



19 ES	11	NUMERO	A 1
	21	45380	
	22	FECHA DE CONSTITUCION	
		2-12-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.478
U.S.S.N. 646.224
File 4902

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
646.224	2-1-76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	801J	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO ACRILICO O ACIDO METACRILICO".

71 SOLICITANTE (S)
THE STANDARD OIL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)
Wilfrid Garside Shaw y David Byerly Terrill.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

lfg

1 Fundamento de la invención

5 Se describen composiciones catalíticas similares a las de la invención en la Patente Belga nº 773.851, que describen catalizadores de composición molibdeno, vanadio, wolframio y antimonio, y uno ó más de los óxidos de plomo, plata, estaño, titanio, cobre y bismuto. En la Patente de los EE.UU. nº 3.736.354 se describen composiciones catalizadoras que contienen los óxidos de vanadio, molibdeno y germanio y óxidos de vanadio, molibdeno y cobre. En la Patente Alemana nº 2.414.797 se describe un catalizador para la producción de ácidos acrílico y metacrílico a partir de acroleína o metacroleína, que contiene óxidos metálicos de molibdeno, vanadio, cobre y al menos un elemento del grupo del hierro, cobalto, níquel y magnesio. En la Patente de los EE.UU. nº 3.725.472 se describe un catalizador para la oxidación de compuestos carbonílicos α, β -insaturados a los correspondientes ácidos insaturados, empleando un catalizador que contiene óxidos de molibdeno, vanadio y antimonio.

10

15

Sin embargo, en ninguna de las patentes antedichas se describen las composiciones de catalizador de la presente invención, en las que se alcanzan rendimientos inesperadamente altos de ácidos carboxílicos insaturados, a partir de los correspondientes aldehidos insaturados, en presencia de estos catalizadores.

20

Resumen de la invención

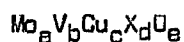
25 La presente invención se refiere a una composición de catalizador que consta de óxidos o complejos de óxidos que contienen cantidades catalíticamente importantes de vanadio, molibdeno y cobre, más un óxido metálico adicional, pudiendo ser el metal adicional antimonio o germanio, o ambos. Estos catalizadores son especialmente eficaces para preparar ácido acrílico -

30

1 a partir de acroleína y ácido metacrílico a partir de metacroleína. Los catalizadores son también muy eficaces para oxidaciones de reacción tales como la oxidación de butadieno a anhídrido maleico, y la oxidación de los butenos y compuestos aromáticos a diversos compuestos oxigenados. Los catalizadores de -
5 la presente invención son muy reactivos, y son capaces de oxidar muy selectivamente acroleína a ácido acrílico, con poca formación de ácido acético.

10 El método de preparación de estos catalizadores no se considera crítico. Normalmente, los catalizadores de la invención se preparan mezclando los ingredientes del catalizador en las adecuadas proporciones en una mezcla acuosa, secando la suspensión acuosa resultante, con o sin un agente reductor, y calcinando el producto. Los ingredientes empleados en la preparación de los catalizadores pueden ser los óxidos, los halogenuros, nitratos, acetatos u otras sales del compuesto particular añadido, y se prefiere particularmente el uso de sales solubles en -
15 agua de los componentes metálicos. Si se usa un soporte, el material que comprende el soporte puede incorporarse en el catalizador juntamente con los demás ingredientes, o el ingrediente catalítico puede extenderse como recubrimiento sobre un núcleo inerte. Una vez que los ingredientes del catalizador se han -
20 combinado para formar una suspensión acuosa, ésta se evapora hasta sequedad, y el sólido seco obtenido se calienta en presencia de aire a temperaturas de entre alrededor de 200° y 600°C. Esta calcinación puede tener lugar fuera del reactor catalítico, o podría emplearse una activación in situ.

25 Más específicamente, los catalizadores de la invención se representan por medio de la siguiente fórmula empírica:



1 donde X es un miembro seleccionado del grupo que consta de anti-
monio y germanio, o ambos, y donde a es de 6 a alrededor de 18
b, c y d son, individualmente, de alrededor de 0,1 a alrededor
de 6, y e es el número de átomos de oxígeno requeridos para sa-
5 tisfacer los requerimientos de valencia de los demás elementos -
presentes.

Además de los ingredientes catalíticos activos, los -
catalizadores de la invención pueden contener un material de so-
porte. Los materiales de soporte adecuados incluyen la sílice,
10 la alúmina, óxido de zirconio, óxido de titanio, carburo de si-
licio, fosfato de boro, y similares. Un material de soporte -
preferido es el Alundum. También se considera en esta invención
la incorporación de activadores de óxidos metálicos en las compo-
siciones de catalizador, para aumentar más su actividad.

15 Como se ha dicho antes, los catalizadores de la inven-
ción son útiles en cierto número de reacciones de oxidación di-
ferentes. Entre estas reacciones, se prefiere la producción de
ácidos insaturados a partir de los correspondientes aldehidos -
insaturados. En un procedimiento de tal tipo, se produce ácido
acrílico o ácido metacrílico haciendo reaccionar acroleína o me-
20 tacroleína con oxígeno molecular, en presencia de vapor de agua,
a una temperatura de alrededor de 200° a alrededor de 500°C. -
Es de especial interés la preparación de ácido acrílico a partir
de acroleína, por los resultados extraordinariamente deseables -
obtenidos.

25 La oxidación de aldehidos no saturados para obtener el
ácido correspondiente es muy conocida en la técnica. Básicamen-
te, la invención, con respecto al procedimiento, se refiere al -
uso del nuevo catalizador dentro de los parámetros del procedi-
miento conocido en la técnica.

30

1 El procedimiento conocido implica el contacto del al-
dehido insaturado con oxígeno molecular en presencia de vapor de
agua, a una temperatura de alrededor de 200° a alrededor de 500°C.
La proporción de los reaccionantes puede variar ampliamente, em-
5 pleándose normalmente proporciones molares de oxígeno molecular
a aldehido de alrededor de 0,5 a alrededor de 5 moles. El modo
más conveniente de añadir el oxígeno molecular es en forma de -
aire. La cantidad de vapor de agua puede variar ampliamente des-
de la pequeña cantidad generada en la reacción, hasta 20 o más
10 moles de vapor de agua por mol de aldehido. En la práctica pre-
ferida de la invención, se añaden de alrededor de 1 a alrededor
de 10 moles de vapor de agua al material de alimentación de los
reaccionantes.

15 La reacción puede efectuarse en un reactor de lecho -
fijo o de lecho fluido, usando una presión atmosférica, superior,
o inferior a la atmosférica. El tiempo de contacto aparente - -
puede variar considerablemente, empleándose normalmente tiempos
de contacto de desde una fracción de segundo a 20 segundos o más.

Realizaciones específicas

Ejemplos comparativos A-D y Ejemplos 1 y 2

20 Se prepararon los catalizadores de la invención y se -
compararon con las composiciones de catalizador conocidas de la
patente de los EE.UU. n° 3.736.354 (Ejemplos A y B), de la paten-
te de los EE.UU. n° 3.725.472 (Ejemplo C) y la patente Alemana -
n° 2.414.797 (Ejemplo D) en la reacción de oxidación de acroleí-
na a ácido acrílico.

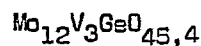
25 Los catalizadores de los ejemplos comparativos se pre-
pararon como sigue.

Ejemplo Comparativo A

30 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{44,0}$

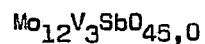
1 A 250 cc de agua destilada caliente se le añadieron -
6,88 g de metavanadato de amonio. Al cabo de aproximadamente -
15 minutos de calentamiento y agitación, el reactivo se disolvió,
y se añadieron a la disolución 41,54 g de heptamolibdato de amo-
5 nio. El heptamolibdato de amonio y 1,96 g de acetato cúprico -
que se añadieron después, se disolvieron casi inmediatamente. La
disolución se evaporó hasta casi sequedad con agitación continua,
y el catalizador se colocó después en una estufa de secado a --
110-120°C durante 16 horas. El material seco se trituró y mol-
turó hasta pasar por una malla de 297 micras de abertura. Se -
10 empleó una cantidad de catalizador suficiente para recubrir es-
feras de 4,76 mm, para lograr un recubrimiento de un veinte por
ciento en peso sobre las esferas. Las esferas recubiertas se -
sacaron después a 110-120°C durante tres horas, y después se -
activaron por tratamiento térmico a 370°C durante dos horas.

15 Ejemplo Comparativo B



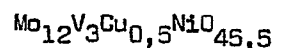
Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A,
salvo en que se usaron 6,67 g de metavanadato de amonio y 40,27 g
de heptamolibdato de amonio, y se emplearon 1,99 g de dióxido de
20 germanio en lugar del acetato de cobre.

Ejemplo Comparativo C



Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A,
usando 6,54 g de metavanadato de amonio y 39,50 g de heptamolib-
dato de amonio, y se emplearon 2,71 g de óxido de antimonio - -
25 (Sb_2O_3) en lugar del acetato de cobre.

Ejemplo Comparativo D

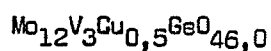


30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A

1 usando 6,61 g de metavanadato de amonio, 39,93 g de heptamolibdato de amonio, 1,88 g de acetato cúprico, y 5,47 g de nitrato de níquel hexahidrato, añadiéndose estos ingredientes en ese orden a la disolución acuosa.

5 Se dá a continuación la preparación de los catalizadores en los Ejemplos representativos de la invención.

EJEMPLO 1

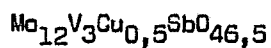


10 A 250 cc de agua destilada caliente se les añadieron 6,55 g de metavanadato de amonio. Al cabo de aproximadamente 15 minutos de calentamiento y agitación, el reactivo se disolvió, y se añadieron a la disolución 39,52 g de heptamolibdato de amonio. El heptamolibdato de amonio y 1,85 g de acetato cúprico que se añadieron posteriormente se disolvieron casi inmediatamente.

15 Se añadieron 1,95 g de dióxido de germanio (GeO_2) y la disolución se evaporó hasta casi sequedad, con agitación continua. El catalizador se colocó después en una estufa de secado durante 16 horas a 110-120°C, y el material seco se trituró y se molió hasta pasar a través de un tamiz de malla de 297 micras de abertura.

20 Se empleó una cantidad de catalizador suficiente para recubrir esferas de 4,76 mm de Alundum y alcanzar un veinte por ciento en peso de recubrimiento sobre las esferas. Las esferas recubiertas se secaron después a 110-120°C durante tres horas y después se activaron tratándolas a 370°C durante dos horas.

EJEMPLO 2



25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 usando 6,38 g de metavanadato de amonio, 38,49 g de heptamolibdato de amonio y 1,81 g de acetato cúprico, y añadiendo después 2,64 g de óxido de antimonio (Sb_2O_3) en lugar de dióxido de germanio.

30

1 Los catalizadores preparados anteriormente se colocaron
en un reactor de lecho fijo construido de un tubo de acero inoxi-
dable de 1,0 cm de diámetro interior, que tenía una zona de reac-
ción de 20 cc de capacidad. El reactor se calentó en un horno -
de bloques partidos. Se introdujo en el reactor una mezcla de -
5 acroleína/aire/N₂/vapor de agua en la proporción molar de 1/8,5-
2,5/6. El tiempo aparente de contacto fué de 2 segundos. La
temperatura del bloque circundante se dá en la Tabla 1. Los re-
sultados se dán también en la Tabla 1 empleando las definiciones
siguientes:

10 Rendimiento de un sólo paso, % = $\frac{\text{Moles de producto recuperado}}{\text{Moles de acroleína alimentada}} \times 100$

Conversión, % = $\frac{\text{Moles de acroleína que ha reaccionado}}{\text{Moles de acroleína alimentada}} \times 100$

15 Selectividad, % = $\frac{\text{Moles de ácido acrílico recuperado}}{\text{Moles de acroleína que ha reaccionado}} \times 100$

20

25

30

TABLA I

OXIDACION DE ACROLEINA A ACIDO ACRILICO

<u>EJEMPLO</u>	<u>CATALIZADOR (1)</u>	<u>TEMP., °C</u>	<u>% DE RENDIMIENTO EN UN SOLO PASO ACIDO ACRILICO</u>	<u>% DE RENDIMIENTO ACIDO ACETICO</u>	<u>% DE CONVERSION</u>	<u>% DE SELECTIVIDAD</u>	Hoja núm. 8
Comp. A	Mo ₁₂ V ₃ Cu _{0,5} O _{44,0}	342	52,6	1,9	73,5	71,6	
Comp. B	Mo ₁₂ V ₃ GeO _{45,5}	321	91,2	1,4	97,5	93,5	
Comp. C	Mo ₁₂ V ₃ SbO _{45,0}	356	49,2	1,4	66,1	74,4	
Comp. D	Mo ₁₂ V ₃ Cu _{0,5} NiO _{45,5}	341	48,2	1,5	63,6	75,8	
1	Mo ₁₂ V ₃ Cu _{0,5} GeO _{46,0}	299	95,7	1,0	99,6	96,1	
2	Mo ₁₂ V ₃ Cu _{0,5} SbO _{46,5}	330	90,9	2,0	99,4	91,4	

(1) 20% de componente activo sobre esferas de Alundum de 4'76 mm.

1

- REIVINDICACIONES -

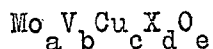
5

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:

10

1ª.- Un procedimiento de obtención de ácido acrílico o ácido metacrílico a partir de acroleína o metacroleína, respectivamente, que comprende las operaciones de mezclar el aldehído, oxígeno molecular y vapor de agua en una proporción molar dentro del intervalo de 1/0,5 - 5/0 - 20, respectivamente; poner en contacto dicha mezcla con un catalizador a una temperatura de alrededor de 200º a 500ºG, teniendo dicho catalizador una composición representada por la fórmula empírica

15



20

donde X es un metal seleccionado del grupo que consta de antimonio y germanio, o ambos, y donde a es un número de 6 a alrededor de 18, b, c y d son, individualmente, de alrededor de 0,1 a alrededor de 6, y e es el número de átomos de oxígeno requeridos para satisfacer los requerimientos de valencia de los demás metales presentes; y recuperar el ácido insaturado.

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se prepara ácido acrílico a partir de acroleína.

30

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que X es antimonio.



1 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que X es germanio.

 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que X es antimonio y germanio.

5 6ª.- Un procedimiento de obtención de ácido
acrílico o ácido metacrílico.

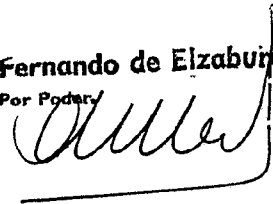
 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de diez hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 30.DIC.1977

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poderes



15

20

25

30

28127

JL 