

A. 42499

Case B.2058

Int Cl.⁴ C07C 57/05, B01J 23/16

Int. Cl.²: ~~C07C; B01J~~

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACROLEINA ACIDO ACRILICO O METACROLEINA Y ACIDO METACRILICO", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

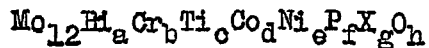
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de aldehidos y ácidos carboxílicos insaturados mediante oxidación catalítica en fase de vapor con oxígeno molecular o con un gas conteniendo oxígeno, de olefinas de bajo peso molecular, conteniendo más de dos átomos de carbono.

El invento es particularmente apropiado para la producción de acroleina y ácido acrílico a partir de propileno.

10. El procedimiento según este invento se caracteriza porque la olefina se oxida en presencia de un catalizador correspondiente a la fórmula empírica:



en la que

5. X es un metal alcalino,
a. varía entre 0,2 y 6;
b. varía entre 0,1 y 6;
c. varía entre 0,1 y 4;
d. varía entre 1 y 10 y
e. varía entre 0 y 10, con la condición de que la suma d+e esté comprendida entre 2 y 15;
10. f. varía entre 0 y 2;
g. varía entre 0 y 0,5 y
h. es un número que satisface todas las exigencias de valencia de los otros elementos.

15. Se conoce ya la obtención de acroleína y ácido acrílico mediante una oxidación catalítica de propileno sobre sólidos conteniendo: Mo, Bi y algunos de los otros componentes antes indicados. Sin embargo, hasta ahora solo se obtienen resultados industrialmente importantes cuando en el sólido se encuentra presente Fe en calidad de elemento básico.

20. Así pues, el objeto de este invento es el de proporcionar un catalizador que se caracteriza por una excelente actividad y una elevada selectividad en los productos útiles (acroleína y ácido acrílico), los cuales no contienen Fe.

25. El catalizador puede utilizarse sin vehículo o con un vehículo apropiado como, por ejemplo: sílice, alúmina, sílice-alúmina, carburo de silicio, piedra pómez, etc.

Para la preparación del catalizador pueden utilizarse diversos procedimientos conocidos en el arte anterior.

5. Mas concretamente, se mezclan entre sí, en un medio acuoso, los compuestos solubles de los elementos que constituyen el catalizador; luego se evapora la suspensión acuosa resultante después de una eventual adición del vehículo. En sólido, comoquiera que se obtenga de la combinación de los diversos componentes, se somete a calcinación en una corriente de aire a una temperatura comprendida entre 400° y 650° C, durante un tiempo no inferior a dos horas.

10. El procedimiento objeto de este invento puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor apropiado para la oxidación en fase gaseosa; para esta finalidad puede utilizarse tanto reactores de lecho fijo como de lecho fluido.

15. La temperatura de la reacción preferida está comprendida entre 300° y 450° C. La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o a una presión superior a la presión atmosférica, por ejemplo de hasta 10 atmósferas (absolutas).

20. El tiempo de contacto, definido como una relación entre el volumen aparente del catalizador y el volumen del gas alimentado, bajo las condiciones de la reacción, en cierta unidad de tiempo, está comprendido de preferencia, entre 0,5 y 6 segundos.

25. La concentración de olefinas está comprendida, de preferencia, entre 2,5 y 8,5% en volumen con respecto a la mezcla de alimentación. La relación molar

entre el oxígeno y la olefina está comprendida, de preferencia, entre 0,5 y 5. El oxígeno necesario para el proceso de oxidación puede alimentarse en estado puro; sin embargo, cuando no existen motivos particulares de concentración el aire es el agente oxidante preferido.

La oxidación se lleva a cabo, de preferencia, en presencia de uno o más diluyentes tales como nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, etc. Entre los posibles diluyentes el vapor de agua es particularmente apropiado. La concentración del vapor de agua está comprendida, de preferencia, entre 20% y 50% con respecto a la mezcla de alimentación.

Los ejemplos que siguen se ofrecen con el fin de ilustrar con mayor claridad la idea inventiva de este invento y no deben, en modo alguno, considerarse como limitativos del alcance efectivo del propio invento. Los términos aquí utilizados: "conversión" y "selectividad" expresan, respectivamente:

20. - Conversión de olefina % =

$$\frac{\text{moles de olefina alimentada} - \text{moles de olefina sin reaccionar}}{\text{moles de olefina alimentada}} \times 100$$

- Selectividad a producto =

$$\frac{\text{gramos átomos de carbono en el producto}}{\text{gramos átomos de carbono en la olefina reaccionada}} \times 100$$

25. EJEMPLO 1

El catalizador de composición

Mo₁₂ Bi₁ Cr₃ CO_{4,5} Ni_{2,5} Ti₁ P_{0,5} K_{0,07} se preparó como sigue:

5. A una temperatura de 70°C se preparó una solución conteniendo en 60 cc de agua destilada: 19,7 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35,6 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 32,7 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0,19 g de KNO_3 . Todavía a 70°C se adicionó a esta solución 27,8 g de una solución al 15% en peso de TiCl_3 y, a continuación, se obtuvo una solución disolviendo a 70°C 13,2 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 15 cc de agua destilada y 12,8 g de HNO_3 a una concentración del 65%.
10. A la solución así obtenida se le adicionó luego, todavía a 70°C, otra solución conteniendo: 57,5 g de $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 1,6 g de H_3PO_4 al 85% en 60 cc de agua destilada y 5,3 cc de H_2O_2 al 36% en peso.
15. A continuación el conjunto de la mezcla se llevo a ebullición y luego se evaporó hasta sequedad. El residuo, después de secado en una estufa a 130°C se calcinó a 300°C durante 6 horas y a continuación a 470°C durante 12 horas, en una corriente de
20. aire.
- Luego se molturó el residuo y se recogió la fracción comprendida entre 60 y 80 mallas (serie Tilor).
- Luego se dispusieron 7 cc del catalizador, en forma de un lecho fijo, en un reactor de acero tubular
25. de 10 mm de diámetro, térmicamente estabilizado en un baño de sales fundidas. Luego se hizo pasar a través del catalizador una mezcla gaseosa constituida por 6% en volumen de propileno, 54% de aire y 40% de vapor.

En la Tabla 1 se han registrado las condi-

ciones de la reacción y los resultados obtenidos en cada caso.

Tabla 1

| 5. | Temp. °C | Tiempo de con- tacto seg. | Conver- sión de pro- pileno % | Selectividad % | | |
|-----|-------------|------------------------------------|---|----------------|-------------------|-------------------|
| | | | | Acrolei- na | Acido acrílico | Select. global |
| | 400 | 1 | 78,1 | 81,5 | 12,4 | 93,9 |
| | 380 | 2 | 90,4 | 73,5 | 17,9 | 91,4 |
| 10. | 400 | 3 | 95,4 | 63,8 | 26,6 | 90,4 |

EJEMPLOS 2 - 7

15. Se prepararon catalizadores de las composiciones indicadas en la Tabla 2, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 y calcinándolos luego a la temperatura indicada para cada caso en la tabla. El propileno se oxidó en presencia de estos catalizadores como se indica en el ejemplo 1 a las temperaturas y tiempos de contacto indicados en la Tabla 2

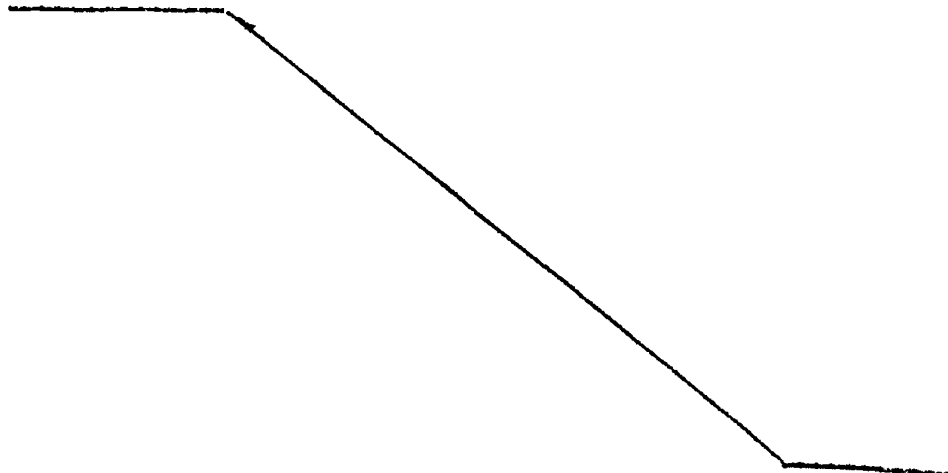


TABLA 2

| N ^o Ej. | Composición del catalizador | Temperatura de activación °C | Temperatura de la reacción °C | Tiempo de contacto seg. | Conversión de propileno % | Selectividad % | | |
|--------------------|--|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------|------------------|----------------|
| | | | | | | Acroleína % | Ácido acrílico % | Select. global |
| 2 | $Mo_{12}Bi_1Cr_1Co_{4,5}Ni_{2,5}Ti_1P_{0,5}K_{0,07}$ | 470 | 400 | 2 | 92,6 | 64 | 26,2 | 90,2 |
| 3 | $Mo_{12}Bi_{0,5}Cr_2Co_{5,3}Ni_{2,7}Ti_{0,5}$ | 500 | 380 | 1 | 82 | 66,6 | 14,2 | 80,8 |
| 4 | $Mo_{12}Bi_1Cr_1Co_{4,5}Ni_5Ti_1$ | 500 | 380 | 1 | 85,2 | 62,4 | 16 | 78,4 |
| 5 | $Mo_{12}Bi_2Cr_1Co_{4,5}Ni_{2,5}Ti_1$ | 550 | 400 | 2 | 88,9 | 61 | 28,1 | 89,1 |
| 6 | $Mo_{12}Bi_2Cr_1Co_{4,5}Ni_{2,5}Ti_1$ | 550 | 420 | 1 | 81,9 | 59,2 | 25,3 | 84,5 |
| 7 | $Mo_{12}Bi_1Cr_1Co_7Ti_1$ | 550 | 400 | 1 | 74 | 63,8 | 17,1 | 80,9 |

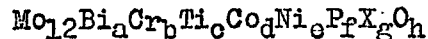
= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana n^o 29323 A/74 del 12 de Noviembre de 1974.

5. 1. Procedimiento para la preparación de acroleína y ácido acrílico o metacroleína y ácido metacrílico, que consiste en hacer reaccionar propileno o isobuteno en

fase de vapor con oxígeno molecular o gases conteniendo oxígeno, a una temperatura comprendida entre 300° y 450°C, en presencia de un catalizador sólido, con un tiempo de contacto comprendido entre 0,5 y 6 segundos, caracterizado por conducirse la reacción de oxidación en fase gaseosa y en presencia de un catalizador constituido por: molibdeno, bismuto, cromo, titanio, cobalto y eventualmente níquel, fósforo, metales alcalinos y, además, por oxígeno químicamente combinado con los elementos antes indicados, y porque la relación atómica entre los elementos viene representada por la fórmula empírica:



en donde: X es Na, Rb, Cs, K, Li,

15. a tiene un valor comprendido entre 0,2 y 6
b tiene un valor comprendido entre 0,1 y 6
c tiene un valor comprendido entre 0,1 y 4
d tiene un valor comprendido entre 1 y 10
e tiene un valor comprendido entre 0 y 10
20. d + e tiene un valor comprendido entre 2 y 15
f tiene un valor comprendido entre 0 y 2
g tiene un valor comprendido entre 0 y 0,5
h es un número que satisface las exigencias de valencia de los otros elementos.

25. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se utiliza sobre un vehículo.

3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de diluyentes gaseosos inertes o de vapor de agua.

5.

4. Procedimiento para la preparación de acroleína y ácido acrílico o metacroleína y ácido metacrílico .

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 9 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de Noviembre de 1975

JAIME ISERN 1

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO