,2	0	100	98,2
5	Revestido 30% activo	232	239	7	2,3	91,4	0	93,0	98,3
6	Revestido 30% activo	246	254	8	2,2	98,2	0	100	98,2
7	Revestido 40% activo	232	242	10	2,2	97,7	0	100	97,7

4

JUL 1975





Ejemplos comparativos E y F y Ejemplos 8-10 - catalizadores que contienen cerio

De la misma manera antes descrita, se prepararon catalizadores de cerio de fórmula $Ce_{3,1,2}W_{3,3}V_{12}Mo_0x$, y se ensayaron en la producción de ácido acrílico. Los resultados se muestran en la Tabla III.

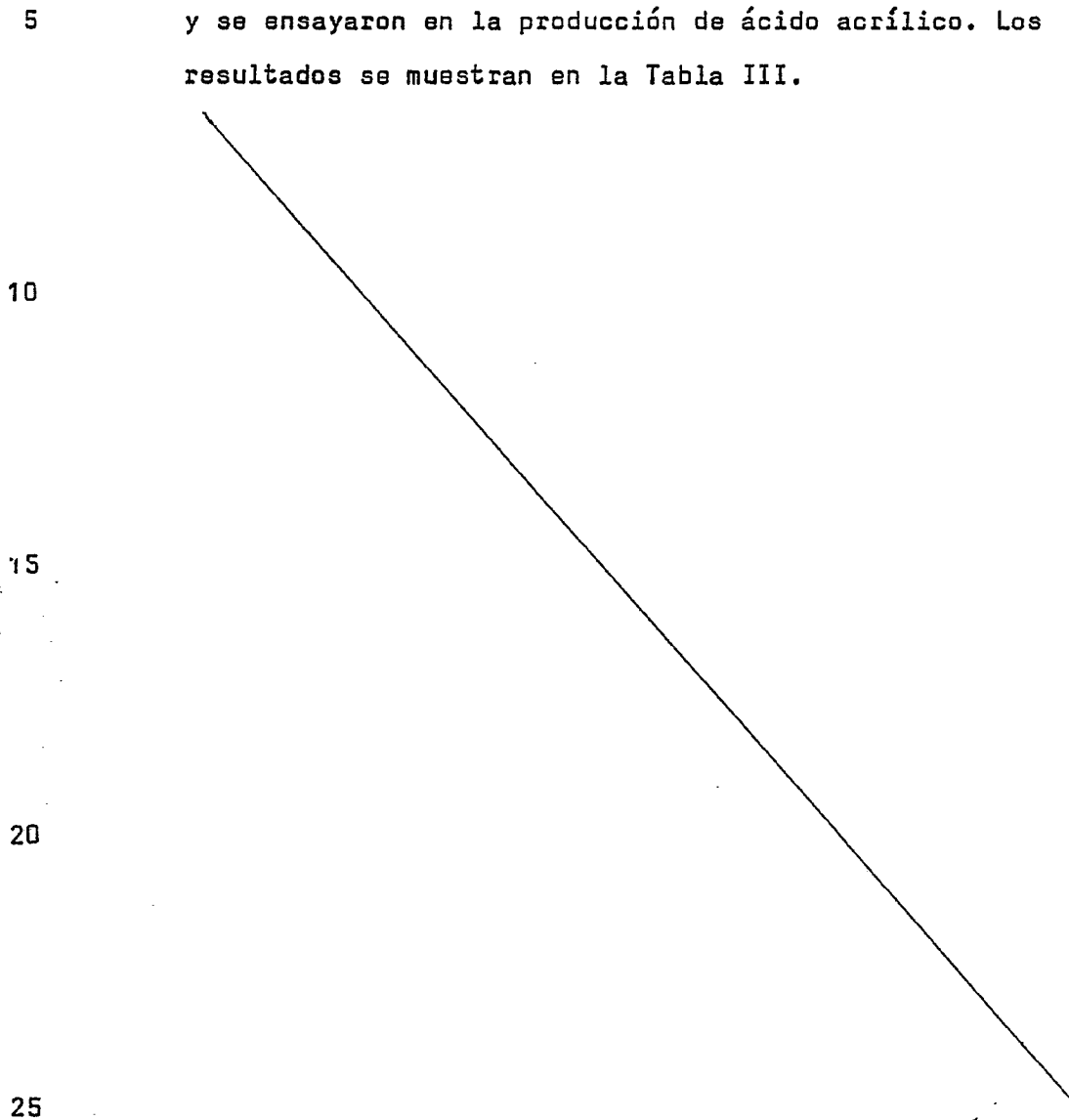


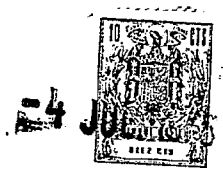
Tabla III

Efecto del revestimiento en catalizadores que contienen cerio

<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Temperaturas, °C</u>		<u>Tiempo de contacto, seg</u>	<u>Rendimiento por paso único*</u>	<u>Resultados, %</u>		
		<u>Baño</u>	<u>Exotermica ΔT</u>			<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>	
Comp. B	Sin revestir	288	301	13	2,0	96,1	100	96,1
8	Revestido 30% activo	288	294	7	2,0	73,7	75,7	97,3
9	Revestido 30% activo	316	321	6	1,9	87,7	91,0	96,3
10	Revestido 30% activo	329	335	6	1,9	96,0	100	96,0

*No se formó ácido acético en ninguno de los experimentos.





5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 17 de Junio de 1974, bajo el Nº 479.724, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

10

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:

15

1ª.- Procedimiento mejorado para preparar ácido acrílico o ácido metacrílico por oxidación de acroleína o de metacroleína en presencia de un catalizador activo de fórmula $A_a W_b V_c Mo_d O_x$, donde A es Fe, Mn, Cu, Sn, Sb, Cr, Ce, U, Co, Ni, Zn, Mg o mezclas de ellos, y donde a es 0-12, b es aproximadamente 0,1 a aproximadamente 16, c es aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12, d es aproximadamente 8 a aproximadamente 16, y x es el número de oxígenos requeridos para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes; a

20

25

28-6-75



una temperatura elevada de aproximadamente 200 a aproximadamente 500°C; caracterizado porque comprende usar un catalizador revestido consistente esencialmente en un material soporte inerte que tiene un diámetro de al menos 20 micras y una superficie exterior y un revestimiento continuo de dicho catalizador activo sobre dicho soporte inerte, fuertemente adherido a la superficie exterior de dicho soporte.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el catalizador activo es aproximadamente 10 a aproximadamente 100 por ciento en peso del soporte inerte.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el soporte inerte se elige del grupo que consta de sílice, alúmina, alúmina-sílice, carburo de silicio, óxido de titanio y óxido de zirconio.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la a de la fórmula del catalizador activo es cero.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la a de la fórmula del catalizador activo es mayor que cero, y A es Ce, Cu, U, Co, Sn, Sb, Cr, o una mezcla de ellos.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, donde A es Sn, Cu o una mezcla de ellos.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, donde A es Cu.



8ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª,
donde A es Sb y Cu.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª,
donde A es Cr y Cu.

5 10ª.- Procedimiento mejorado para preparar áci
do acrílico o ácido metacrílico.

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

10 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escri
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 JUL. 1975

P.A.

Oscar de Elc'uru
Por Poder

15

20

25

28-6-75

- 16 -

GAM/