



ESPAÑA



446290

11	NUMERO	10	A1
19	ES	21	
22	FECHA DE REPRESENTACION		
			23-3-76

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.510

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
570.126	21-4-75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR ALDEHIDOS Y ACIDOS INSATURADOS".		
71 SOLICITANTE(S)		
THE STANDARD OIL COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América.		
72 INVENTOR (ES)	David Roger Bridgeman, Serge Roman Dolhyj y Ernest Carl Milberger	
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1 Existe un gran número de catalizadores que se sabe son efectivos en la oxidación de propileno o isobutileno. La presente invención no consiste en un catalizador
5 nuevo, sino en un método para adaptar los catalizadores conocidos a un procedimiento mejorado para preparar aldehidos y ácidos insaturados a partir de estas olefinas.

En una reacción de oxidación en lecho fijo, se encuentran problemas muy importantes de generación
10 de calor para caudales de alimentación altos, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Para hacer posible la disipación del calor generado, se han empleado caudales de producción bajos y tuberías de pequeño diámetro. La presente invención está orientada hacia la solución de este pro-
15 blema por una técnica más económicamente aceptable.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto ahora en el procedimiento para preparar aldehidos y ácidos insaturados por la reacción de una mezcla de propileno o isobutileno y oxígeno mo-
20 lecular en presencia de un catalizador de oxidación en un reactor de lecho fijo que contiene uno o más tubos, la mejora que comprende la utilización de dos catalizadores en los tubos de reactor de lecho fijo siendo el primer catalizador un catalizador que comprende un material de soporte esencial-
25 mente inerte con una superficie exterior y un revestimiento de material catalítico que se adhiere fuertemente a la superficie exterior del soporte, y siendo el segundo catalizador un catalizador constituido esencialmente por el material catalítico, y disponiendo los catalizadores en los tubos del
30 reactor de lecho fijo de tal manera que el primer cataliza-



1 dor se pone en contacto con las sustancias reaccionantes en
primer lugar y el segundo catalizador se pone en contacto
con las sustancias reaccionantes subsiguientemente al contac-
to con el primer catalizador. La presente invención hace
5 muy cómodo el control de la temperatura de la reacción exo
térmica, al propio tiempo que se mantienen altas conversio-
nes de las olefinas.

El objetivo básico de la invención es el
uso de dos catalizadores que tienen formas físicas diferen-
tes. El primer catalizador es un catalizador provisto de
10 revestimiento, y el segundo catalizador está constituido
esencialmente por el material catalítico.

El término "soporte inerte" significa un
material de soporte que cuando se pone en el reactor exclu-
sivamente y se somete a las condiciones de reacción de la
15 oxidación, da lugar a una conversión por paso menor de apro-
ximadamente 10% en el aldehído deseado. El término "mate-
rial catalítico" significa los ingredientes catalíticos ac-
tivos que contienen opcionalmente un material de soporte,
20 tal como sílice dispersada por toda la masa de los ingre-
dientes activos.

Como se ha indicado arriba, la presente
invención no consiste en nuevos ingredientes catalíticos
activos, sino que más bien es un método para adaptar cata-
25 lizadores conocidos en la técnica a un procedimiento adecua-
do de lecho fijo. Este procedimiento de la invención utili-
za un catalizador revestido como primer catalizador y un ca-
talizador constituido esencialmente por el material catalí-
tico como segundo catalizador.

30 El primer catalizador es un catalizador



1 revestido constituido por un soporte esencialmente inerte
que tiene un revestimiento exterior de material catalítico.
El soporte inerte puede ser cualquier material que no sea ac-
tivo en la reacción de oxidación. Ejemplos adecuados de ma-
5 teriales soporte esencialmente inertes incluyen: sílice, alú-
mina, Alundum, carburo de silicio, fosfato de boro, óxido
de zirconio, y similares. El soporte inerte tiene que ser
al menos parcialmente poroso.

El soporte esencialmente inerte puede es-
10 tar constituido por partículas de aproximadamente 0,1 cm o
mayores. Si bien no existe un límite superior teórico en
cuanto al tamaño, el soporte inerte tiene generalmente un
diámetro menor de 2 cm. El material catalítico puede apli-
carse como revestimiento sobre el soporte inerte humedecien-
15 do parcialmente el soporte con agua u otro líquido y ponien-
do en contacto el material de soporte parcialmente húmedo
con un polvo del material catalítico activo, preferiblemen-
te en un movimiento de rodadura. Utilizando esta técnica,
el material catalítico forma una capa fuertemente adherente
20 sobre el material de soporte. En la preparación preferida
del primer catalizador, se utilizan soportes esféricos para
obtener primeros catalizadores esféricos preferidos.

Las cantidades relativas del soporte iner-
te y del material catalítico pueden variar ampliamente. El
25 revestimiento de material catalítico puede ser relativamen-
te delgado o más bien grueso. En una práctica preferida de
la invención, el primer catalizador contiene de aproximada-
mente 5 a aproximadamente 60% en peso del material catalíti-
co.

30 El segundo catalizador está constituido



1 esencialmente por el material catalítico. Estos catalizado-
res, como se ha indicado, pueden contener un material sopor-
te dispersado por toda la masa del catalizador. Estos ca-
talizadores son normalmente los catalizadores que se han em-
5 pleado solos en reacciones de oxidación. Se conocen diver-
sas formas de este segundo catalizador, tales como pastillas,
esferas y nódulos.

El término "constituido esencialmente por"
en el contexto de esta invención, se refiere a la partícula
10 del catalizador. Así, por ejemplo, partículas de material
catalítico mezcladas físicamente con partículas de un dilu-
yente sólido cumplirían este criterio.

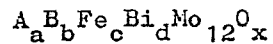
En una práctica preferida de la invención,
el material catalítico empleado en el primer catalizador y
15 el material catalítico empleado en el segundo catalizador
son esencialmente el mismo. De este modo se elimina la in-
terferencia posible de un ingrediente activo con otro.

Las cantidades relativas del primer cata-
lizador y el segundo catalizador pueden variar ampliamente.
20 Debe emplearse cantidad suficiente del primer catalizador
para controlar la temperatura de la reacción. Debe emplear-
se cantidad suficiente del segundo catalizador para garanti-
zar que la conversión de la olefina alcance un nivel desea-
blemente alto (aproximadamente 90%). En una práctica prefe-
25 rida de la invención, de aproximadamente 10 a aproximadamen-
te 80% en volumen del tubo del reactor contiene el primer
catalizador.

Como se ha indicado arriba, los ingredien-
tes catalíticos activos pueden seleccionarse de entre cua-
30 lesquiera de los ingredientes conocidos en la técnica. En



1 una práctica preferida de la invención, los ingredientes ac-
tivos del material catalítico se describen por la fórmula



5

donde A es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, Sm,
Ta, Tl, In, Ga, B, P, As, Sb, o mezclas de los mis-
mos;

10

B es níquel, cobalto, magnesio, manganeso o mezcla de
los mismos;

y donde a es un número de 0 a aproximadamente 8;

b es un número de 0 a aproximadamente 20;

c es un número de aproximadamente 0,1 a aproximadamen-
te 10;

15

d es un número de aproximadamente 0,01 a aproximada-
mente 6; y

x es el número de átomos de oxígeno requeridos para
satisfacer los requisitos de valencia de los otros
elementos presentes.

20

De estos catalizadores, los catalizadores
preferidos contienen níquel, cobalto, magnesio, manganeso
o mezclas de los mismos. Esto se cumple en la fórmula hacien-
do que b sea igual a un número positivo. Asimismo, catali-
zadores que contienen níquel, cobalto o mezclas de éstos son
especialmente preferidos, es decir, aquéllos en los que B
25 es cobalto, níquel o mezcla de los mismos. Se prefieren tam-
bién aquellos catalizadores que contienen potasio.

30

La reacción de la presente invención se
lleva a cabo de acuerdo con los parámetros descritos en la
técnica. Las sustancias reaccionantes, los catalizadores,



1 las condiciones de reacción, y similares, están comprendidos
dentro de los intervalos que se conocen. La proporción mo-
lar de oxígeno molecular a olefina es de aproximadamente 0,7
a aproximadamente 4 ó mayor. La reacción puede llevarse a
5 cabo a la presión atmosférica, subatmosférica o superatmos-
férica. Las temperaturas están comprendidas entre aproxima-
damente 200° y aproximadamente 600°C, siendo preferidas tem-
peraturas de 300° a aproximadamente 500°C. El tiempo de con-
tacto puede llegar a ser de hasta aproximadamente 20 segun-
10 dos o más.

El sistema catalizador de la invención pue-
de utilizarse por sí sólo para producir el aldehído insatu-
rado, o podría utilizarse en combinación con un sistema ca-
talizador que convierte el aldehído insaturado en el corres-
15 pondiente ácido insaturado.

El aspecto importante de la invención es
el control muy deseable de temperatura permitido para altas
conversiones de las olefinas. Estas deseables ventajas se
obtienen utilizando los sistemas de dos catalizadores de la
20 invención.

DESCRIPCION DEL DIBUJO

La figura 1 muestra una vista lateral de
un reactor de acroleína en lecho fijo. La figura 2 muestra
una vista desde arriba del reactor de acroleína.

25 Haciendo referencia a la figura 1, se ve
que el reactor está constituido por una envolvente exterior
1 que contiene una pluralidad de tubos 2. Cada uno de los
tubos contiene un primer catalizador 3 y un segundo catali-
zador 4 de tal manera que las sustancias reaccionantes se
30 ponen en contacto primeramente con el primer catalizador.



1 Las sustancias reaccionantes se introducen
como alimentación por el conducto 5 en el colector múltiple
6 en el que las sustancias reaccionantes se distribuyen uni-
formemente entre los tubos 2. Los productos se recogen en
5 el colector múltiple 7 y pasan a las operaciones de recupe-
ración y purificación (no representadas) por el conducto 8.

El reactor está equipado con un agitador
9 que mantiene en agitación el fluido 10 de transferencia
de calor. El fluido 10 de transferencia de calor es enfria-
10 do por un sistema de intercambio de calor 12, 13, 14 y 15,
y vuelve al cuerpo del reactor.

REALIZACIONES ESPECIFICAS

Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 1 y 2: Comparación del
catalizador conformado en pastillas solamente con el empleo
15 de catalizador revestido y catalizador conformado en pasti-
llas.

Se construyó un reactor de lecho fijo uti-
lizando tubo de acero inoxidable de 2,7 cm de diámetro inte-
rior, que tenía una zona de reacción de 4 metros de longitud.
20 Se preparó un catalizador que tenía como composición 87,5%
de $K_0,1Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$ y 17,5% de SiO_x , de acuer-
do con la patente de los EE.UU. 3.746.657. El catalizador
se desnitrificó a 425°C, se conformó en pastillas de 0,5 cm
de diámetro y se calcinó. Se preparó otro catalizador de
25 la misma composición de ingrediente activo, pero sin sílice,
y se aplicó como revestimiento sobre esferas de Alundum de
0,32 cm de diámetro. Este revestimiento se realizó humede-
ciendo parcialmente las esferas de Alundum con agua, ponien-
do en contacto las esferas con un polvo del material catalí-
30 tico en un movimiento de rodadura y secando los soportes re-



1 vestidos. El catalizador revestido contenía 33,3% en peso del material catalítico. El catalizador revestido se calcinó durante 2 horas a 538°C.

Ejemplo Comparativo A

5 La zona de reacción total del reactor se llenó con el catalizador conformado en pastillas exclusivamente. No se empleó nada del catalizador revestido. Se realizaron intentos para conseguir una reacción estable de formación de acroleína, utilizando varios procedimientos de
10 puesta en marcha. Ninguna de las técnicas de puesta en marcha fué satisfactoria para conseguir una reacción estable. En todos los casos se encontró un aumento incontrolable de temperatura, y la reacción hubo de terminarse por razones de seguridad. Se determinó así que el catalizador conformado
15 do en pastillas no podía utilizarse aisladamente en este reactor en condiciones adecuadas de caudales de alimentación de las sustancias reaccionantes.

Ejemplos 1-2

20 El mismo reactor descrito en el Ejemplo Comparativo A se cargó con un catalizador constituido por catalizador revestido y catalizador conformado en pastillas de acuerdo con la invención. La primera mitad del tubo de reacción más próxima a la entrada al reactor se cargó con el catalizador revestido, y la segunda mitad del tubo de
25 reacción se cargó con el catalizador conformado en pastillas. Se utilizó este sistema de catalizador empleando una alimentación de propileno/aire/vapor de agua en proporciones de 1/7,5/6. Para el experimento del Ejemplo 1, a una temperatura de 345°C y una velocidad espacial de 1500 volúmenes de
30 sustancias reaccionantes en condiciones normales de tempera-



1 tura y presión/volumen ocupado por el catalizador/hora, el
rendimiento en un solo paso en productos útiles expresado
como los moles de acroleína y ácido acrílico producidos, mul-
tiplicados por 100 y divididos por los moles de propileno
5 introducidos como alimentación, fué 90,8%. Del propileno
alimentado, se había convertido el 96,3%. A 355°C y una ve-
locidad espacial de 1700, condiciones representativas del
Ejemplo 2, el rendimiento en un solo paso fué 89,4% con una
conversión del propileno de 95,5%. Este Ejemplo 2 proporció-
10 nó el nivel de productividad máximo en un tiempo dado. En
todos los casos, el producto estaba constituido en más de
un 80% por acroleína.

Ejemplo 3: Diferente diámetro de tubo y diferente porcenta-
je de revestimiento.

15 Un tubo de reacción de 2 cm de diámetro
interior por 4 metros de longitud se cargó con 1/3 de cata-
lizador revestido hacia el extremo de entrada, y 2/3 de ca-
talizador conformado en pastillas en el resto del tubo. Uti-
lizando una temperatura de 355°C, una alimentación de propi-
20 leno/aire/vapor de agua de 1/8,6/6 y una velocidad espacial
de aproximadamente 1300, la conversión en un solo paso en
productos útiles fué 90,0% con una conversión de propileno
de 95,5%. La diferencia entre la temperatura del baño y la
temperatura del lecho del catalizador fué 58°C.

25 De la misma manera que se ha indicado en
el Ejemplo anterior, se puede emplear isobutileno en susti-
tución del propileno en la alimentación, produciéndose meta-
croleína y ácido metacrílico. Asimismo, de la misma manera
que se ha indicado arriba para un catalizador particular,
30 pueden emplearse otros catalizadores que se sabe son útiles



1 para la oxidación de olefinas, en forma revestida, en combi-
nación con el material catalítico esencialmente puro para
producir un procedimiento deseable de oxidación en lecho fi-
jo.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención, propia y nueva,
15 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:

1ª.- Un procedimiento mejorado para pre-
parar aldehidos y ácidos insaturados por la reacción de una
20 mezcla de propileno o isobutileno y oxígeno molecular en pre-
sencia de un catalizador de oxidación en un reactor de lecho
fijo que contiene uno o más tubos, en el que la mejora com-
prende utilizar dos catalizadores en cada uno de uno o más
de los tubos del reactor de lecho fijo siendo el primer ca-
25 talizador un catalizador constituido por un material de so-
porte esencialmente inerte con una superficie exterior y un
revestimiento de un material catalítico que se adhiere fuer-
temente a la superficie exterior del soporte, y siendo el
segundo catalizador un catalizador constituido esencialmen-
30 te por el material catalítico, y disponer los catalizadores



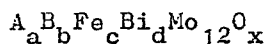
1 en el tubo del reactor de lecho fijo de tal manera que el
 primer catalizador se pone en contacto con las sustancias
 reaccionantes en primer lugar y el segundo catalizador se
 pone en contacto con las sustancias reaccionantes subsiguien-
 5 temente al contacto con el primer catalizador.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el material catalítico del primer catali-
 zador y el material catalítico del segundo catalizador son
 sustancialmente el mismo.

10 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el primer catalizador contiene de aproxi-
 madamente 5 a aproximadamente 60% de material catalítico.

15 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que los tubos del reactor contienen de aproxi-
 madamente 10 a aproximadamente 80% en volumen del primer ca-
 talizador.

20 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que los ingredientes activos del material ca-
 talítico se describen por la fórmula



en la que A es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo,
 Sm, Ta, Tl, In, Ga, B, P, As, Sb ó mezclas de los mismos;
 25 B es níquel, cobalto, magnesio, manganeso o mezclas de los
 mismos; y en la que a es un número de 0 a aproximadamente
 8; b es un número de 0 a aproximadamente 20; c es un núme-
 ro de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10; d es un nú-
 mero de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 6; y x es el
 30 número de oxígenos requeridos para satisfacer los requisitos

23



1 de valencia de los otros elementos presentes.

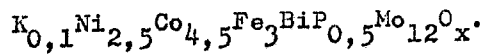
6ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª en el que b en la fórmula es un número positivo.

5 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª en el que B es níquel, cobalto o una mezcla de los mismos.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que A es potasio y a es un número positivo.

10 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el primer catalizador es un catalizador esférico.

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el material catalizador contiene



15 11ª.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR ALDEHIDOS Y ACIDOS INSATURADOS.

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

20 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 MAR. 1976

P.A.

Alberto
Por Poder

25

Pg
30



FIG. 1

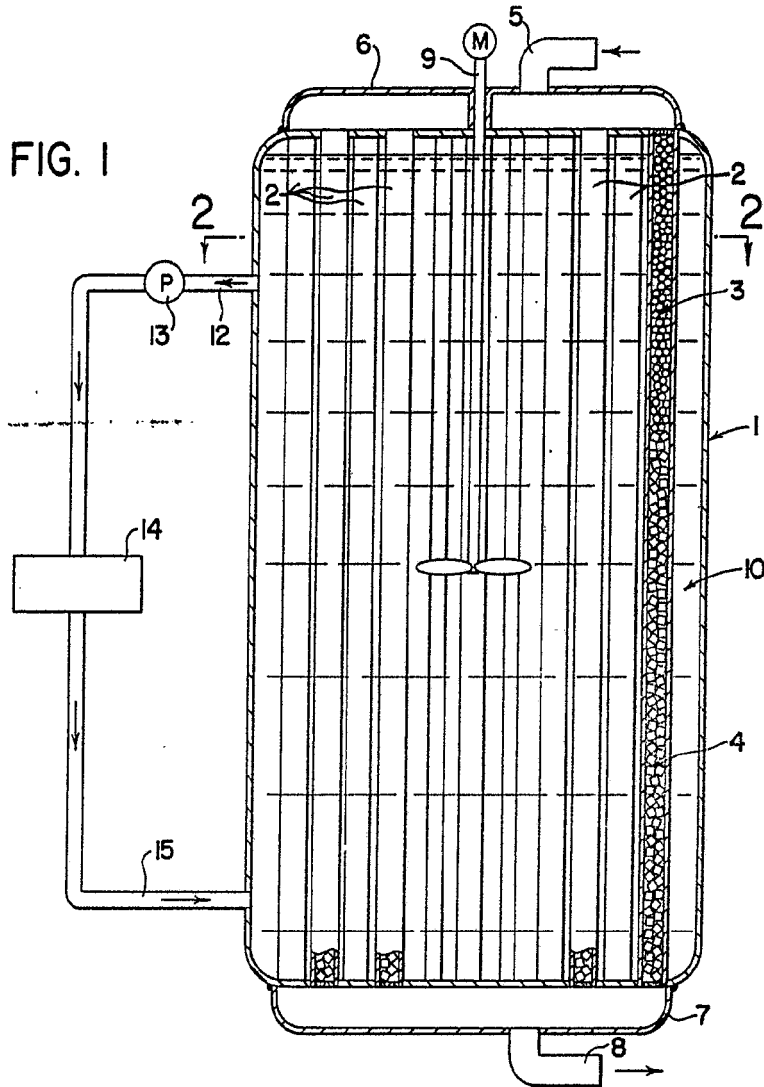
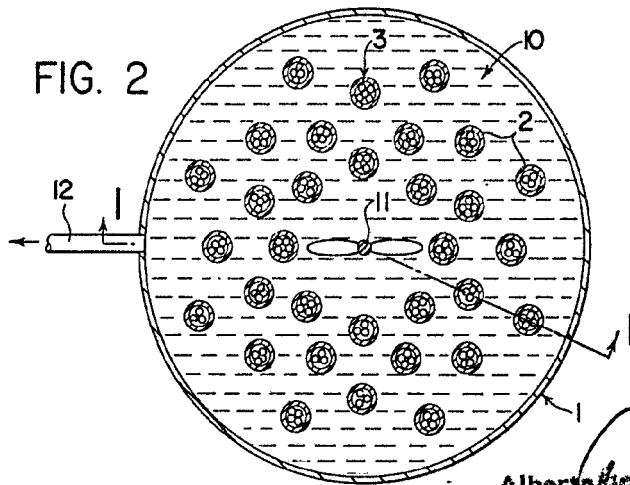


FIG. 2



Alberta Oil Services
Per F. J. ...