

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

6 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	460.596	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	9.7.77	

460596

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	01 CLASIFICACION INTERNACIONAL	02 PARTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO EN DOS ETAPAS PARA OXIDAR PROPILENO A ACIDO ACRILICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
THE DOW CHEMICAL COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2030 Abbott Road, Midland, Michigan, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
David Lee Childress, William Verne Hayes y Richard Lawrence Poppe		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 66.317)

La presente invención se refiere a la oxidación de olefinas, particularmente propileno, a los correspondientes aldehidos, a la oxidación de acroleína a ácido acrílico, y a ciertos catalizadores usados en los procesos respectivos.

El procedimiento principal para fabricar acroleína es la conversión de propileno por medio de una reacción de oxidación parcial sobre un catalizador adecuado. Algunos de los catalizadores producen una mezcla de acroleína y ácido acrílico, mientras que otros son altamente selectivos, bien para el aldehido o para el ácido.

Son representativos de los catalizadores que son fundamentalmente selectivos para el aldehido y que están más estrechamente relacionados con los catalizadores empleados aquí los descritos en la Patente de los EE.UU. nº 3.855.308, que emplea cobalto, hierro, bismuto, wolframio, molibdeno, silicio, talio y un metal alcalino o alcalinotérreo; y en la patente de los EE.UU. nº 3.799.978, que emplea cobalto, hierro, bismuto, wolframio, molibdeno, silicio y un metal alcalinotérreo, patentes ambas cedidas a Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd.

En el procedimiento de preparación de ácido acrílico, los procedimientos más ampliamente empleados son aquéllos en que se oxida propileno o acroleína a ácido acrílico. Como catalizadores para estos procedimientos se han usado muchas combinaciones diferentes de óxidos de metales. La mayoría de estos catalizadores contienen óxido de molibdeno como componente principal. Algunos de los catalizadores son eficaces para oxidar el propileno directamente a ácido acrílico, aunque esto es frecuentemente función

de las condiciones en las que se usa el catalizador: otros oxidan acroleína al ácido. En cualquier caso, cualquier acroleína no convertida, o acroleína producida en el proceso de oxidación de propileno a ácido acrílico, puede recircularse a la corriente de alimentación y oxidarse posteriormente para formar el ácido acrílico.

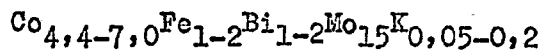
Además de óxido de molibdeno, los catalizadores de la técnica anterior contienen otros muchos metales (usualmente en forma de sus óxidos) que favorecen el efecto catalítico del molibdeno. Los metales de transición del Grupo VIII del sistema periódico, que incluyen hierro, cobalto y níquel, se han empleado en muchos de tales catalizadores. Se han empleado otros seleccionados de diversos grupos de metales del sistema periódico. Así, por ejemplo, se sabe que son útiles el titanio, vanadio, cromo, wolframio y manganeso, de los grupos IVB, VB, VIB y VIIB.

Que sepan los autores, la técnica conocida más próxima a la de la presente invención se encuentra en las patentes de los EE.UU. 3.775.474, 3.833.649, 3.886.092, que enseñan el uso de Mo, V, Cr, Cu y W en diversas combinaciones. Ninguna de ellas describe el uso de tantalio, titanio o niobio, como lo hace la presente invención, ni tampoco la composición de catalizador de la presente invención contiene el wolframio indicado por las tres patentes de los EE.UU. anteriores.

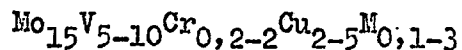
Se ha descubierto ahora que con los catalizadores y los procedimientos de la presente invención se han obtenido mejores conversiones de los reaccionantes, y mayores selectividades para los productos deseados. Además, el uso de la corriente de recirculación como diluyente para el

oxígeno mejora la conversión de propileno hasta alrededor del 99%, y la selectividad para acroleína hasta 97%. La corriente de recirculación consta esencialmente de nitrógeno y los óxidos de carbono. Las características del catalizador permiten usar la corriente de recirculación en lugar de vapor de agua, ahorrando el coste del vapor, así como la posterior separación de agua del producto.

La presente invención se refiere a un catalizador para la oxidación de una olefina inferior que contiene de 3 a 6 átomos de carbono al aldehído análogo no saturado, que consta de óxidos de cobalto, hierro, bismuto, molibdeno y un metal alcalino, en los que las proporciones atómicas de los metales están en los intervalos.



La presente invención se refiere también a un catalizador sobre soporte adecuado para oxidar acroleína a ácido acrílico, que contiene óxidos de molibdeno, vanadio, cromo, cobre y al menos un óxido de tantalio, titanio o niobio, sobre un soporte inerte, en el que las proporciones atómicas de los metales son.



donde M es tantalio, titanio, niobio o mezclas de ellos.

La presente invención se refiere también a

(A) El procedimiento de oxidar en fase de vapor una olefina a un aldehído no saturado, que comprende introducir una mezcla gaseosa de la olefina y oxígeno, junta-

mente con un diluyente inerte, a una temperatura y un tiempo de contacto adecuados, sobre un catalizador que consta de los óxidos de cobalto, hierro, bismuto, molibdeno, potasio y opcionalmente silicio, en el que los metales

5 están presentes en las proporciones atómicas de

$\text{Co}_{4,4-7,0}\text{Fe}_{1-2}\text{Bi}_{1-2}\text{Mo}_{15}\text{K}_{0,05-0,2}$ y, cuando está presente, $\text{Si}_{1-1,5}$.

10 (B) Un procedimiento de oxidación de acroleína en fase de vapor para preparar ácido acrílico, en el que se emplea un catalizador sobre soporte, que comprende emplear un catalizador que contiene óxidos de metales en los que los metales están presentes en la proporción atómica

15 mica

$\text{Mo}_{15}\text{V}_{5-10}\text{Cr}_{0,2-2}\text{Cu}_{2-5}\text{M}_{0,1-3}$

20 donde M es un metal seleccionado del grupo del tantalio, titanio, niobio y sus mezclas.

(C) Un procedimiento en dos etapas para oxidar propileno a ácido acrílico, que comprende

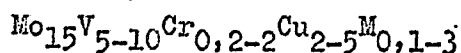
(a) hacer pasar una mezcla gaseosa de propileno y oxígeno, juntamente con un diluyente inerte, a una temperatura y un tiempo de contacto adecuados, sobre un catalizador que consta de los óxidos de cobalto, hierro, bismuto, molibdeno, potasio y silicio, en los que los metales están

25 presentes en las proporciones atómicas de

30 $\text{Co}_{4,4-7,0}\text{Fe}_{1-2}\text{Bi}_{1-2}\text{Mo}_{15}\text{K}_{0,05-0,2}$

y, cuando está presente, $\text{Si}_{1-1,5}$ y

(b) hacer pasar el efluente de (a) sobre un catalizador soportado que contiene óxidos de metales presentes en las proporciones atómicas de



donde M está seleccionado de entre tantalio, titanio, nio-
bio y sus mezclas.

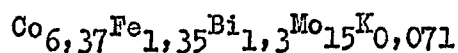
I. Oxidación de olefinas a aldehidos

La preparación de los catalizadores de oxidación empleados en los procedimientos para preparar acroleína se efectúa por evaporación hasta sequedad de disoluciones o suspensiones acuosas de las sales de los componentes metálicos del catalizador. Esto puede hacerse en presencia de un soporte para el catalizador, de modo que los componentes catalíticos están depositados sobre un soporte, o, si están no soportados, los sólidos resultantes pueden pulverizarse y nodulizarse posteriormente por compresión. También puede extruirse y cortarse en forma de nódulos una suspensión espesa o pasta de los componentes catalíticos. Finalmente, los componentes catalíticos soportados y no soportados se calcinan a desde alrededor de 300°C a 600°C (preferiblemente alrededor de 500°C) para formar los óxidos que son los componentes catalíticos empleados en el proceso. Los compuestos originales de los metales no son importantes, siempre que formen los óxidos deseados por calcinación. A veces los compuestos originales de los metales son de tal naturaleza que sus disoluciones coprecipitan, precipitado.

que después se lava y se calcina.

5 Podrían emplearse otros métodos, tales como co-
gelificar los diversos ingredientes y después secar la ma-
sa gelificada de un modo convencional; o la disolución o
el gel pueden secarse por pulverización para formar un ma-
terial en partículas que posteriormente se comprime en
formas adecuadas, o se usa tal como está si el tamaño de
partícula es adecuado para un reactor en lecho fluido.

10 El catalizador consta esencialmente de los óxidos
de los metales cobalto, hierro, bismuto, molibdeno, potasio
y opcionalmente silicio, preferiblemente en forma de nódu-
los, aunque pueden estar sobre soporte de alúmina, carburo
de silicio, u otro material adecuado que no afecte por sí
mismo al proceso de oxidación. El uso del catalizador so-
15 bre un soporte requiere generalmente temperaturas más altas
para conseguir las mismas conversiones que cuando se usan
nódulos. Opcionalmente puede añadirse silicio en una canti-
dad de desde alrededor de 0,5 a 3,0 átomos en las composi-
ciones anteriores. Un catalizador particularmente preferi-
do contiene metales en la proporción atómica de
20



estando presentes los metales en forma de óxidos.

25 Las ventajas del procedimiento de la presente
invención, en el que se emplean los catalizadores preferidos,
son que se consiguen una alta conversión de olefina en un
sólo paso, y una alta selectividad para el aldehído no sa-
turado. Además, las propiedades del catalizador permiten
30 el uso de gas de recirculación como diluyente, lo que mejo-

ra más la conversión de olefina, y usando el gas de reciclo en lugar del vapor empleado en la técnica anterior se reduce el coste de producción. El presente procedimiento permite también el uso de una presión más alta, lo que da como resultado una mayor productividad que la obtenida con los procedimientos convencionales.

Para la preparación del catalizador sin soporte, se ponen en disolución conjuntamente sales solubles de bismuto, hierro y cobalto, por ej. los nitratos de estos metales se disuelven frecuentemente en una disolución acuosa ácida. Las sales de potasio y molibdeno se ponen en disolución por separado, y después se añaden a la disolución de las sales de los demás metales. La sal de molibdeno puede ser molibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que es la forma comercial, y el potasio se añade usualmente en forma de KOH, aunque puede añadirse cualquier sal soluble de potasio, por ej. KNO_3 o KCl , a la disolución de molibdato de amonio, que es ligeramente básica. Al mezclar nitratos y sales de amonio se obtiene una disolución tixotrópica, y ésta tiene que dejarse gelificar antes de secarla y reducirarla, o gelificarse sobre un soporte y después secarse. Así pues, un buen mezclado es esencial para evitar una gelificación prematura y una composición no uniforme del catalizador. Una vez formado el gel, se evapora agua de la mezcla hasta que contiene de 5 a 25 por ciento de agua. Un contenido de agua más preferido es de 8 a 15 por ciento. La mezcla resultante se moldea después en forma de nódulos se seca y finalmente se calcina a una temperatura en el intervalo de desde 475°C a 530°C . En la operación de calcinación, el catalizador se calienta en aire durante un pe-

ríodo de desde 4 a 8 horas, aumentando gradualmente la temperatura desde 200°C a 500-530°C durante la primera hora, y manteniendo después una temperatura en el intervalo de 500-530°C durante el resto del tiempo.

5 Los nódulos de catalizador resultantes tienen una porosidad de más del 60% y contienen poros de los que el 90% son de un tamaño en el intervalo de 0,05 a alrededor de 3,0 micras. El área superficial del catalizador es, preferiblemente, de alrededor de 3 a 15 m²/g. A una superficie menor de alrededor de 3 m²/g, la conversión desciende a 10 menos del 90%, y a más de 15 m²/g se produce una cantidad suficiente de CO y CO₂ para que quede perjudicada la economía del proceso.

15 Cuando se preparan catalizadores sobre soporte, los soportes empleados son los que tienen un área superficial de desde 0,2 a 2 m²/g y una porosidad en que el 90% de los poros contenidos están en el intervalo de desde 50 a 1500 micras de diámetro.

20 Los catalizadores preparados según el método anterior se emplean para preparar acroleína a partir de propileno, o metacroleína a partir de isobutileno. Sin embargo, otras olefinas que contienen hasta 6 átomos de carbono pueden convertirse en los aldehidos no saturados análogos sobre el catalizador de esta invención.

25 El procedimiento en fase de vapor que puede efectuarse sobre el catalizador de la presente invención se lleva a cabo introduciendo una mezcla gaseosa de la olefina, por ej. propileno, juntamente con oxígeno (usualmente en forma de aire). Generalmente se emplea un diluyente inerte, 30 por ej. vapor de agua. El diluyente preferido para el pro-

cedimiento de la presente invención es gas recirculado, que consta de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno y argón. La composición de alimentación utilizable comprende desde 0,2 a 10 por ciento en volumen de olefina, 11,8 a 20 por ciento en volumen de oxígeno, y 88 a 70 por ciento en volumen de gas diluyente. Las temperaturas adecuadas son las comprendidas en el intervalo de 285°C a alrededor de 375°C, y los tiempos de contacto pueden variar, dependiendo de la temperatura, desde 0,5 a 5 segundos. Los intervalos preferidos son una alimentación que contiene de 4 a 8 por ciento en volumen de olefina, 11 a 17 por ciento en volumen de oxígeno, y 84 a 75 por ciento en volumen de diluyente, una temperatura de desde 285°C a 315°C y tiempos de contacto entre 1,8 y 2,8 segundos. En general, el aumento de la presión del material de alimentación disminuye tanto la conversión como la selectividad del catalizador. Las presiones deseables son de 0,7-6,0 kg/cm² manométricos, mientras que el intervalo preferido es desde 1,76 a 5,30 kg/cm² manométricos.

Las pequeñas cantidades de ácido no saturado producido en el proceso no tienen importancia, ya que lo más frecuente es que el producto de aldehído se oxide además al ácido empleando un catalizador que es altamente selectivo para la oxidación de un aldehído al ácido análogo, y el ácido subproducto se lleva a través de esta segunda oxidación y se recupera de la corriente efluente de la misma juntamente con el ácido producido en esta etapa. Si se desea usar el aldehído en algún otro proceso en el que el ácido sería indeseable, el ácido puede separarse simplemente destilando el aldehído, que hierve a temperatura considerable-

mente más baja que el ácido.

Uno de los catalizadores de la técnica anterior, en que se usa wolframio además de los componentes catalíticos de la presente invención, se empleó, usando nitrógeno en lugar de la corriente empleada usualmente en el proceso de la técnica anterior, para hacer acroleína a partir de propileno. En una comparación con el presente catalizador se observó que tenía una selectividad igualmente buena, pero sólo alrededor de la mitad de la conversión de propileno que la del presente catalizador.

II. Oxidación de acroleína a ácido acrílico

La eficacia de los catalizadores hechos a partir de cualquier combinación particular de metales parece estar afectada por el modo en que se han hecho los catalizadores, y por el hecho de si están o no soportados o en forma de nódulos. La porosidad y el área superficial, bien del nódulo o del soporte, son importantes para el rendimiento del catalizador, y determinarán en cierto grado la cantidad de material catalítico empleada sobre el soporte. En la preparación del catalizador es extremadamente importante obtener una distribución uniforme de los diversos óxidos contenidos en él, porque si no puede perderse el efecto de la combinación. El molibdeno y los diversos metales activadores pueden añadirse en forma de sus sales solubles, usualmente en disolución ácida. Algunas veces se mezclan juntos en la misma disolución, pero por los posibles problemas de precipitación prematura, que causaría no uniformidad en el catalizador acabado, lo más frecuente es que los metales se preparen en disoluciones separadas que a su vez se añaden unas

a otras en las condiciones controladas adecuadas. En general, el pH final de las disoluciones está ligeramente en el lado ácido, en alrededor de 6-6,5. El disolvente se evapora después de la disolución de los componentes del catalizador en presencia de un soporte para cargar éste, cuando se usa. Si no están sobre soporte, los componentes se secan y se nodulizan.

La cantidad total de óxidos catalíticos cargados sobre el soporte es desde alrededor de 13% a alrededor de 30% en peso, con respecto al peso combinado de catalizador y soporte. Una carga preferida es desde alrededor de 18% a alrededor de 23%. El soporte preferido es alúmina, y el área superficial del soporte preferido no ha de ser superior a 2 m²/g con una porosidad de 35-65%, estando el 90% de los poros en el intervalo de diámetro de 50-1500 micras.

Los parámetros de composición de la alimentación caudal, temperatura y presión son bien conocidos en la técnica anterior. Así, el aldehído está presente usualmente en la corriente de alimentación en de 1 a 10% en volumen, siendo el resto oxígeno molecular (0,8 a 21% en volumen) y gas inerte. Frecuentemente se usa vapor de agua como gas inerte, aunque como se emplea usualmente, aire como fuente de oxígeno, también hay presente nitrógeno como componente del gas inerte. Las temperaturas empleadas están en el intervalo de 200-400°C y comúnmente se usa una presión de desde 1 a 10 atm. Los tiempos de contacto son usualmente del orden de 0,4 a 15 segundos, dependiendo de la temperatura empleada y de la eficacia del catalizador particular.

El pentóxido de tantalio que se emplea como componente es insoluble y difícil de incorporar en la mezcla de

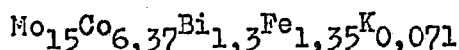
catalizador, y por ello generalmente se pone en suspensión en una disolución de los demás componentes. Un método particularmente preferido de preparar la disolución de componentes del catalizador es emplear el pentóxido de tantalio en forma de una suspensión coloidal. El óxido en polvo disponible en el comercio se hace pasar primero por un molino coloidal antes de mezclarlo con la sílice (cuando se emplea ésta) y después se añade a los restantes componentes como se describe en el ejemplo 18. El uso de un coloide finamente dividido produce un catalizador superior.

III. Oxidación de propileno a acroleína

Ejemplo 1. Preparación de catalizador en nódulos.

Se preparó la disolución A disolviendo 344,6 gramos de nitrato de bismuto en 1200 ml de agua destilada a los que se habían añadido 75 ml de ácido nítrico concentrado. A la disolución resultante se le añadieron 258,4 g de nitrato férrico y 1014 g de nitrato de cobalto. Se preparó la disolución B disolviendo 1448 g de molibdato de amonio en 2750 ml de agua con calentamiento (alrededor de 90°C) y agitación. Una vez disuelto el molibdato de amonio se añadieron 2,18 g de hidróxido de potasio. Se formó un material tixotrópico mezclando la disolución A y la B con agitación. El agua en exceso se separó por calentamiento (alrededor de 100°C) hasta un nivel de agua libre de 9,6 por ciento en peso (90,4% de sólidos). El material de catalizador resultante se transformó en nódulos cilíndricos por compresión en láminas de plástico de 0,95 cm con orificios perforados de 0,64 cm. Los moldes llenos se secaron en estufa (alrededor de 150°C) durante 1 hora, y los nódulos de cata-

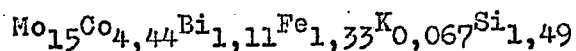
lizador cilíndricos se expulsaron del molde con aire a baja presión inyectado. Los nódulos se calcinaron después en un horno de aire a alrededor de 200°C durante 20 minutos, tras lo cual la temperatura del horno se aumentó en incrementos de alrededor de 50°C cada 20 minutos hasta que se alcanzaron 515°C. La temperatura se mantuvo después en 515°C durante 4 horas. Esto dió como resultado un catalizador que tenía un área superficial de 7,0 m²/g, estando el 85% de los poros en el intervalo de 0,2 a 5 micras de diámetro. La proporción atómica de los elementos metálicos en la composición de catalizador era la siguiente:



15 Ejemplo 2 - Preparación de catalizador sobre soporte

Se preparó la disolución A (1) disolviendo 30,2 g de nitrato de bismuto en 250 ml de agua destilada que contenía 13 ml de ácido nítrico concentrado. Se añadieron (2) 25,2 g de nitrato férrico y 72,5 g de nitrato de cobalto. La disolución A se añadió, con agitación, a 500 cc de soporte de alúmina precalentado (150°C) que tenía un área superficial de menos de 1 m²/g, estando el 90% de los poros en el intervalo de 50 a 420 micras de diámetro, y la mezcla se secó una hora en una estufa a 150°C. Se preparó la disolución B (1) disolviendo (con calor y agitación) 148,4 g de molibdato de amonio en 300 ml de agua destilada. Se continuaron la agitación y el calentamiento justamente hasta que comenzó la turbidez (pasado este punto de enturbiamiento se forma un gel y la disolución no puede usarse), y (2) se preparó una segunda disolución añadiendo

2,09 g de disolución de hidróxido de potasio al 10% a 50 ml de agua destilada y añadiendo 16,8 g de una disolución coloidal al 30% de sílice, y (3) las disoluciones preparadas en (1) y (2) anteriormente se añadieron conjuntamente. Después se añadió la disolución B al soporte recubierto de nitratos (disolución A), con agitación y se siguió la agitación sobre un baño de vapor hasta que se eliminó el exceso de agua. El soporte, impregnado ahora con las sales del catalizador, se colocó en una estufa a 150°C hasta que se secó. El catalizador se calcinó en un horno de aire a 300°C durante 20 minutos, 400°C durante 20 minutos y 425°C durante 5 horas, y después se sacó y se enfrió. Esto dió como resultado un catalizador que tenía un área superficial de 1,7 m²/g, estando el 90% de los poros en el intervalo de 0,05 a 5 micras de diámetro. La proporción atómica de los metales en el catalizador resultante era la siguiente:



Ejemplo 3

Un volumen de 100 ml de los nódulos de catalizador, de 0,48 cm de diámetro x 0,64 cm de longitud, preparados como en el Ejemplo 1, se colocó en un reactor tubular de acero inoxidable de 2,54 cm. El tubo se calentó a 305°C, y una mezcla gaseosa de 5,2 por ciento en volumen de propileno, 60,8 por ciento en volumen de aire y 34 por ciento en volumen de diluyente (nitrógeno) se hizo pasar a través del tubo, con un tiempo de contacto de 2,6 segundos. La conversión de propileno en un sólo paso fué de 93,5%, con selectividades para acroleína y ácido acrílico

de 86,4% y 5,7% respectivamente.

Ejemplo 4

5 En un reactor tubular de acero inoxidable provisto de camisa, de 1,59 cm de diámetro interior, se colocaron 260 ml del catalizador sobre soporte preparado en el
Ejemplo 2. El tubo se calentó a 345°C (empleando un medio de transmisión de calor en la camisa), y una mezcla gaseosa de 5,2 por ciento en volumen de propileno, 67,7 por
10 ciento en volumen de aire y 26,7 por ciento en volumen de nitrógeno como diluyente, se hizo pasar a través del tubo, con un tiempo de contacto de 2,4 segundos. Se obtuvieron una conversión de propileno en un sólo paso de 86%, una selectividad para acroleína de 94% y para ácido acrílico
15 de 3,0%.

Ejemplos 5-16

20 Se prepararon como en el Ejemplo 3 (excepto el Ejemplo 15) catalizadores hechos del modo de los Ejemplos 1 y 2, que tenían diferentes proporciones atómicas, y se sometieron a ensayo como en el Ejemplo 4. En la Tabla I se muestran la composición del catalizador, las temperaturas y los tiempos de contacto a los que se efectuó la reacción, y la conversión de propileno y la selectividad para acroleína y ácido acrílico resultantes.
25

TABLA I

Ejemplo número	Composición del catalizador							Tempo (°C)	Tiempo (seg.)	Conversión (% C ₃ H ₆)	Selectividad (%)		
	Mo	Co	Fe	Bi	K	Si	Acroleína acrílica				Acido	Oxidos de carbono	
5	15	4,6	1,35	1,3	0,07	1,3	310	2,6	86,4	92,9	0,13	6,97	
6	15	5,2	1,35	1,3	0,07	---	315	2,5	93,0	88,7	7,01	4,29	
7	15	6,4	1,35	1,3	0,07	---	310	1,6	90,5	92,2	5,4	1,1	
8	15	7,0	1,35	1,3	0,07	---	300	2,7	93,4	92,0	5,1	2,9	
9	15	4,6	1,35	1,3	0,07	---	295	2,3	92,9	91,0	3,7	5,3	
10	15	4,6	1,35	1,66	0,07	---	300	2,7	79,8	91,1	4,7	4,2	
11	15	4,6	1,73	1,3	0,07	---	340	2,5	78,8	91,2	5,0	3,8	
12	15	7,0	2,03	1,96	0,11	---	315	2,7	87,6	93,1	3,6	3,3	
13	15	5,7	1,66	1,6	0,09	---	300	2,7	92,5	91,4	4,8	3,8	
14	15	5,0	1,0	1,3	0,07	1,3	315	2,9	92,8 [#]	91,8	5,2	3,0	
15	15	4,44	1,28	1,97	0,064	1,5	375	2,7	73	91	3,2	4,0	
16	15	4,64	1,35	1,3	0,07	---	295	2,3	90	90	5,1	4,2	

[#] Este catalizador es un catalizador soportado preparado según el Ejemplo 2.

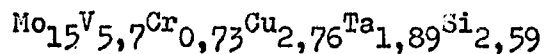
Ejemplo 17

De modo similar se hizo pasar isobutileno (IB) sobre la composición de catalizador del Ejemplo 7, Tabla I, para obtener metacroleína. El catalizador era un nódulo de 0,64 cm de diámetro x 0,64 cm de longitud, que tenía un área superficial de $8,7 \text{ m}^2/\text{g}$, una porosidad de 68%, estando el 83% de los poros entre 0,1 y 3 micras. La concentración de olefinas en el material de alimentación era de alrededor de 6,4 por ciento en volumen, el oxígeno alrededor de 13-14 por ciento en volumen, y el diluyente de nitrógeno alrededor de 80-81 por ciento en volumen. Como comparación se hizo pasar propileno sobre el mismo catalizador, siendo la concentración en la corriente de alimentación de alrededor de 5,7 por ciento en volumen de propileno, alrededor de 13,0 por ciento en volumen de oxígeno y alrededor de 81 por ciento en volumen de diluyente de nitrógeno. La temperatura de reacción, el tiempo de contacto y los resultados obtenidos se dan en la Tabla II.

IV. Oxidación de acroleína a ácido acrílicoEjemplo 18 - Preparación de catalizador

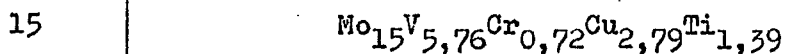
Se preparó una primera disolución calentando 1400 ml de agua destilada, a la que se habían añadido 5 172,7 g de molibdato de amonio, 43,9 g de metavanadato de amonio, y 6,0 g de dicromato de amonio. Se preparó una segunda disolución añadiendo 43,9 g de nitrato cúprico a 75 ml de agua destilada que se había acidificado con 3 ml de ácido nítrico concentrado. Se preparó una tercera disolu- 10 ción añadiendo 27,5 g de pentóxido de tantalio a 28,3 ml de una disolución coloidal al 30% de sílice.

La segunda disolución se añadió gota a gota a la primera disolución con agitación y calentamiento. Una vez completada esta adición, la tercera disolución se añade a las otras dos con calentamiento y agitación continuados. El soporte, esferas de alúmina de 0,64 cm, se precalentó en una estufa a 150°C y después se añadió a la disolución del compuesto anterior, con calentamiento y agitación continuada, para eliminar el agua en exceso. Cuando 15 se hubo separado la mayoría del agua, el soporte se colocó en una estufa a 150°C durante 1 hora, para secarlo. El catalizador seco se calcinó después durante un período de alrededor de 6,5 horas, aumentándose gradualmente la temperatura desde alrededor de 200°C a 400°C durante un período de alrededor de 1,5 horas. La temperatura se mantuvo después en 400°C el resto del tiempo. El catalizador acabado se retiró y se enfrió antes de usarlo. El catalizador preparado como anteriormente contenía alrededor de 19,2% en peso de los óxidos metálicos sobre el soporte del cataliza- 20 dor, y las proporciones atómicas de los metales eran 25 30



Ejemplo 19

Del modo del Ejemplo 18, se preparó otro catalizador en el que el tantalio se sustituyó por titanio. Una vez combinadas las dos primeras disoluciones como en el Ejemplo 18, se añadieron 7,3 g de dióxido de titanio a la disolución en combinación, mientras se continuaba la agitación y el calentamiento. Las operaciones restantes de preparación del catalizador se efectuaron como anteriormente. El catalizador contenía 19,2% en peso de los óxidos metálicos sobre el soporte, y tenía las siguientes proporciones atómicas de los metales:



Ejemplo 20 - Utilización del catalizador

El catalizador del Ejemplo 18 se colocó en un reactor de acero inoxidable hecho de tubo de 2,54 cm y 3,05 m de longitud, dentro de una tubería concéntrica que contenía un fluido de cambio de calor para controlar la temperatura. La alimentación al reactor contenía 5,6 moles% de acroleína, 30 moles % de nitrógeno (como diluyente) y oxígeno, siendo la proporción molar de oxígeno a acroleína de 1,48. La temperatura en el reactor era de 300°C. El tiempo de contacto era de 2,9 segundos. Cuando esta corriente de alimentación se hizo pasar a través del reactor sobre el anterior catalizador, dió como resultado una conversión de 99,3% de la acroleína, y dió una selectividad para ácido acrílico de 93,4%, yendo el 4,4% a óxidos de car-

bono. De modo similar se sometieron a ensayo catalizadores de diversas composiciones. El % molar de acroleína en la alimentación de cada uno de los ejemplos siguientes estaba en el intervalo de desde alrededor de 4,5 a alrededor de 5,5%. Los resultados se muestran en la Tabla III.

TABLA III

Ejemplo número	Componentes del catalizador								Temp. del reactor (°C)	Tiempo de contacto (seg)	Conv. (% de acrol)	Selectividad	
	Mo	V	Cr	Cu	Ta	Nb	Si	% ac. acr.				% Oxidos de Carbono	
21	15	6,67	0,93	3,22	2,2	--	2,92	280	3,5	95	89	9,6	
22	15	5,7	0,72	2,76	1,89	--	--	289	2,5	95,1	94,8	5,2	
23	15	5,7	0,72	2,76	1,89	--	2,59	300	2,9	99,5	93,0	6,0	
24	15	5,7	1,09	2,76	1,89	--	--	301	2,2	89,8	91,2	8,8	
25	15	5,71	0,74	2,76	--	1,78	4,2	283	3,7	96,0	88	9,5	
26 ^{##}	15	5,47	0,71	2,64	1,82	--	2,9	276	3,2	98	91	9,0	
27 ^{###}	15	7,48	1,51	2,75	--	1,14	--	280	3,1	89,4	88,1	10,2	
28 ^{###}	15	5,75	0,73	2,78	1,89	--	--	289	2,2	94,9	96,3	3,7	

[#] Sólo se emplearon 2,6 moles % de acroleína en la corriente de alimentación

^{###} El catalizador se preparó empleando una forma coloidal de tantalio.

Ejemplo 29

5 Del modo del Ejemplo 19, se prepararon otros catalizadores que contenían diferentes cantidades de titanio. Se sometieron a ensayo como en el Ejemplo 20, y los resultados se dan en la Tabla IV. Todos los componentes son los mismos que en el Ejemplo 19, excepto el titanio, cuya proporción atómica se da en la columna marcada con (x).

TABLA IV

($\text{Mo}_{15}\text{V}_{5,76}\text{Cr}_{0,72}\text{Cu}_{2,79}\text{Ti}(x)$)

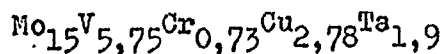
<u>Catalizador</u>	<u>(x)</u>	<u>Temp. del reactor (°C)</u>	<u>Tiempo de contacto (seg.)</u>	<u>Conv. % acrol</u>	<u>Selectividad</u>	
					<u>% de acril</u>	<u>% de Oxidos de carbono.</u>
A	0,99	291	3,43	87,7	94,0	5,9
B	1,19	291	3,45	94,6	93,8	6,2
C	1,39	290	3,57	99,2	95,2	5,4
D	1,46	280	3,59	98,5	95,0	5,0
E	1,85	291	2,62	98,7	94,2	5,8
F	2,18	294	3,51	97,3	93,8	6,2
G	3,0	291	3,3	98,4	92,2	6,9

Ejemplo 30

En una preparación preferida del catalizador, se preparó una primera disolución calentando 6000 ml de agua destilada, a los que se habían añadido 1427,6 g de molibdato de amonio, 362,8 g de metavanadato de amonio y 49,0 g de dicromato de amonio. Se preparó una segunda disolución añadiendo 363 g de nitrato cúprico a 150 ml de agua destilada que se había acidificado con 20 ml de ácido nítrico concentrado. Se preparó una tercera disolución añadiendo 226,4 g de pentóxido de tantalio coloidal, de un tamaño de menos de 1 micra, a 500 ml de agua.

La segunda disolución se añadió gota a gota a la primera disolución con agitación y calentamiento. Completada esta adición, la tercera disolución se añade a las otras dos, con calentamiento y agitación continuados. El soporte, esferas de alúmina de 0,64 cm, se precalentó en una estufa a 150°C y después se añadió a la disolución compuesta anterior, con agitación y calentamiento continuados, para eliminar el exceso de agua. Cuando se hubo eliminado la mayor parte del agua, el soporte se colocó en una estufa a 150°C durante 1 hora para secarlo. El catalizador seco se calcinó después durante un período de alrededor de 6,5 horas, aumentándose gradualmente la temperatura desde alrededor de 200°C hasta 400°C durante un período de alrededor de 1,5 horas. La temperatura se mantuvo después en 400°C durante el resto del tiempo. El catalizador acabado se retiró y se enfrió antes de su uso. El catalizador preparado como anteriormente contenía alrededor de 22,3% en peso de los óxidos de metales sobre el soporte de catalizador, y las proporciones atómicas de los metales

eran:



5 Cuando se empleó para oxidar acroleína del modo del Ejemplo 20, el anterior catalizador dió una conversión de 99,8% y una selectividad de 96,5% para ácido acrílico.

10 Ejemplo 31'

Se empleó un catalizador para la oxidación de propileno a acroleína, en conjunción con un catalizador para la oxidación de acroleína a ácido acrílico, en una operación en serie del modo siguiente:

15 Una composición de óxidos metálicos que contenía proporciones atómicas de los metales de $\text{Mo}_{15}\text{Co}_{6,7}\text{Fe}_{1,35}\text{Bi}_{1,3}\text{K}_{0,011}$, transformada en nódulos de 0,64 cm de diámetro y 0,64 cm de espesor, se colocó en una primera columna que era un reactor tubular de acero inoxidable de 3,66 m de altura y 3,2 cm de diámetro. Una conducción comunicaba esta primera columna con una segunda columna de 5,8 m de larga x 3,81 cm de diámetro interior, del mismo acero inoxidable, en la que introdujo como relleno el catalizador sobre soporte del Ejemplo 30. Cada columna se calentó por medio de un fluido de cambio de calor que circulaba a través de un tubo concéntrico exterior. En la primera columna se introdujo una corriente gaseosa que contenía 5,3 moles% de propileno, 9,4 moles% de oxígeno, y el resto nitrógeno, a una presión de 2,13 kg/cm² manométricos y un caudal de 5,67 kg/hora, para obtener un

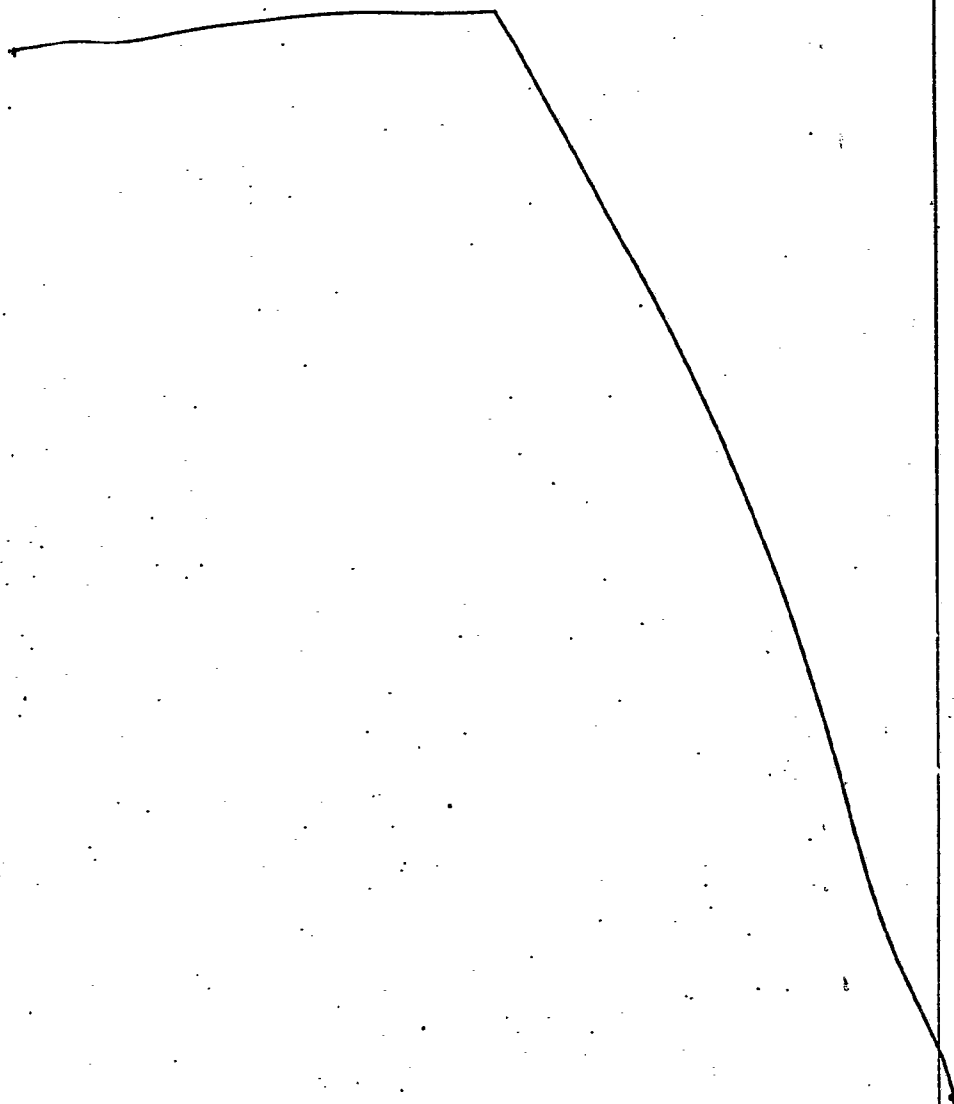
20

25

30

5

tiempo de contacto de 2,19 segundos. La alimentación se precalentó a una temperatura de 325°C, y la primera columna de reacción se mantuvo a 331°C. La corriente de salida se hizo pasar a través de la conducción que iba a la segunda columna, que se mantuvo a 279°C. El tiempo de contacto en la segunda columna era de 4,87 segundos. Los gases de salida de la segunda columna se enfriaron y los gases no condensables se recircularon a la primera columna. La conversión de propileno fué de 98,3% y el rendimiento a ácido acrílico fué de 89%.



1

5

REIVINDICACIONES

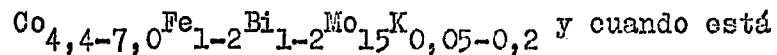
10

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

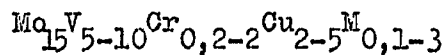
1ª.- Un procedimiento en dos etapas para oxidar propileno a ácido acrílico, que comprende (A) hacer pasar una mezcla gaseosa de propileno y oxígeno juntamente con un diluyente inerte, a una temperatura y un tiempo de contacto adecuados, sobre un catalizador que consta de los óxidos de cobalto, hierro, bismuto, molibdeno, potasio y silicio, en el que los metales están presentes en las proporciones atómicas de

20



25

presente, $\text{Si}_{1-1,5}$, y (B) hacer pasar el efluente de (A) sobre un catalizador sobre soporte que contiene óxidos de metales presentes en las proporciones atómicas de



30

23068

POOR
QUALITY

1 - donde M está seleccionado de entre tantalio, titanio, niobio y sus mezclas.

2ª.- Un procedimiento en dos etapas para oxidar propileno a ácido acrílico.

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

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

10

Madrid, 27 JUN. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

15

20

25

30

23068

jga

POOR
QUALITY