

25-ENE-1978
COMUNIDAD

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | |
|---------|-----------------------|----------|
| (18) ES | (19) NUMERO | (20) A I |
| (21) | 459270 | |
| (22) | FECHA DE PRESENTACION | |
| | 19 MAYO 1977 | |

Case "B.2247"

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|----------------------------------|--------------|-----------|
| (30) PRIORIDADES: (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| 23448 A/76 | 20 Mayo 1976 | Italia |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B01J 23/16 | |

| |
|--|
| (64) TITULO DE LA INVENCION |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS CARBOXILICOS INSATURADOS" |

| |
|---|
| (71) SOLICITANTE (S) |
| MONTEDISON S.p.A. |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| MILAN (Italia) |
| (72) INVENTOR (ES) |
| Mario PADOVAN, Giancarlo BATTISTON, Francesco PIGNATARO Giordano De ALBERTI, Giuseppe LEOFANTI |
| (73) TITULAR (ES) |
| MONTEDISON S.p.A. |
| (74) REPRESENTANTE |
| D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial |

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos insaturados mediante oxidación catalítica en fase de vapor con oxígeno molecular o con un gas conteniendo oxígeno, de aldehídos insaturados de bajo peso molecular, conteniendo mas de dos átomos de carbono.

Este invento es particularmente útil para producir ácido acrílico a partir de acroleína.

10. El procedimiento de conformidad con este invento se caracteriza porque se oxida el aldehído insaturado en presencia de un catalizador constituido por molibdeno, vanadio, cobalto y opcionalmente tungsteno, combinándose químicamente los elementos antes citados con oxígeno.

15. Las relaciones atómicas relativas de los elementos en el catalizador de conformidad con el presente invento corresponden a la fórmula empírica siguiente:



en donde:

25. a tiene un valor comprendido entre 1,5 y 3,0, prefiriéndose no obstante la gama comprendida entre 2,0 y 2,4;
- b tiene un valor comprendido entre 0 y 0,5, prefiriéndose no obstante la gama comprendida entre 0 y 0,3;
- c tiene un valor comprendido entre 3,5 y 5,5 prefiriéndose no obstante la gama comprendida entre 3,9 y 4,3;

d es un número tomado para satisfacer la valencia de los otros elementos.

5. La fórmula empírica anteriormente indicada tiene por única finalidad la de indicar la relación atómica en que están presentes los diversos elementos en la composición catalítica, independientemente del enlace químico actual que exista entre dichos elementos.

10. La oxidación de aldehidos insaturados a los ácidos correspondientes, sobre catalizador constituidos por Mo, V, W, Co y O, ya se conoce en el arte. En particular, por la patente estadounidense nº 3.736.354 se conoce un sistema catalítico constituido esencialmente por Mo, V y O adicionado con uno o mas elementos elegidos de un grupo que comprende también W y Co. Todos estos catalizadores se preparan secando las soluciones que contienen las sales de los elementos catalíticamente activos opcionalmente junto con un sol de sílice, o impregnando la solución sobre un soporte preformado.

15. Sin embargo se ha descubierto, sorprendentemente, que un catalizador conteniendo Mo, V, Co y opcionalmente W, preparado de conformidad con el método de coprecipitación, produce una mejora inesperable de la actuación catalítica; la extensión de esta mejora se evidencia de una comparación entre los resultados de los ejemplos 1 y 5 y aquellos de los ejemplos comparativos 1a y 5a.

20. Además se ha descubierto que el catalizador preparado de conformidad con el método de coprecipitación se caracteriza, generalmente, por una estequiometría fija definida, en la fórmula empírica anteriormente indi-

25:

cada, por los índices atómicos que delimitan la gama preferida.

5. Las condiciones de precipitación y en particular la concentración de las sales que contienen los elementos activos y su relación en las soluciones de partida influyen escasamente la composición estequiométrica del precipitado. Los ejemplos 2, 3, 5, 6 y 7 sirven para demostrar que, aún llevando a cabo la precipitación con relaciones de sales de partida muy distintas de las de la composición considerada como la preferida, la composición del precipitado difiere muy poco de dicha composición preferida, sin perjudicar la actividad catalítica. Esto demuestra que existe una coprecipitación de pequeñas cantidades de óxidos libres que se derivan de solo una parte de las sales introducidas en exceso.

10. La preparación del catalizador es esencial para los fines de obtener la eficacia catalítica óptima y se lleva a cabo utilizando el método de coprecipitación.

15. El catalizador puede utilizarse sin soporte o con un soporte apropiado, tal como, por ejemplo, sílice, alúmina, sílice-alúmina, carburo de silicio, piedra pómez, etc., utilizando para el soporte las técnicas más apropiadas conocidas por los expertos en la preparación de los catalizadores.

20. Los catalizadores objeto de este invento se preparan a partir de dos soluciones acuosas limpiadas de algunas sales solubles de los elementos que las constituyen.

5. La primera solución, que contiene cobalto de preferencia en forma de nitrato y sujeta a intensa agitación, se adiciona con la segunda solución que contiene molibdeno, vanadio y también opcionalmente tungsteno, de preferencia en forma de sales amónicas.

10. Debido a que la masa catalíticamente activa precipita independientemente de la concentración de las sales que contienen los elementos que constituyen dicha masa e independientemente de su relación en las soluciones de partida no es necesario preparar estas soluciones según relaciones estequiométricas: sin embargo, es altamente deseable con miras a obtener elevados rendimientos de precipitación, del orden del 90% y aún superiores.

15. El pH de la precipitación está comprendido entre 2 y 5, mientras que la temperatura puede variar entre 20 y 90°C, siendo la gama preferida de 50 a 70°C.

20. El tiempo requerido para la precipitación no es determinante para los fines de obtener un buen catalizador; éste puede variar dentro de una gama muy amplia, dependiendo también de la cantidad de sales tratadas: generalmente está comprendido entre 15 minutos y 3 horas.

25. Al término de la precipitación se separa la masa de la solución, se lava y se somete a una serie de tratamientos en el aire, que comprenden una etapa de secado a 90-130°C durante un período de tiempo de 10-20 horas, una etapa de calcinación sucesiva a una temperatura comprendida entre 200 y 300°C durante un período de tiempo de 6-24 horas y una etapa de activa-

ción a una temperatura comprendida entre 350 y 450°C durante un período de tiempo no inferior a 2 horas.

El procedimiento de conformidad con el presente invento puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor apropiado para efectuar la oxidación en fase gaseosa: es posible utilizar reactores de lecho fijo o de lecho fluido.

5.

La temperatura de reacción está comprendida entre 200°C y 370°C, pudiéndose llevar a cabo la reacción a la presión atmosférica o bajo presión, por ejemplo de hasta 10 kg/cm² absolutos.

10.

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

15.

La concentración del aldehído insaturado está comprendida, de preferencia, entre 2,5 y 8,5% en volumen con respecto a la mezcla de alimentación. La relación molar entre oxígeno y aldehído está comprendida, de preferencia, entre 0,5 y 6. El oxígeno requerido para el proceso de oxidación puede alimentarse puro; pero si no existen motivos particulares de concentración, el aire es el agente de oxidación preferido.

20.

La oxidación se lleva a cabo, de preferencia, en presencia de uno o más diluyentes, tal como nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, etc. Entre los posibles diluyentes es particularmente ventajoso el vapor de agua. La concentración de vapor de agua está compren-

25.

dida, de preferencia, entre 20 y 50% con respecto a la mezcla de alimentación.

5. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor la idea inventiva del presente invento industrial, sin que impliquen en modo alguno limitación del mismo. Los términos "conversión" y "selectividad", dondequiera que aquí se utilicen, significan, respectivamente:

$$\begin{aligned} \text{conversión de aldehído en \%} &= \frac{\text{moles de aldehído sin reaccionar}}{\text{moles de aldehído alimentado}} \\ \text{selectividad a producto} &= \frac{\text{átomos gramo de carbono en el producto}}{\text{átomos gramo de carbono en el aldehído reaccionado}} \end{aligned}$$

15.

EJEMPLO 1.

Un catalizador con la composición $\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{Co}_{4,1}$ se preparó como sigue:

20. Se introdujo en un matraz de 2 litros 164,9 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_2O desionizada hasta un volumen de 240 cc. La disolución se efectuó a la temperatura del ambiente bajo agitación continua: el pH final de la solución fue de 2,2.

25. Se preparó por separado, a una temperatura de alrededor de 70°C una solución de 282,4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ y 34,0 g de NH_4VO_3 en tal cantidad de H_2O desionizada que el volumen final de la solución resultó de 760 cc.

Globalmente en las dos soluciones los elementos constitutivos estuvieron presentes en las relaciones atómicas representadas por la formulación teórica $\text{Mo}_{12}\text{V}_2,1\text{Co}_{4,1}$.

5. A la primera solución, llevada a una temperatura de 60°C y mantenida bajo agitación, se adicionó la última solución en un período de tiempo de alrededor de 60 minutos. Luego se prosiguió la agitación durante otros 15 minutos. El precipitado resultante, después de filtrado y lavado con 2 litros de agua desionizada fría, se secó durante 12 horas a 110°C, luego se calcinó a 250°C durante 12 horas y, por último, se activo durante 5 horas a 400°C, alcanzando la temperatura de activación a una velocidad de calentamiento de 2°C/minuto.

10.

El rendimiento de precipitación, calculado con respecto a la cantidad total de óxidos de los elementos introducido en forma de sales en las soluciones de partida, resultó del 90%. El sólido así obtenido se molidió y se recogió la fracción comprendida entre 60 y 80 mallas (serie Tyler).

15.

En un reactor de acero con un diámetro de 10 mm, termorregulado en un baño de sales fundidas, se introdujeron 7 cc de catalizador en forma de lecho fijo. Se hizo fluir una mezcla gaseosa constituida por 5,5% de acroleína, 59,5% de aire y 35% de vapor a través del catalizador a una velocidad espacial correspondiente a un tiempo de contacto de 1 segundo y a una temperatura de 280°C. Se obtuvieron los resultados siguientes:

20.

| | | |
|-----|--------------------------------|--------|
| 25. | conversión de acroleína : | 97,8% |
| | selectividad a ácido acrílico: | 93,3%. |

EJEMPLO la

Se preparó un catalizador que tiene la composición $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,1}\text{Co}_{4,1}$ en la forma siguiente:

5. A una solución acuosa de dimolibdato amónico y metavanadato amónico, preparada según las modalidades descritas en el ejemplo 1, se adicionaron 13 cc de NH_4OH (al 32% en peso) y se puso en una cápsula de porcelana en donde se le adicionó una solución acuosa de nitrato de cobalto preparada según el ejemplo 1.

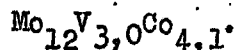
10. Se evaporó bajo agitación hasta sequedad en un baño de agua: se secó el sólido así obtenido a 110°C durante 12 horas, se calcinó a 285°C durante 12 horas y por último se activó durante 5 horas a 400°C . La prueba de reacción, llevada a cabo según las mismas modalidades descritas en el ejemplo 1, pero a una temperatura de 340°C (que corresponde al mas elevado rendimiento de ácido), proporcionó los resultados siguientes:

15. conversión de acroleína: 95,2%
selectividad a ácido acrílico: 59,4%

EJEMPLO 2.

20. Se preparó un catalizador con la composición $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,8}\text{Co}_{3,9}$ y se activó según las modalidades descritas en el ejemplo 1, pero utilizando 48,0 g de NH_4VO_3 .

Globalmente en las dos soluciones estuvieron presentes los elementos constitutivos en las relaciones atómicas representadas por la formulación teórica



25. La prueba de reacción, llevada a cabo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, proporcionó los resultados siguientes:

conversión de acroleína: 100%
selectividad a ácido acrílico: 92,5%

EJEMPLO 3.

5. Se preparó un catalizador con la composición $\text{Mo}_{12}\text{V}_{1,6}\text{Co}_{4,6}$ y se activó según las modalidades descritas en el ejemplo 1, pero utilizando 16,0 g de NH_4VO_3 . Globalmente en las dos soluciones los elementos constitutivos estuvieron presentes en las relaciones atómicas representadas por la formulación teórica $\text{Mo}_{12}\text{V}_{1,0}\text{Co}_{4,1}$.

10. La prueba de reacción, llevada a cabo según las modalidades descritas en el ejemplo 1, pero a una temperatura de 300°C, proporcionó los resultados siguientes:

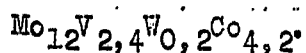
| | |
|--------------------------------|-------|
| conversión de acroleína: | 99,3% |
| selectividad a ácido acrílico: | 92,7% |

EJEMPLO 4.

15. Se preparó un catalizador con la composición $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,1}\text{W}_{0,2}\text{Co}_{4,0}$ y se activó según las modalidades descritas en el ejemplo 1, pero adicionando a la solución de sales amónicas también 7,1 g de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{NH}_2\text{O}$ (tungstato amónico al 90,6% de WO_3) y empleando las cantidades siguientes de las otras sales:

20. 168,9 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
282,4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
38,9 g de NH_4VO_3 .

25. Globalmente los elementos constitutivos estuvieron presentes en las dos soluciones en las relaciones atómicas representadas por la formulación teórica



La prueba de actividad catalítica, llevada a cabo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero a una temperatura de 300°C, proporcionó los resultados siguientes:

tes:

conversión de acroleína: 100%
selectividad a ácido acrílico: 95,5%

EJEMPLO 5.

5. Se preparó un catalizador con la composición $Mo_{12}V_{2,3}W_{0,1}Co_{4,2}$ y se activó como se ha descrito en el ejemplo 4, pero utilizando las cantidades de sales siguientes:

29,5 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
10. 94,1 g de $(NH_4)_2MoO_7$
10,8 g de NH_4VO_3
47,2 g de tungstato amónico conteniendo el 90,6% de WO_3 .

15. El volumen de la primera solución (conteniendo nitrato de Co) fué de 450 cc y el de la última solución fué de 1.000 cc.

Globalmente los elementos constitutivos estuvieron presentes en las dos soluciones en las relaciones atómicas representadas por la formulación teórica

20. $Mo_{12}V_{2,0}W_{4,0}Co_{2,2}$

La prueba de actividad catalítica, llevada a cabo bajo las mismas condiciones del ejemplo 1, dió los resultados siguientes:

25. conversión de acroleína : 99,4%
selectividad a ácido acrílico : 94,0%

EJEMPLO 5a

Se preparó un catalizador con la composición $Mo_{12}V_{2,4}W_{0,2}Co_{4,2}$ evaporando una solución acuosa de:
56,3 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

94,12 g de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7$

12,96 g de NH_4VO_3

2,36 g de tungstato amónico conteniendo 90,6% de WO_3 .

5. El sólido resultante, secado durante 12 horas a 110°C, calcinado a 300°C durante 12 horas y, por último, activado a 400°C durante 5 horas, se molturó y sometió a mediciones de actividad catalítica según las modalidades descritas en el ejemplo 1, pero a una temperatura de 300°C.
- 10.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

conversión de acroleína: 93,3%

selectividad a ácido acrílico : 84,9%

15. Por el contrario, a una temperatura de 280°C se obtuvieron los resultados siguientes:

conversión de acroleína: 83,9%

selectividad a ácido acrílico : 87,2%

EJEMPLO 6.

20. Se preparó un catalizador con la composición $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,4}\text{W}_{0,2}\text{Co}_{5,1}$ y se activó según las modalidades descritas en el ejemplo 1, pero utilizando 253,5 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

25. Globalmente los elementos constitutivos estuvieron presentes en las dos soluciones en las relaciones atómicas representadas por la formulación teórica

$\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,4}\text{W}_{0,2}\text{Co}_{6,3}$.

La prueba de actividad catalítica, llevada a cabo bajo las mismas condiciones del ejemplo 1, pero a una temperatura de 270°C, dió los resultados siguientes:

conversión de acroleína: 100%
selectividad a ácido acrílico: 93,8%.

EJEMPLO 7.

5. Se preparó un catalizador con la composición $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,5}\text{W}_{0,2}\text{Co}_{5,5}$ y se activó según se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 337,8 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Globalmente los elementos constitutivos estuvieron presentes en las dos soluciones en las relaciones atómicas representadas por la formulación teórica $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2,5}\text{W}_{0,2}\text{Co}_{8,4}$.

10. La prueba de actividad catalítica lleva a cabo bajo las mismas condiciones del ejemplo 1, pero a una temperatura de 300°C, proporcionó los resultados siguientes:

15. conversión de acroleína: 99,0%
selectividad a ácido acrílico: 93,0%

= . =

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 23448 A/76 del 20 de Mayo de 1976


25. 1. Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos insaturados según el método que consiste en hacer reaccionar en fase de vapor un aldehído insaturado con oxígeno molecular o gases que contienen oxígeno, a una temperatura comprendida entre 200°C y 370°C, en presencia de un catalizador sólido, con un tiempo de contacto comprendido entre 0,5 y 5 segundos, caracterizado por-

que en su realización la reacción se verifica en presencia de un catalizador que está constituido por molibdeno, vanadio, cobalto y opcionalmente tungsteno, combinándose químicamente los elementos antes citados con oxígeno y

5. estando representadas las relaciones atómicas de los elementos por la fórmula empírica $Mo_{12} V_a W_b Co_c O_d$, en donde:
- a tiene un valor comprendido entre 1,5 y 3,0
 - b tiene un valor comprendido entre 0 y 0,5
 - c tiene un valor comprendido entre 3,5 y 5,5
10. d es un número tomado para satisfacer las valencias de los otros elementos,

habiéndose formado dicho catalizador a partir de soluciones acuosas de sales solubles de los elementos que las componen, por medio del método de coprecipitación.

15. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque la coprecipitación formadora del catalizador para la realización del proceso se efectúa a un pH comprendido entre 2 y 5 y a una temperatura comprendida entre 20° y 90°C, adicionando una primera solución que contiene cobalto en forma de nitrato, una segunda solución que contiene molibdeno, vanadio y opcionalmente también tungsteno en forma de sales amónicas.
- 20.

25. 3. Procedimiento, de conformidad con una o mas de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la fórmula empírica del catalizador,
- a tiene un valor comprendido de preferencia entre 2,0 y 2,4
 - b tiene un valor comprendido, de preferencia, entre
- 

0 y 0,3

tiene un valor comprendido, de preferencia, entre 3,9 y 4,3.

5. 4. Procedimiento, de conformidad con una o mas de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador para la realización del proceso se utiliza sobre un soporte.
10. 5. Procedimiento, de conformidad con una o mas de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización la reacción de oxidación catalítica del aldehído insaturado se efectúa en presencia de diluyentes gaseosos o de vapor de agua.
15. 6. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque preferentemente el aldehído insaturado que se oxida es acroleína.
20. 7. Procedimiento, de conformidad con una o mas de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque también preferentemente el aldehído insaturado que se oxida es metacroleína.
25. 8. Procedimiento, para la preparación de ácidos carboxílicos insaturados.
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 MAYO 1977

p. a.

p. p. JAIME ISERN

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~