



20
COTC, BOIJ

429.309

PATENTE DE INVENCION

Ref: Case No. TY-205

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar ácidos carboxílicos insaturados.

=====

Solicitante: MITSUBISHI RAYON CO., LTD., entidad japonesa, residente en No. 8, 2-chome Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo, Japón.

=====

Esta invención se refiere a un proceso para preparar ácidos carboxílicos insaturados a partir de aldehídos insaturados utilizando un catalizador del tipo del fósforo-molibdeno-arsénico conteniendo un grupo amonio.

5.



- Se conocen diversos catalizadores que se han utilizado en la oxidación catalítica en fase gaseosa de los aldehidos insaturados. Por ejemplo, pueden mencionarse los catalizadores revelados en las patentes de los Estados Unidos Número 3.475.488; 3.567.773; 3.646.127; 3.649.684; 3.686.294 y DE 2.251.364. Entre estos catalizadores, un catalizador del tipo molibdeno-vanadio muestra un excelente efecto en la oxidación de la acroleína, pero este catalizador no es adecuado para oxidación de la metacroleína. Un catalizador del tipo fósforo-molibdeno-arsénico proporciona buenos resultados en la oxidación de la metacroleína cuando tiene una composición específica, pero aún es insuficiente y plantea problemas que deben resolverse. Por ejemplo, como catalizador tiene una duración muy breve. Los catalizadores de otros tipos no proporcionan buenos resultados en la oxidación de la metacroleína.
5. Hemos realizado trabajos de investigación con el fin de mejorar estos defectos propios del catalizador del tipo fósforo-molibdeno-arsénico, y como resultado hemos comprobado que cuando un grupo amonio se incorpora a un catalizador de este tipo y en el sistema catalizador está presente al mismo tiempo al menos un metal específico, puede prolongarse de manera considerable la duración del catalizador mientras que la actividad y la selectividad se mantienen a nivel elevado. Basándonos en este dato hemos llegado a la presente invención.
10. Un objeto primario de la presente invención es el de proporcionar un proceso para preparar ácidos carboxílicos insaturados, especialmente ácido metacrílico, en gran rendimiento a partir de aldehidos insaturados, especialmente la metacroleína.
15. Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un catalizador que tenga una gran duración y que proporcione ácidos carboxílicos insaturados en gran rendimiento cuando se utiliza para la oxidación catalítica de los aldehidos insaturados.
- 20.
- 25.
- 30.



5. Entre los catalizadores que pueden utilizarse en la presente invención se incluye el molibdeno, fósforo, arsénico, un grupo amonio y al menos un miembro seleccionado entre el grupo formado por el vanadio, el volframio, cobre, hierro, manganeso y estaño, como componentes indispensables, y al menos un miembro seleccionado entre el grupo formado por el litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, como componente optativo.

10. Más específicamente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de ácidos carboxílicos insaturados, que comprende la oxidación catalítica de un aldehído insaturado en la fase gaseosa a una temperatura de 240 a 390°C con oxígeno molecular para formar un ácido carboxílico insaturado correspondiente, en el que la oxidación catalítica se lleva a cabo en presencia de un catalizador que tiene una composición representada por la siguiente fórmula general:



20. en la que a, b, c, e, f y g representan una relación atómica de cada componente, siendo a de 0,03 a 0,2, b 1, c de 0,015 a 0,15, e de 0,03 a 1, f de 0 a 0,17 y siendo g un valor determinado por la valencia del elemento presente en el catalizador. d designa el número del grupo amonio, que se encuentra en una gama de 0,01 a 0,3 X es al menos un metal seleccionado entre el grupo formado por el vanadio, el volframio, el cobre, el hierro, el manganeso y el estaño. E Y es al menos un elemento alcalino seleccionado entre el grupo formado por el litio, sodio, potasio, rubidio y cesio.

30. La relación atómica de cada componente del catalizador utilizado en la presente invención es crítica, y si la relación atómica



- está fuera de la gama anteriormente especificada, no puede obtenerse un catalizador con propiedades suficientes. La cantidad de elemento metálico representado por X en la fórmula general anterior puede escogerse dentro de una gama, expresada en términos de la relación atómica con el molibdeno, de 0,003 a 1. Cuando se utiliza como metal X un miembro seleccionado entre el vanadio, volframio, el cobre, el hierro y el manganeso, se prefiere que la relación atómica entre el metal X y el molibdeno se encuentre dentro de una gama de 0,003 a 0,25, especialmente de 0,006 a 0,2. Cuando están presentes dos o más de tales metales, se prefiere que la suma de la relación atómica entre los metales y el molibdeno se encuentre dentro de la mencionada gama. Si la relación atómica está por debajo de la misma, no puede obtenerse un efecto suficiente, y si la relación atómica está por encima de dicha gama, la duración del catalizador se prolonga aún más, pero disminuye la selectividad. Cuando se utiliza estaño como metal X, se prefiere que la relación atómica con el molibdeno se encuentre dentro de una gama de 0,003 a 1, especialmente de 0,006 a 5. En caso de que se utilicen en combinación estaño y un metal seleccionado entre el vanadio, volframio, cobre, hierro y manganeso como el componente metálico X, se prefiere que la suma de la relación atómica del estaño y el otro metal esté dentro de la gama de 0,003 a 1, especialmente de 0,01 a 0,5, y que la relación atómica entre el metal distinto del estaño con el molibdeno sea inferior a 0,25, especialmente menos de 0,2. Si se emplea estaño como metal X, aún cuando se haga presente en cantidad relativamente importante en comparación con el otro metal, la reducción de la selectividad no es tan importante y, por consiguiente, cabe esperar una importante mejora en la duración del catalizador. Entre los elementos metálicos representados por X, el más preferido es el cobre.
- La cantidad de metal alcalino representado por Y en la fórmula general anterior se escoge dentro de una gama, expresada en tér-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



minos de la relación atómica con el molibdeno, de 0 a 0,17, especialmente de 0,001 a 0,12. Si la cantidad de metal alcali Y está más allá de dicha gama, se observa reducción de la selectividad.

5. En el catalizador de la presente invención, se considera que el grupo amonio está presente en forma de sal. El grupo amonio se incorpora al catalizador en una cantidad de 0,01 a 0,3 moléculas por átomo de molibdeno, preferentemente de 0,01 a 0,2 moléculas.

10. El estado químico de cada elemento componente del catalizador de la presente invención es muy complicado y no ha sido totalmente aclarado en qué estado químico está presente en el catalizador cada elemento componente. No obstante, se ha supuesto que cada componente no está presente en forma de un simple óxido, sino que el catalizador de esta invención se encuentra en forma de un compuesto heteropoli-ácido y el grupo amonio está presente en forma de una sal de dicho heteropoli-ácido. En la presente invención, no se prefiere que todo -

15. el heteropoli-ácido del catalizador se combine con el grupo amonio para formar una sal, porque en dicho caso no procede la reacción que se pretende realizar. Por el contrario, si cada componente está presente en forma de un heteropoli-ácido sin formar una sal con el grupo amonio,

20. la estructura aniónica del heteropoli-ácido se descompone rápidamente en óxidos mientras que la oxidación se efectúa a una temperatura de más de 300°C, y disminuye la actividad. En este caso, se reduce la actividad de arranque de hidrógeno del aldehído insaturado y no puede obtenerse un catalizador con elevada actividad. No obstante, si

25. están presentes al mismo tiempo en el catalizador el heteropoli-ácido con una actividad de suministro de protones y una sal de amonio del mismo, la estructura aniónica puede mantenerse de manera más estable en el heteropoli-ácido que en caso de que sólo esté presente en el catalizador el heteropoli-ácido, con el resultado de que se mejora la selectividad y al mismo tiempo puede prolongarse la duración del catali

30.



zador.

5. Cuando se incorpora un elemento metálico representado por X al catalizador compuesto por molibdeno, fósforo, arsénico, un grupo amonio y oxígeno, puede aumentarse mucho la duración del catalizador. La razón aún no ha sido del todo aclarada, pero en vista del hecho conocido de que en un catalizador que contiene molibdeno, cuando disminuye la concentración del oxígeno adsorbido, se reducen la actividad y la selectividad se ha supuesto que la concentración de oxígeno adsorbido aumenta con la presencia del elemento X, y, por consiguiente, se eleva la actividad y se prolonga la duración del catalizador.

10. El catalizador de la presente invención se trata térmicamente a una temperatura de 300 a 440°C antes de ser utilizado para la reacción. Una temperatura preferida de tratamiento térmico se encuentra dentro de una gama de 380 a 430°C. En caso de que la temperatura del tratamiento térmico supere los 440°C, se reducen tanto la actividad como la selectividad del catalizador, y si la temperatura del tratamiento térmico excede los 460°C, se hace totalmente evidente esta reducción. Así, en el catalizador que se utiliza en la presente invención, existe un límite superior muy definido en la temperatura de tratamiento térmico. Por otra parte, el límite inferior del tratamiento térmico no es tan crítico, pero a una temperatura de tratamiento térmico que no supere unos 300°C, es difícil obtener un catalizador con propiedades estables. El tiempo de tratamiento térmico varía según la temperatura de tratamiento térmico, pero, en general, se prefiere realizar el tratamiento térmico durante 30 minutos a varios días. Es conveniente que el tratamiento térmico se efectúe en el aire o en el aire diluido. Si es necesario, se puede emplear como tratamiento aire atmosférico al que se ha incorporado una sustancia reductora a baja concentración.

20. 25. 30. La preparación del catalizador que se utiliza en la presen-



te invención puede llevarse a cabo según los procedimientos conocidos a los entendidos en la materia. Es conveniente que los materiales de partida se mezclen íntimamente entre sí, pero el procedimiento de mezclado no es particularmente crítico. En tanto que se evite la distribución irregular de los componentes, en la presente invención puede emplearse cualquiera de los procedimientos convencionales tales como el procedimiento de evaporación hasta la sequedad, procedimiento de precipitación, procedimiento de mezcla con óxido y similares.

Como materiales de partida del catalizador, se utilizan compuestos de amonio tales como el molibdato de amonio, el fosfato de amonio, el fosfomolibdato de amonio, el arsenomolibdato de amonio, etc. Los elementos representados por X se utilizan en forma de óxidos, nitratos, sales de amonio y similares, y los elementos alcalinos representados por Y se utilizan en forma de óxidos, nitratos, hidróxidos y similares.

Cuando se utilizan componentes catalizadores en forma de sales de amonio tal como se ha indicado anteriormente, la introducción del grupo amonio en el catalizador se obtiene por dichas sales de amonio. En caso de que no se emplee dicha sal de amonio como material de partida, se emplea preferentemente amoniaco acuoso. Por ejemplo, una mezcla homogénea para utilizar en la preparación de la invención puede obtenerse disolviendo en amoniaco acuoso un catalizador del tipo ya utilizado de fósforo-molibdeno-arsénico y añadiendo a la solución resultante otros componentes metálicos.

Una mezcla homogénea de los materiales de partida se seca y se trata térmicamente a una temperatura de 300 a 440°C durante 30 minutos a varios días, con lo que puede obtenerse un catalizador al que está incorporado el grupo amonio. La cantidad del grupo amonio incorporado al catalizador es de 0,01 a 0,3 molécula por átomo de molibdeno.



5. Como otro procedimiento para introducir el grupo amonio en el catalizador, puede mencionarse un procedimiento que comprende tratar un catalizador desactivado con amoniaco o amoniaco acuoso. Por ejemplo, cuando se trata en un recipiente de reaccion un catalizador desactivado por uso a elevada temperatura o uso durante mucho tiempo, con amoniaco acuoso liquido o gaseoso, puede introducirse una cantidad determinada del grupo amonio.

10. El catalizador que se utiliza en el proceso de la invencion puede aplicarse a la reaccion en forma soportada por un vehiculo inerte como la alúmina, el carburo de silicio y la perlita o en forma diluida con dicha sustancia inerte. Si el contenido de tal vehiculo es demasiado elevado en la composicion total de catalizador, disminuye, la actividad aparente del catalizador. Por consiguiente, es conveniente que el contenido del vehiculo en la composicion total del catalizador sea inferior al 70% en peso.

15. El tipo de recipiente de reaccion en el que se introduce el catalizador anteriormente citado no es particularmente critico, y en la presente invencion puede utilizarse un recipiente de reaccion del tipo de lecho fijo o bien un recipiente de reaccion del tipo de lecho fluidificado.

20. El aldehido insaturado que debe oxidarse en el proceso de la presente invencion incluye la acroleina, la metacroleina y una mezcla de acroleina y metacroleina y puede utilizarse como material de partida, si es necesario, el proceso de la presente invencion es particularmente efectivo para la oxidacion de la metacroleina. La metacroleina que se obtiene por oxidacion catalitica del isobutileno o butanol terciario puede utilizarse como está o bien despues de haber sido purificada.

25. La concentracion del aldehido insaturado en el gas de alimentacion puede variarse dentro de una amplia gama, pero en general
30.



se prefiere que la concentración del aldehído insaturado se encuentre dentro de una gama del 1 al 20% en volumen, especialmente del 3 al 15% en volumen. En el proceso de la invención, se utiliza como oxidante - oxígeno molecular, y desde el punto de vista económico es preferible que se emplee aire. Si es necesario, se puede también emplear aire - enriquecido con oxígeno puro. Se prefiere que la concentración de oxígeno en el gas de alimentación, expresada en términos de la relación molar con el aldehído insaturado, se encuentre dentro de una gama de 0,3 a 4, especialmente de 0,4 a 2,5. La mezcla gaseosa de partida, - puede diluirse con gases inertes tales como nitrógeno, vapor, dióxido de carbono y similares.

La reacción de oxidación se lleva a cabo bajo una oxidación que varía desde la presión atmosférica a varias atmósferas. La velocidad espacial del gas de alimentación varía según la temperatura y - presión de la reacción, pero se prefiere en general que la mezcla gaseosa de partida se alimente a una velocidad espacial de 300 H^{-1} a 10.000 H^{-1} . La temperatura de reacción se escoge dentro de una gama de 240 a 390°C , pero en general se prefiere que se efectúe la reacción entre 270 y 340°C . Una de las principales características de la presente invención es la de que pueda realizarse a temperatura tan baja la reacción de oxidación.

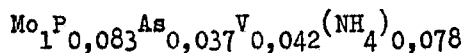
A continuación se ilustrará la invención por medio de los siguientes ejemplos no limitativos, En estos Ejemplos, todas las "partes" son en peso y la selectividad del ácido carboxílico insaturado se expresa en términos de la relación (porcentaje) entre la cantidad (mol) del ácido carboxílico insaturado formado y la cantidad (mol) - del aldehído insaturado reaccionado. El tiempo de reacción es el que se mide a partir del punto en el que se establecen realmente las condiciones de reacción que se describen en los ejemplos.

Ejemplo 1:



177 partes de paramolibdato de amonio se disolvieron en —
500 partes de agua pura mantenida a unos 60°C, y a esta solución se
añadieron 9,6 partes de ácido fosfórico al 85% y 10,5 partes de una so-
lución acuosa al 50% de ácido arsénico. A continuación se añadió a —
5= esta mezcla una solución de 4,88 partes de matavanadato de amonio en
150 partes de agua. La solución mezclada resultante se sometió a eva-
poración hasta sequedad calentando bajo agitación, y el sólido resul-
tante se secó a 150°C durante 16 horas. El sólido seco resultante se
10. pulverizó en un molino de bolas, se moldeó por compresión, se colocó
en un horno eléctrico y se trató térmicamente. El tratamiento térmi-
co se efectuó elevando la temperatura de 100 a 400°C, a una veloci-
dad de 20°C por hora, manteniéndose el sólido a 400°C durante 16 ho-
ras. El catalizador así obtenido contenía el fósforo y los componen-
tes metálicos en la siguiente relación atómica:

15.



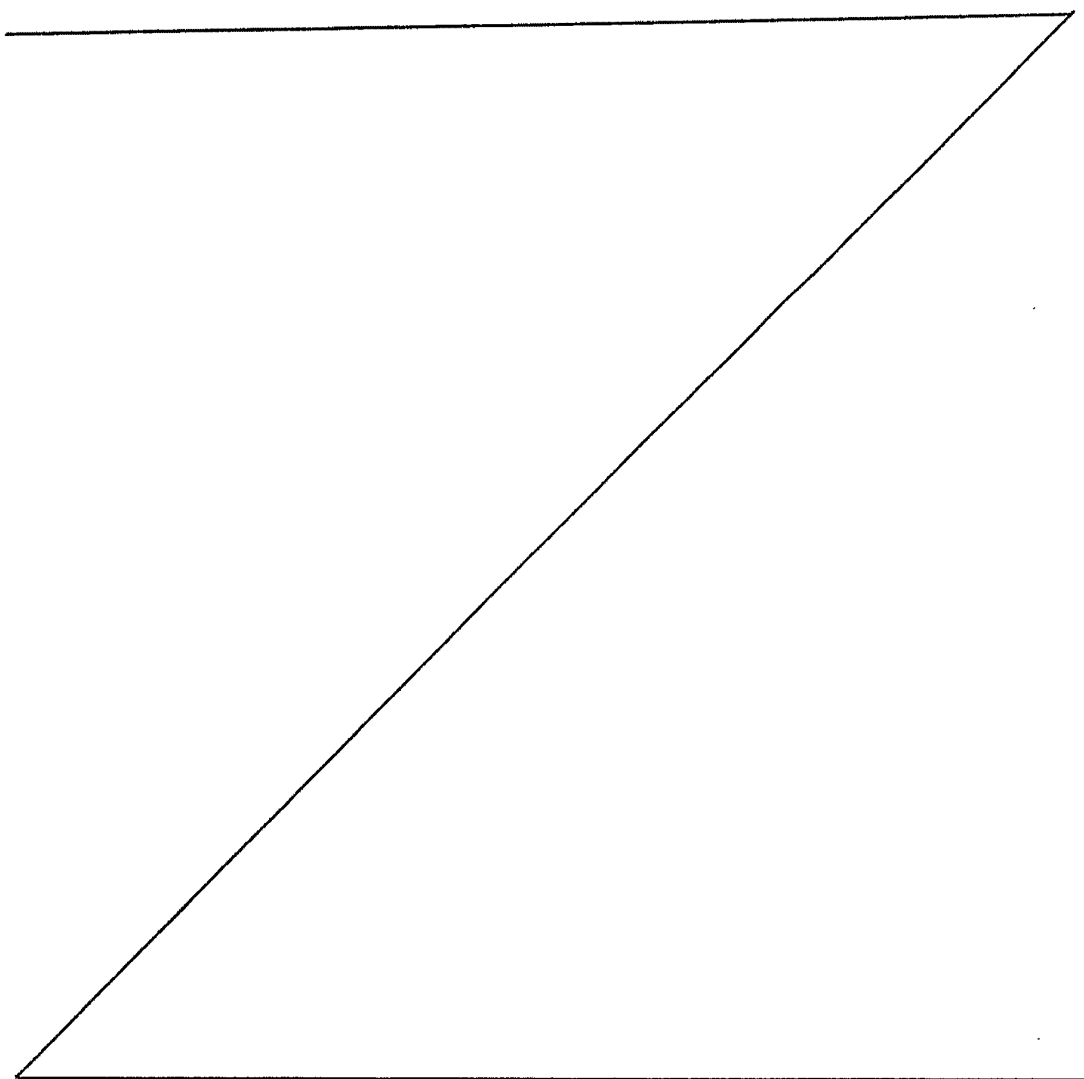
Este catalizador se introdujo en un recipiente de reacción
del tipo de lecho fijo y se mantuvo a 295°C, introduciéndose la reac-
ción del tipo de lecho fijo y se mantuvo a 295°C, introduciéndose en
20. el recipiente de reacción y a una velocidad de 2.000 h⁻¹ una mezcla
gaseosa formada por un 5% en volumen de metacroleína, un 5% de oxige-
no, un 20% de volumen de vapor y un 70% en volumen de nitrógeno. En
estas condiciones, la reacción se llevó a cabo durante un largo tiem-
25. po. A intervalos determinados, se tomaban muestras y analizaban por
cromatografía gaseosa o similar del gas de reacción desprendido del
depósito de reacción, para examinar la actividad del catalizador. En
la tabla 1 se muestran los resultados.

30.



T A B L A I

<u>Tiempo de reacción</u> <u>(horas)</u>	<u>Conversión de la meta</u> <u>croleína (%)</u>	<u>Selectividad al ácido</u> <u>metacrílico (%)</u>
4	57,1	84,9
240	58,0	85,2
480	57,7	85,5
960	57,5	85,8
1.440	55,9	85,0

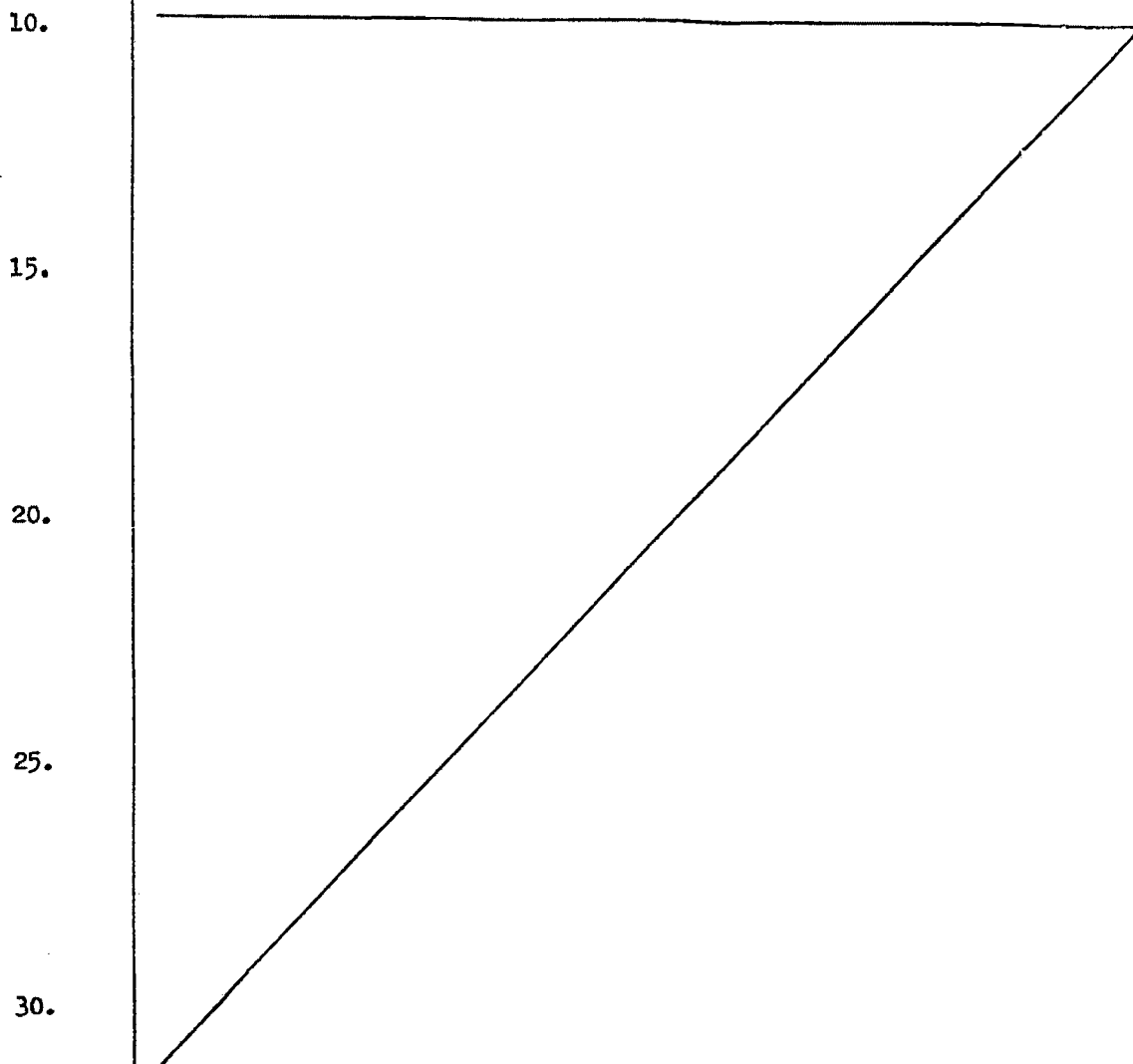




Ejemplo 2:

5. Se efectuó la oxidación de la acroleína utilizando el catalizador preparado en el Ejemplo 1. La mezcla gaseosa de partida estaba formada por un 5% en volumen de acroleína, un 5% en volumen de oxígeno, un 20% en volumen de vapor y un 70% en volumen de nitrógeno. La temperatura de reacción se ajustó a 300°C. El resto de los procedimientos y condiciones de operación fueron similares a los adoptados en el ejemplo 1.

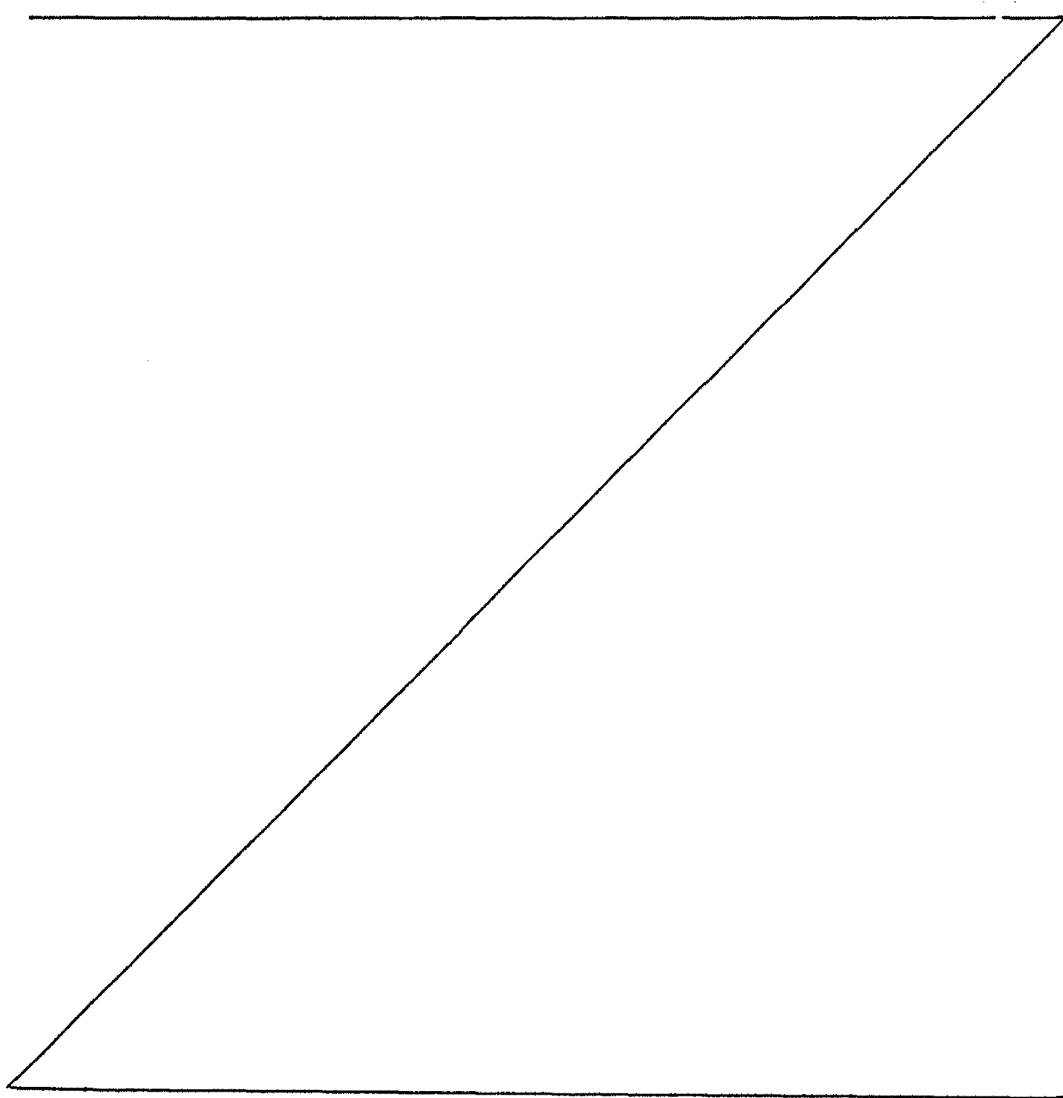
En la tabla 2 se resumen los resultados de este experimento.





T A B L A 2

<u>Tiempo de reacción</u> <u>(horas)</u>	<u>Conversión de la</u> <u>acroleína (%).</u>	<u>Selectividad al ácido</u> <u>acrílico (%).</u>
4	55,3	86,9
240	56,1	87,2
480	55,9	87,5
960	56,0	87,0
1.440	55,1	86,7

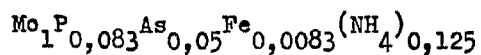




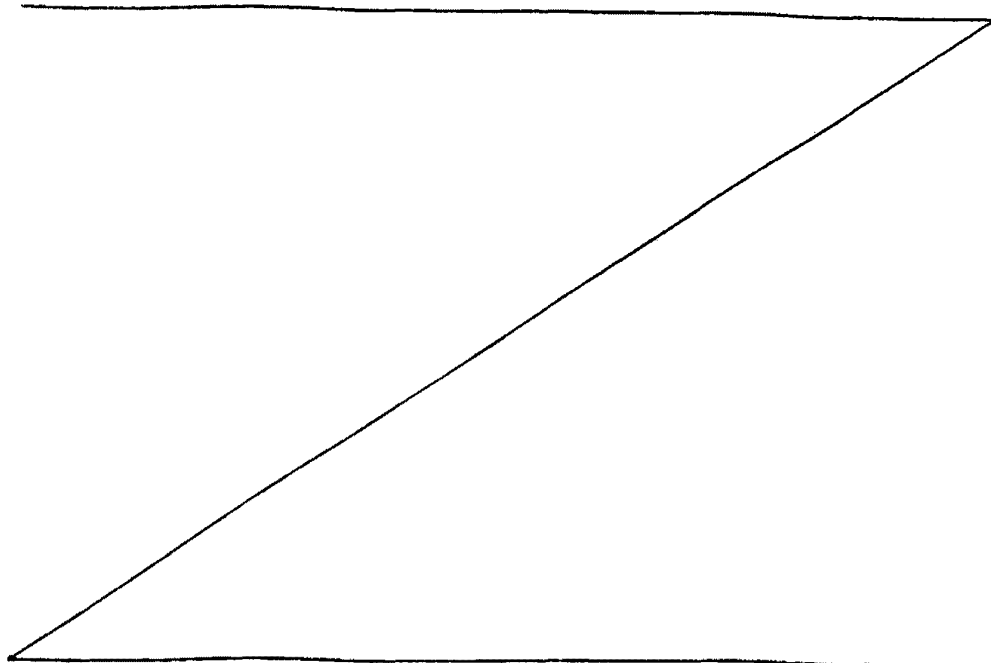
Ejemplo 3:

5. Se preparó un catalizador del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto que la solución acuosa de ácido arsénico se cambió por 4,95 partes de anhídrido arsenoso, la solución acuosa de metavanadato de amonio se cambió por una solución de 3,37 partes de nitrato férrico en 50 partes de agua y las condiciones del tratamiento térmico se cambiaron de manera que la temperatura máxima fuese de 380°C y el período durante el cual se mantuvo esta temperatura fue de 24 horas. La relación atómica entre el fósforo y los componentes metálicos del catalizador resultante fue la siguiente:

10.



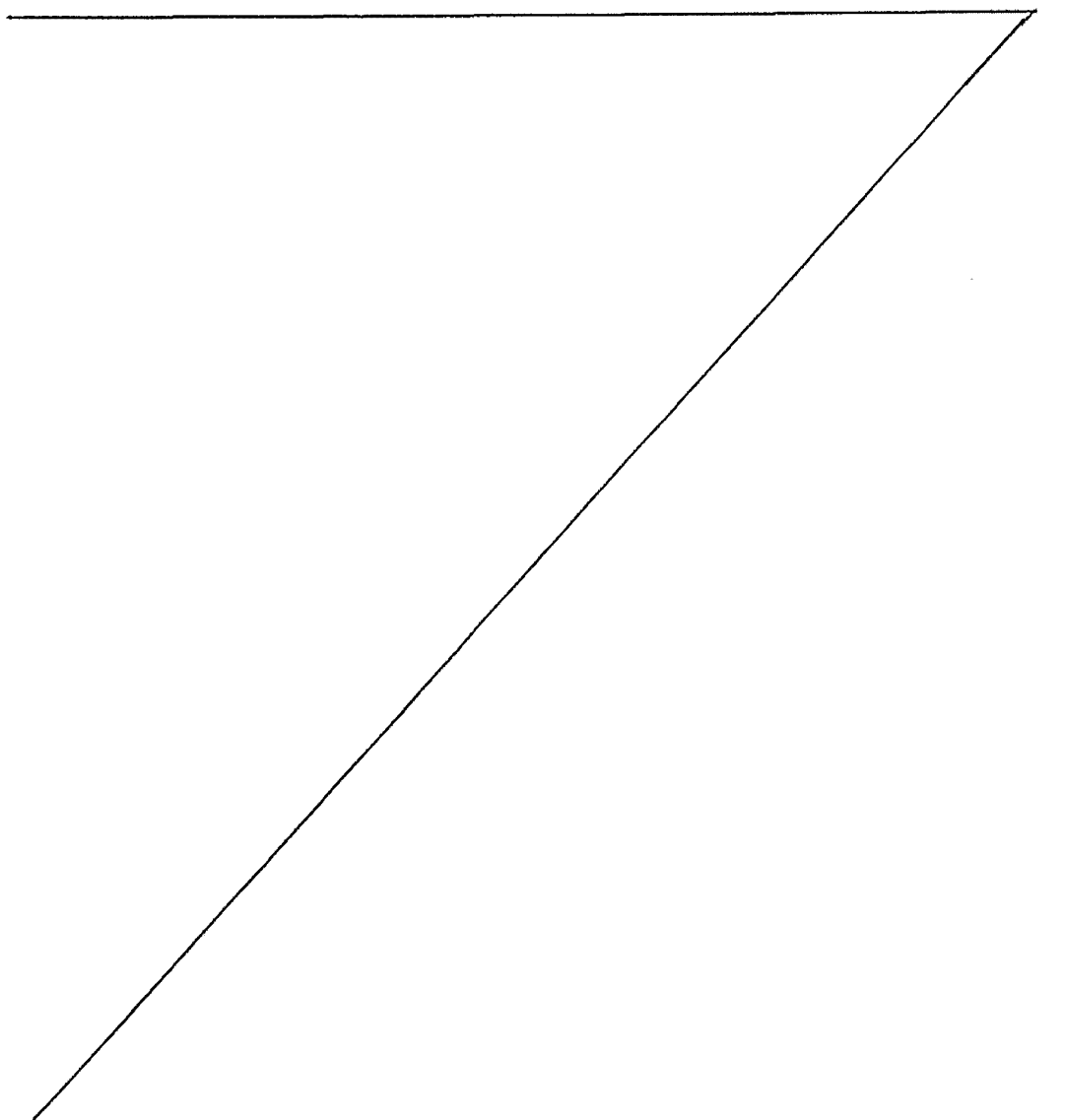
15. Con el uso del catalizador así obtenido, se realizó la oxidación de la metacroleína en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto que la temperatura de reacción cambió a 305°C, para obtener los resultados que aparecen en la tabla 3.





T A B L A 3

<u>Tiempo de reacción</u> <u>(horas)</u>	<u>Conversión de la</u> <u>metaolefina (%)</u>	<u>Selectividad al ácido</u> <u>metaorfilico (%)</u>
4	48,0	84,0
240	50,2	86,3
480	50,0	86,5
960	50,1	86,0





Ejemplos 4 a 7:

5. El catalizador se preparó en la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto que el metavanadato de amonio utilizado en el ejemplo, se cambió por paravolframato de amonio o nitrato de manganeso y en algunos ejemplos se cambiaron la cantidad de ácido arsénico añadido, la temperatura máxima de tratamiento térmico y/o el tiempo máximo de mantenimiento de la temperatura.

10. Con el uso de los catalizadores así preparados, se llevó a cabo la oxidación de la metacroleína o acroleína en las mismas condiciones que en los ejemplos 1 ó 2 excepto que la temperatura de reacción se cambió como se indica en la tabla 4.

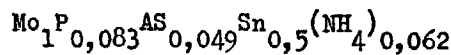
En la tabla 4 se resumen los catalizadores, las condiciones de reacción y los resultados de los experimentos.

Ejemplo 8:

15. 204 partes de ácido fosfomolibdico ($P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 72H_2O$) se disolvieron en 500 partes de agua pura, añadiéndose a la solución — 4,8 partes de anhídrido arsenoso. A continuación se añadieron a la — solución 75,0 partes de polvo fino de óxido estannico. Bajo agitación, se incorporaron a la suspensión resultante 150 partes de amoniaco —

20. acuoso al 28%, y la mezcla resultante se sometió a evaporación por calentamiento hasta que se secó. Los procedimientos posteriores se — realizaron de la misma forma que en el ejemplo 1, y en la fase final, el tratamiento térmico se llevó a cabo a 400°C durante 16 horas para

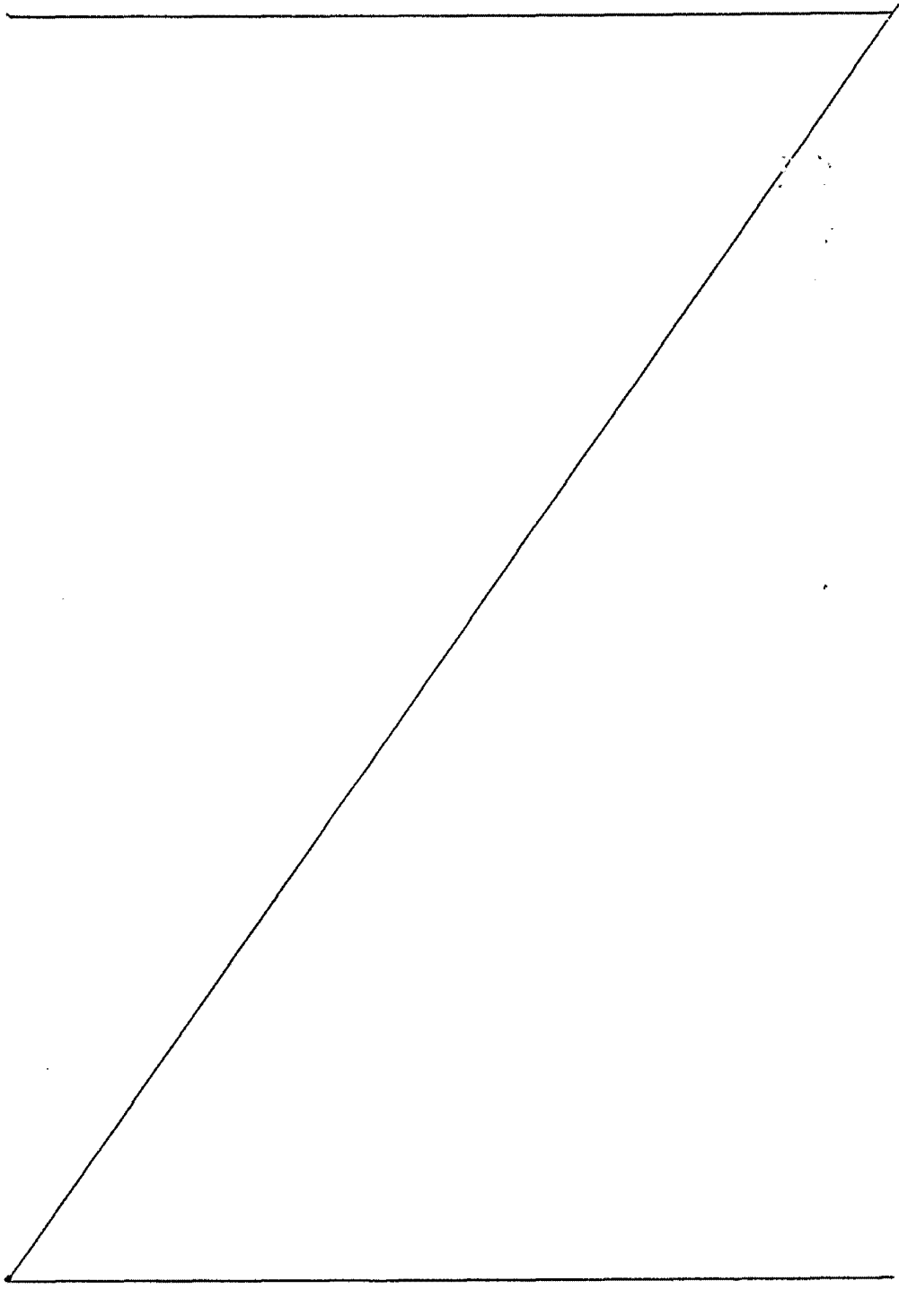
25. obtener un catalizador. La relación atómica entre el fósforo y los — componentes metálicos del catalizador resultante fue la siguiente:



30. Utilizando este catalizador, se realizó la oxidación de la metacroleína en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto —



que se cambió la temperatura de reacción a 320°C , obteniéndose los -
resultados que aparecen en la tabla 5.



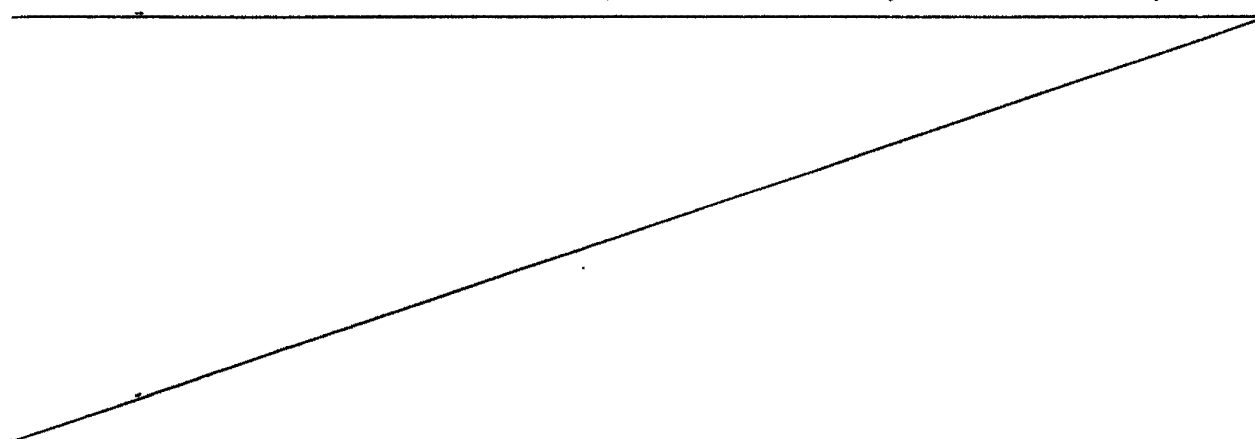


T A B L A 4

Nº del ejemplo	Catalizador		
	Composición (relación atómica)	Temperatura de tratamiento — térmico (°C).	Tiempo de trata- miento térmico (horas)
4-1	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,025}\text{Cu}_{0,083}(\text{NH}_4)_{0,14}$	370	48
4-2	idem	idem	idem
4-3	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,05}\text{Cu}_{0,0208}(\text{NH}_4)_{0,094}$	385	12
4-4	idem	idem	idem
4-5	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,05}\text{Cu}_{0,0416}(\text{NH}_4)_{0,106}$	380	12
4-6	idem	idem	idem
5	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,058}\text{As}_{0,05}\text{W}_{0,0083}(\text{NH}_4)_{0,086}$	400	10
6	idem	idem	idem
7	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,075}\text{Mn}_{0,167}(\text{NH}_4)_{0,033}$	410	8



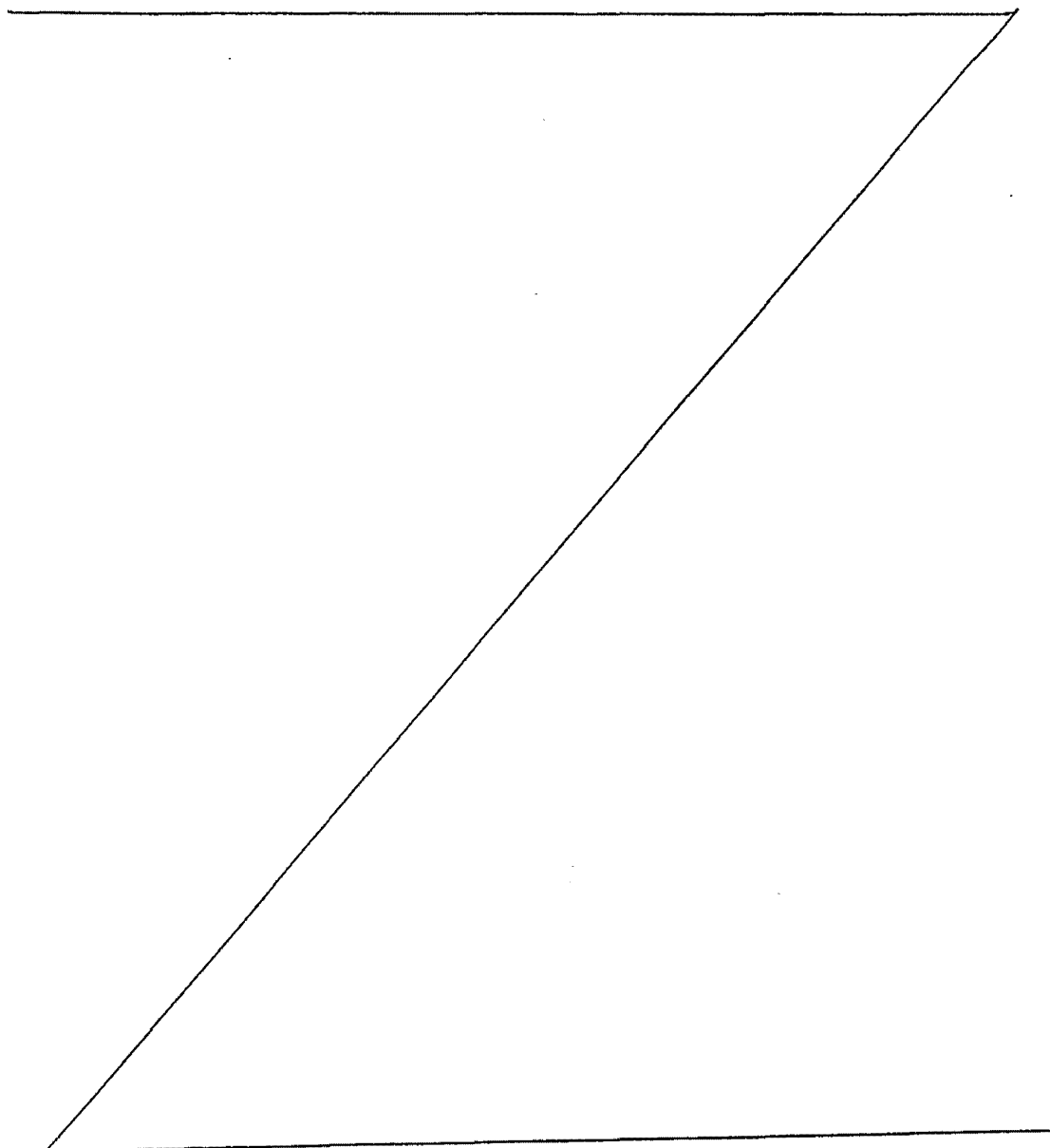
Oxidación			Resultados	
Aldehído de partida	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Acroleína	300	4	59,4	85,3
		960	58,8	85,7
Metacroleína	286	4	54,0	84,6
		960	55,3	85,5
Acroleína	330	4	93,2	91,0
		960	93,0	91,5
Metacroleína	315	4	95,9	85,9
		960	95,5	85,0
Acroleína	300	4	75,0	92,1
		960	75,5	92,0
Metacroleína	300	4	75,4	89,5
		960	76,0	89,7
Metacroleína	288	4	48,2	85,6
		960	49,7	86,0
Acroleína	295	4	47,0	88,2
		960	47,3	88,2
Metacroleína	310	4	52,5	84,2
		960	52,4	85,0





T A B L A 5

<u>Tiempo de reacción</u> <u>(horas)</u>	<u>Conversión de la</u> <u>metacroleína (%)</u>	<u>Selectividad al ácido</u> <u>metacrílico (%)</u>
4	78,9	84,1
480	81,3	85,2
960	81,1	85,6

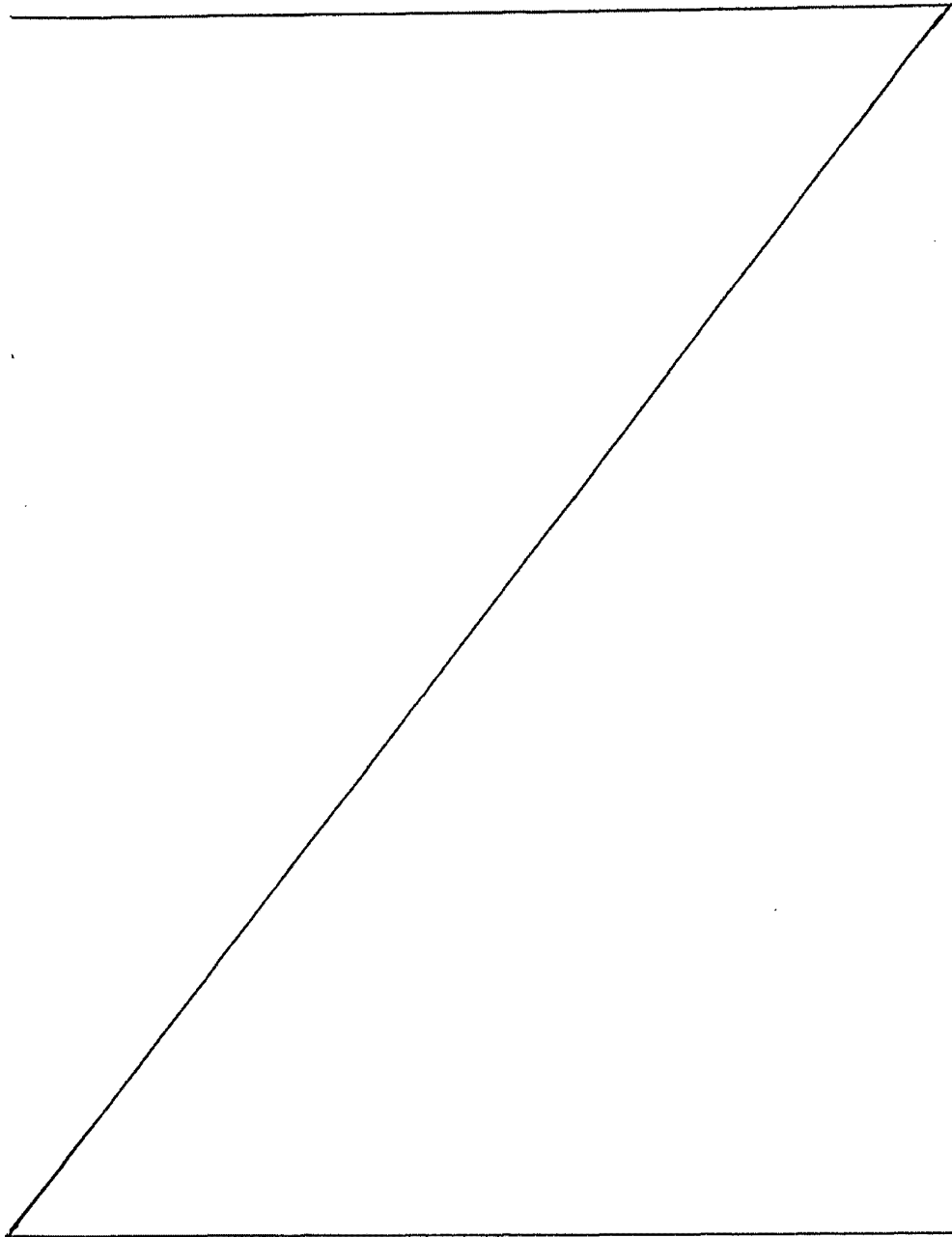




Ejemplo 9:

Con el uso del catalizador preparado en el ejemplo 8, se llevó a cabo la oxidación de la acroleína en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, excepto que la temperatura de reacción se cambió a 325°C, para obtener los resultados que aparecen en la tabla 6.

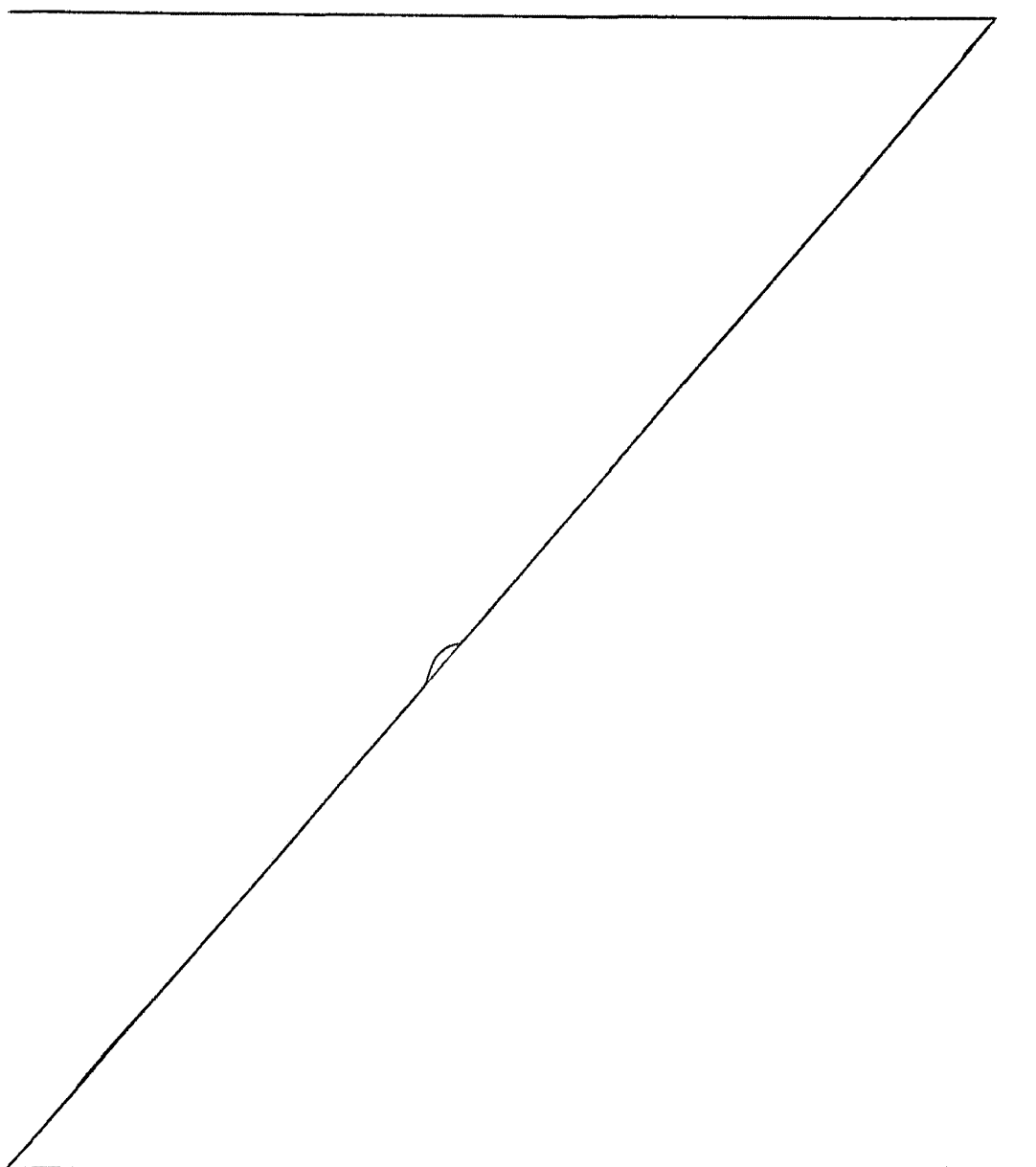
5.





T A B L A 6

<u>Tiempo de reacción</u> <u>(horas)</u>	<u>Conversión de la</u> <u>acroleína (%)</u>	<u>Selectividad al ácido</u> <u>acrílico (%)</u>
4	83,4	85,9
480	83,2	86,2
960	84,0	86,0





Ejemplos 10 a 12:

5. Se prepararon catalizadores que en la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad añadida de metavanadato de amonio - se cambió por 2,94 partes y que después de la adición de metavanadato de amonio, se añadieron además 3,37 partes de nitrato férrico, 2,24 - partes de paravolframiato de amonio o 23,1 partes de nitrato de manga neso en 50 partes de agua pura.

10. Con el uso de los catalizadores así preparados, se llevó a cabo la oxidación de la metacroleína en las mismas condiciones del ejem plo 1, excepto que la temperatura de reacción se cambió como se indi ca en la tabla 7.

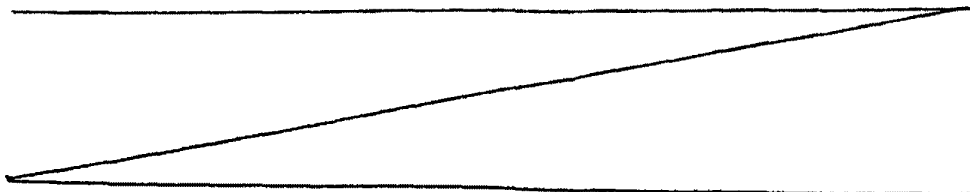
En la tabla 7 se resumen los catalizadores, las condiciones de reacción y los resultados experimentales.

Ejemplos 13 a 17:

15. Se prepararon catalizadores de la misma forma que en el ejem plo 1, excepto que el metavanadato de amonio utilizado en el ejemplo, 1 se cambió por paravolframiato de amonio, y despues de adición de pa ravolframiato de amonio, se añadió también una solución acuosa de un nitrato de cobre, hierro o manganeso. La relación atómica del arséni co y las condiciones del tratamiento térmico se cambiaron algo como - se indica en la tabla 8 siguiente.

20. Utilizandose el catalizador así preparado, se llevó a cabo la oxidación de la metacroleína o la acroleína en las mismas condicio nes de los ejemplos 1 ó 2, excepto que la temperatura de reacción se cambió como se indica en la tabla 8.

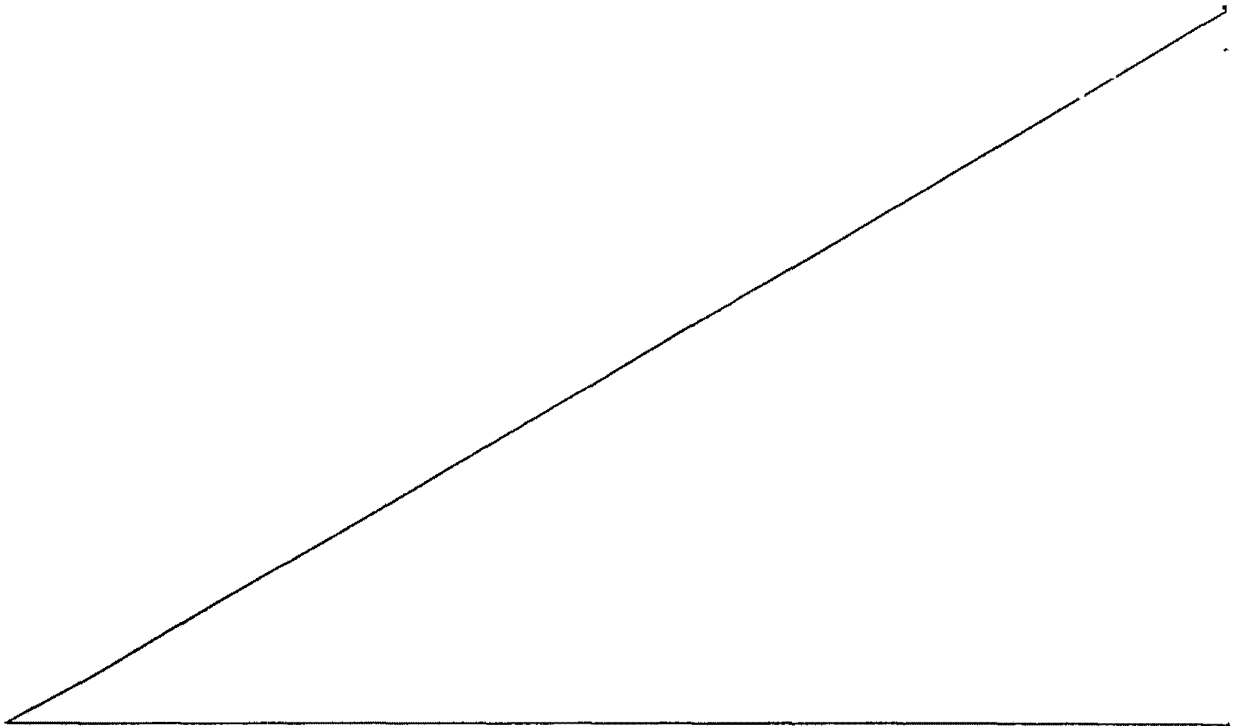
25. En la tabla 8 se resumen los catalizadores, las condiciones de oxidación y los resultados.





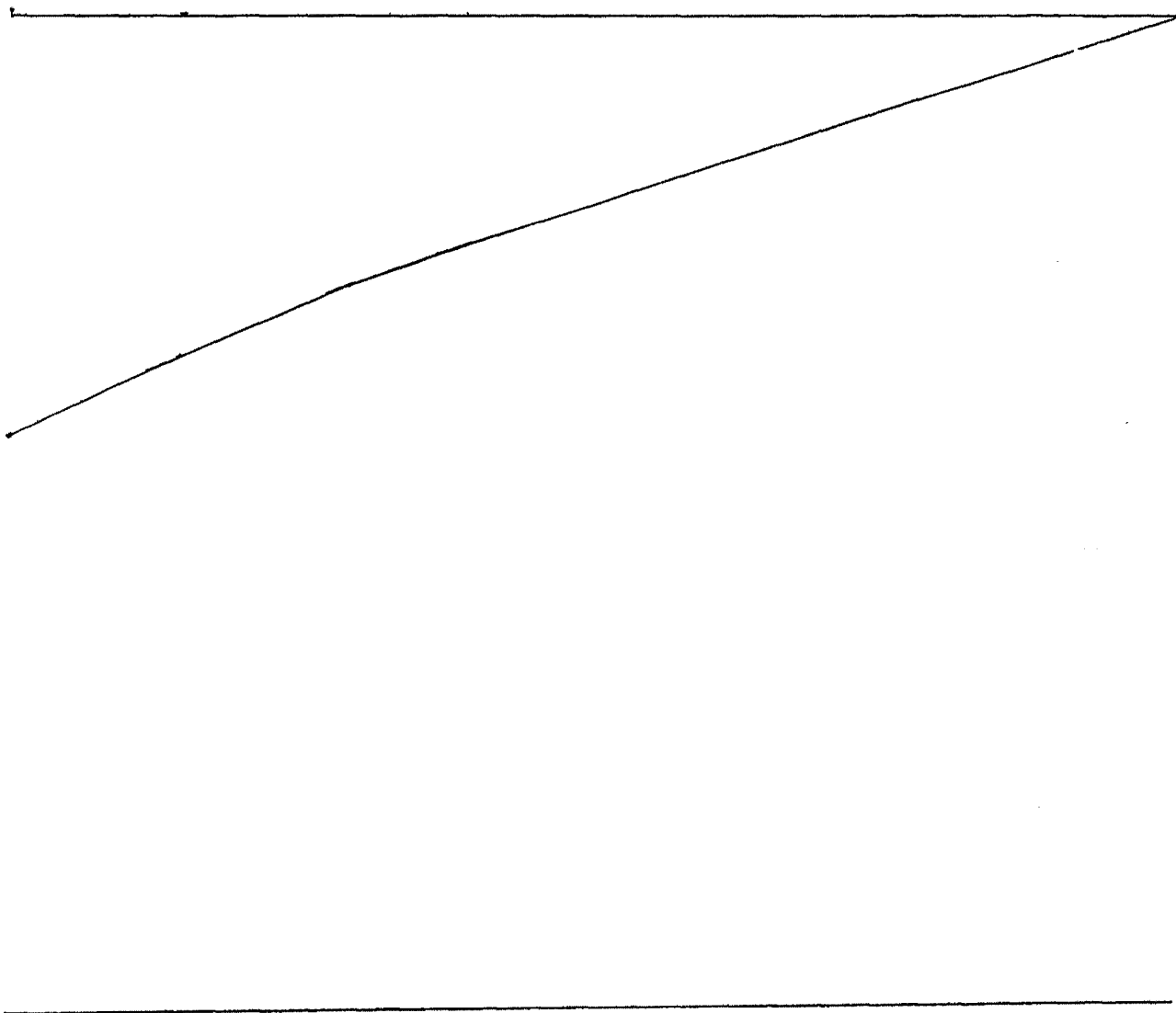
T A B L A 7

<u>Nº del Ejemplo</u>	<u>Composición del catalizador (relación atómica)</u>
10	$\text{Mo}_1 \text{P}_{0,083} \text{As}_{0,037} \text{V}_{0,025} \text{Fe}_{0,0083} (\text{NH}_4)_{0,101}$
11	$\text{Mo}_1 \text{P}_{0,083} \text{As}_{0,037} \text{V}_{0,025} \text{W}_{0,0083} (\text{NH}_4)_{0,078}$
12	$\text{Mo}_1 \text{P}_{0,083} \text{As}_{0,037} \text{V}_{0,025} \text{Mn}_{0,083} (\text{NH}_4)_{0,11}$





<u>Temperatura de reacción (°C)</u>	<u>Tiempo de reac- ción (horas)</u>	<u>Conversión de la metacrolei- na (%)</u>	<u>Selectividad al ácido metacrili- co (%)</u>
295	4	52,6	83,9
	1440	53,0	84,5
285	4	50,0	84,3
	1440	51,1	84,3
300	4	47,2	83,6
	1440	47,0	83,7





T A B L A 8

Número del ejemplo	Catalizador		
	Composición (relación atómica)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo del tratamiento térmico (horas)
13	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,05}\text{W}_{0,0083}\text{Cu}_{0,017}(\text{NH}_4)_{0,075}$	400	16
14	idem	400	16
15	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,05}\text{W}_{0,0083}\text{Fe}_{0,042}(\text{NH}_4)_{0,044}$	410	8
16	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,05}\text{W}_{0,0083}\text{Mn}_{0,083}(\text{NH}_4)_{0,111}$	380	24
17	idem	380	24



Condiciones de oxidación			Resultado	
Aldehído de partida	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Metacroleína	300	4	59,3	82,6
		1440	58,7	83,0
Acroleína	310	4	54,7	86,1
		1440	55,0	86,5
Metacroleína	295	4	55,5	84,7
		1440	55,4	84,3
Metacroleína	310	4	59,7	84,2
		1440	60,0	83,9
Acroleína	310	4	54,0	85,9
		1440	54,7	85,4



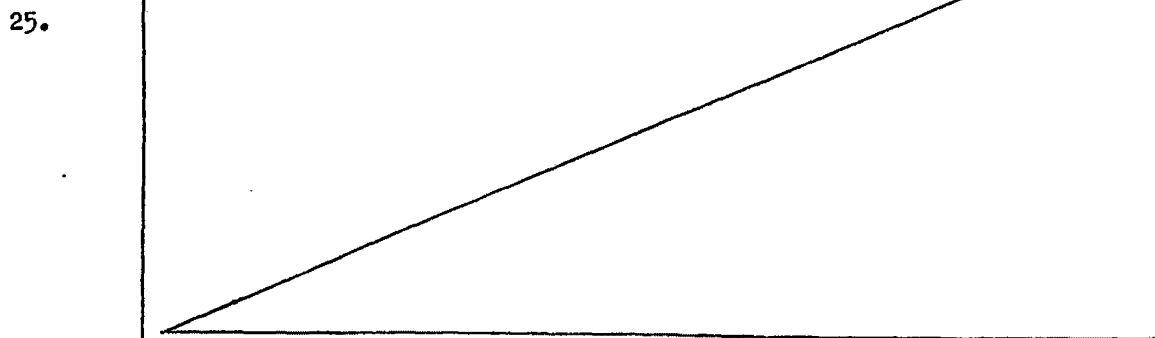
Ejemplos 18 a 21:

5. 204 partes de ácido fosfomolibdico se disolvieron en 500 -- partes de agua pura añadiéndosele 28,2 partes de una solución acuosa al 50% de ácido arsénico. A continuación se añadió a la solución anterior una solución de 10,1 partes de nitrato férrico en 50 partes de agua pura, y posteriormente 25,0 partes de polvo fino de óxido estánico. Bajo agitación, se le incorporó a la solución resultante 150 -- partes de amoniaco acuoso al 28%, sometiéndose la mezcla a evaporación por calentamiento hasta que se secó. Los procedimientos subsiguientes se realizaron de la misma forma que se describe en el ejemplo 1, y en la fase final el tratamiento térmico se llevó a cabo a 400^{oC} durante 5 horas para obtener un catalizador conteniendo hierro y estaño.

10. Se prepararon catalizadores conteniendo estaño y volframio, vanadio o manganeso de la misma forma anterior, excepto que el nitrato férrico se substituyó por paravolframiato de amonio, metavanadato de amonio o nitrato de manganeso.

15. Utilizándose los catalizadores así preparados, se llevó a cabo la oxidación de la metacrolefina o acrolefina en las mismas condiciones del ejemplo 1 ó 2, excepto que la temperatura de reacción se cambió como se indica en la tabla 9.

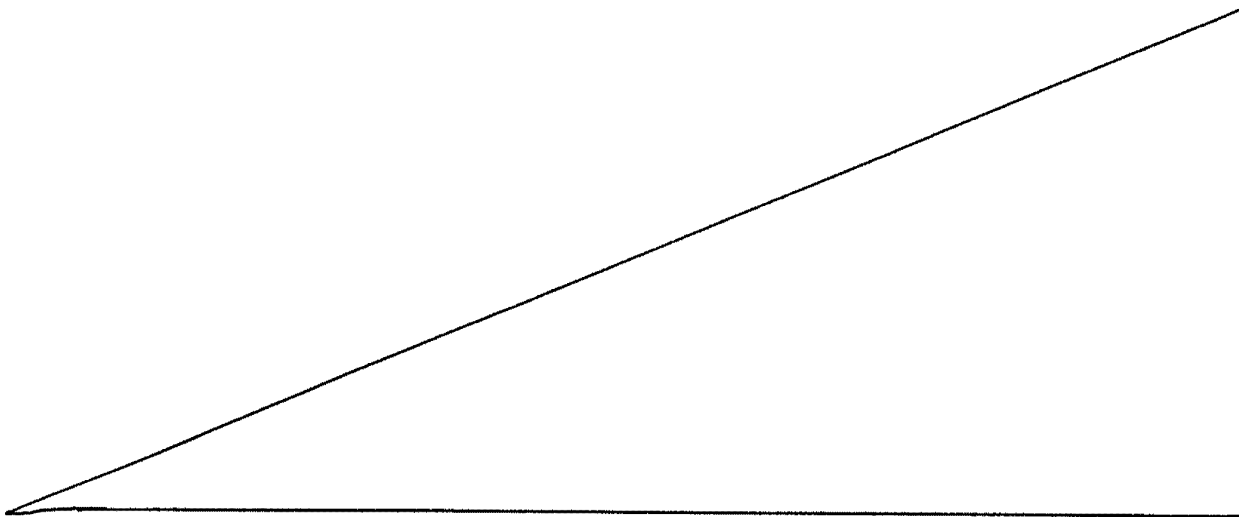
20. En la tabla 9 se resumen los catalizadores, las condiciones de oxidación y los resultados experimentales.





T A B L A 9

Número del ejemplo	Catalizador		
	Composición (relación atómica)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (horas)
18	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,1}\text{Sn}_{0,17}\text{Fe}_{0,025}(\text{NH}_4)_{0,023}$	400	5
19	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,1}\text{Sn}_{0,17}\text{W}_{0,0083}(\text{NH}_4)_{0,034}$	400	5
20	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,1}\text{Sn}_{0,17}\text{V}_{0,017}(\text{NH}_4)_{0,036}$	400	5
21	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,1}\text{Sn}_{0,17}\text{Mn}_{0,042}(\text{NH}_4)_{0,03}$	400	5





Aldehído de partida	Oxidación		Resultados	
	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Metacroleína	305	4	61,2	85,3
		1440	61,3	85,2
Acroleína	310	4	53,9	87,0
		1440	54,2	86,8
Metacroleína	305	4	59,9	87,0
		1440	59,6	87,3
Acroleína	315	4	54,3	86,0
		1440	56,5	86,2

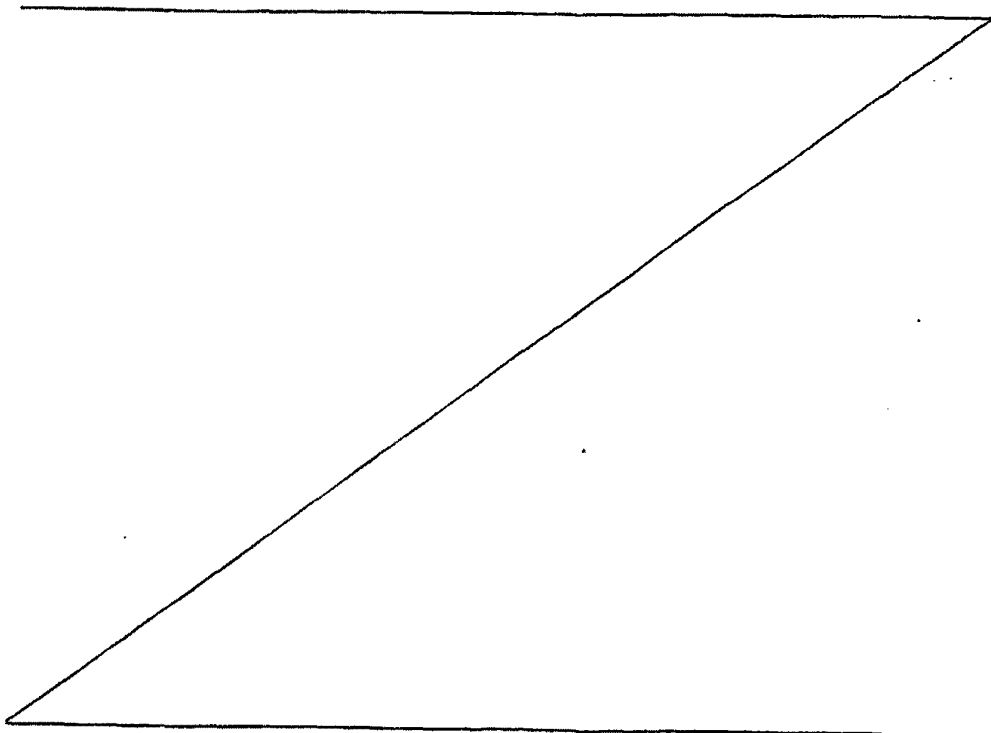


Ejemplos 22 a 26:

5. Se prepararon catalizadores de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que el metavanadato de amonio utilizado en el ejemplo 1, fue sustituido por nitrato de cobre y después de añadir una solución acuosa de nitrato de cobre, se añadió otra solución acuosa de nitrato de litio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de rubidio o nitrato de cesio. En algunos ejemplos, se cambiaron la cantidad añadida de ácido arsénico, la temperatura máxima de tratamiento térmico y/o la temperatura máxima y el tiempo de mantenimiento como se indica en la tabla 10 siguiente.

10. Con el uso de los catalizadores así preparados se efectuó la oxidación de la metacroleína o la acroleína en las mismas condiciones de los ejemplos 1 ó 2, excepto que la temperatura de reacción se cambió como se indica en la tabla 10.

15. En la Tabla 10 se resumen los catalizadores, las condiciones de oxidación y los resultados experimentales.





T A B L A 10

Número del ejemplo	Catalizador		
	Composición (relación atómica)	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (°C)
22	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,025}\text{Cu}_{0,025}\text{Li}_{0,025}(\text{NH}_4)_{0,125}$	380	8
23-1	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,027}\text{Cu}_{0,05}\text{Na}_{0,025}(\text{NH}_4)_{0,156}$	370	10
23-2	idem	idem	idem
24-1	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,025}\text{Cu}_{0,025}\text{K}_{0,021}(\text{NH}_4)_{0,14}$	380	8
24-2	idem	idem	idem
25	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Rb}_{0,025}(\text{NH}_4)_{0,094}$	390	5
26	$\text{Mo}_1\text{P}_{0,083}\text{As}_{0,05}\text{Cu}_{0,025}\text{Cs}_{0,025}(\text{NH}_4)_{0,148}$	380	5



Aldehído de partida	Oxidación		Resultados	
	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Metacrolefina	300	4	89,5	87,9
		1440	89,4	90,1
Metacrolefina	280	4	95,2	88,5
		1440	95,6	88,6
Acrolefina	310	4	90,2	91,2
		1440	96,0	91,3
Metacrolefina	285	4	93,5	89,8
		1440	94,0	90,1
Acrolefina	295	4	95,3	93,3
		1440	95,5	93,2
Metacrolefina	305	4	93,9	89,6
		1440	94,2	89,0
Metacrolefina	300	4	93,0	89,3
		1440	93,3	89,4



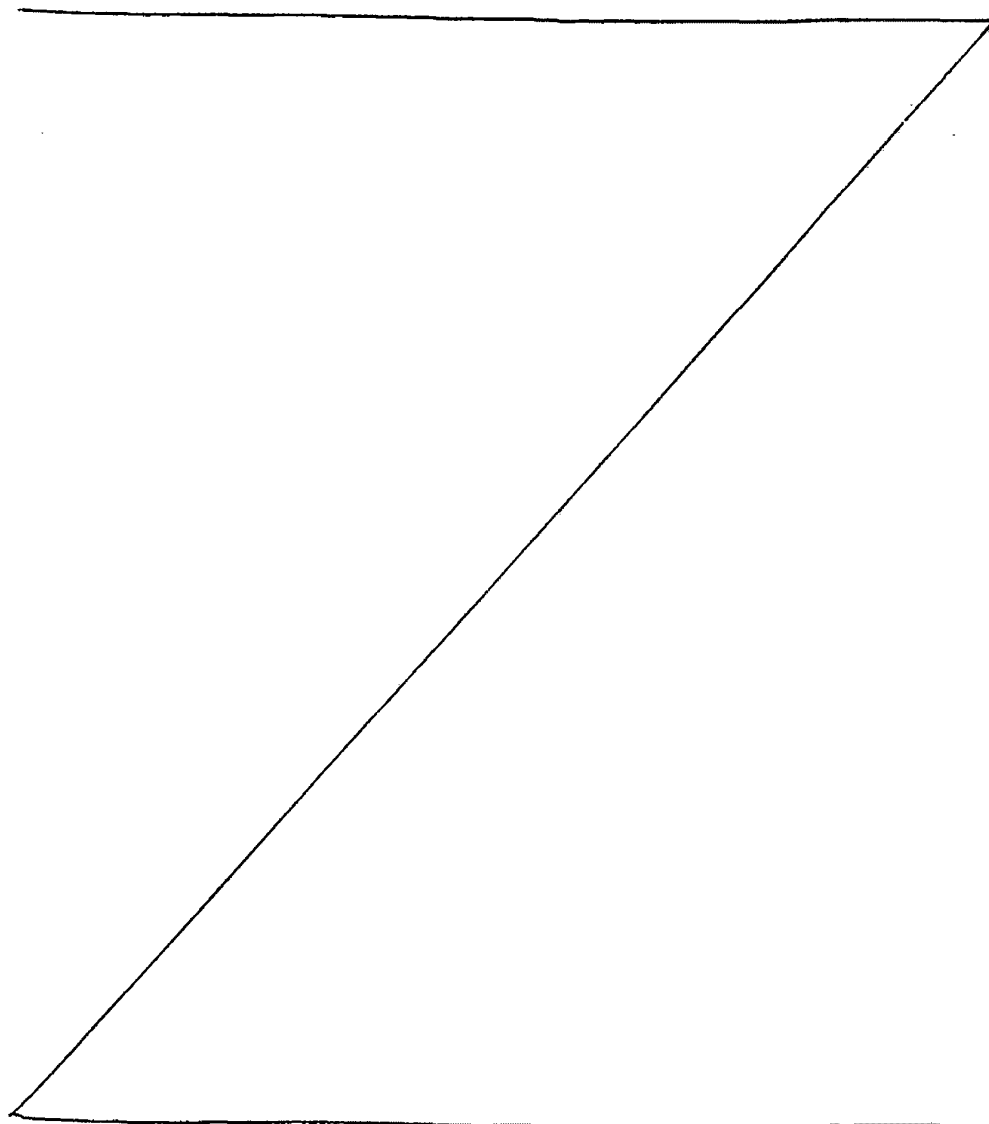
Ejemplos comparativos 1 y 2:

Se preparó un catalizador de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que no se añadió metavanadato de amonio.

5. Utilizándose el catalizador así obtenido, se efectuó la oxidación de la metacroleína o la acroleína en las mismas condiciones de los ejemplos 1 ó 2, excepto que la temperatura de reacción de cambió a 300°C.

En la tabla 11 se resumen los resultados.

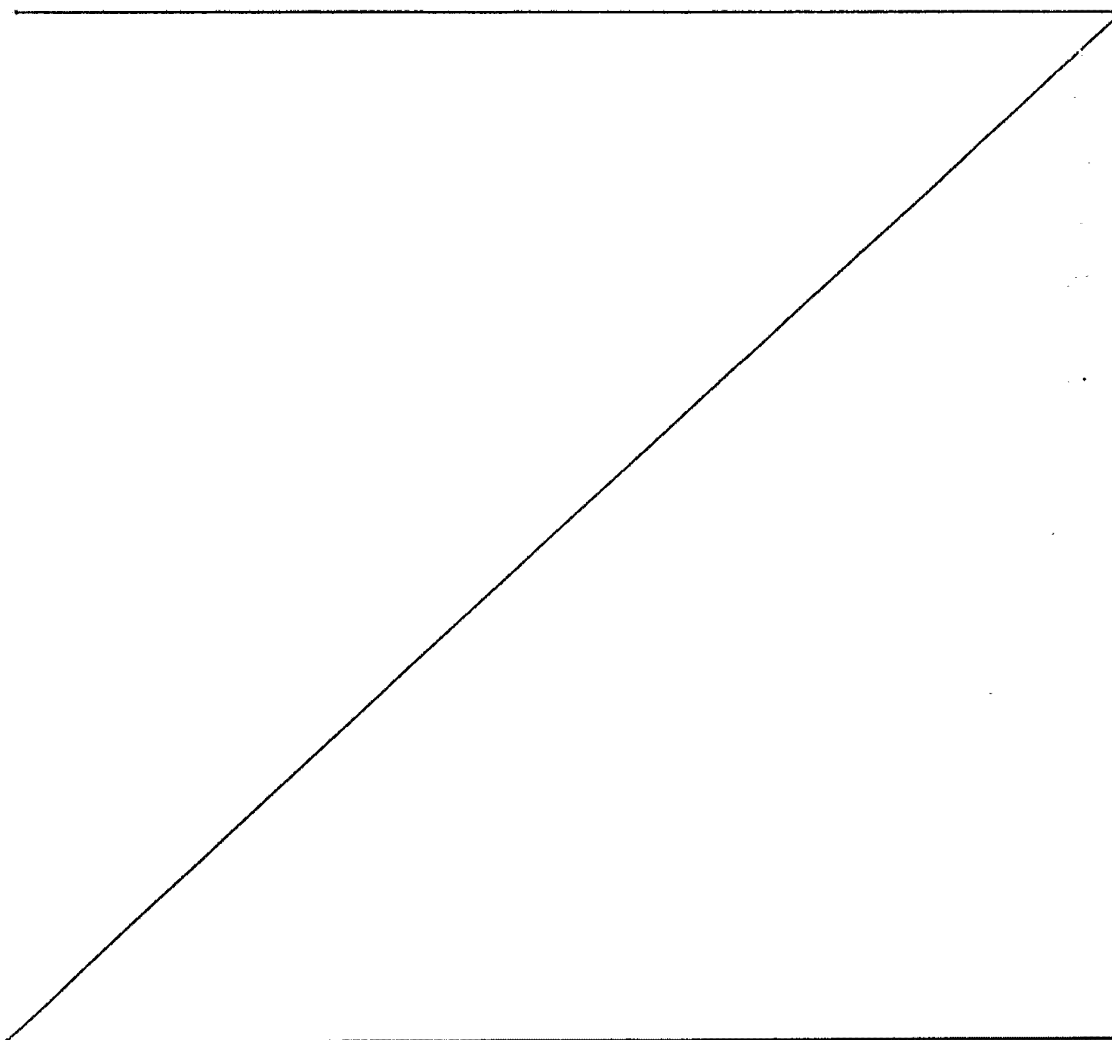
10.





T A B L A 11

<u>Número del Ejemplo Comparativo</u>	<u>Aldehído de partida</u>	<u>Tiempo de reacción (horas)</u>	<u>Conversión (%)</u>	<u>Selectividad (%)</u>
1	metacroleína	4	55,0	85,5
		120	54,6	84,2
		240	55,2	85,3
		480	52,1	83,7
2	acroleína	4	59,3	87,2
		120	48,4	87,0
		240	48,7	86,5
		480	46,2	86,9





5. Como es evidente por los resultados que se muestran en la
10. tabla 11, en el caso de este catalizador comparativo se observó la -
tendencia a la reducción en cierta medida de la conversión o de la -
conversión y selectividad al mismo tiempo en el punto en el que habían
transcurrido 480 horas desde el comienzo de la reacción. Por el con-
trario, como es evidente por el resultado de las tablas 1 a 10, en -
el caso de catalizadores a los que se incorporó al menos un miembro
seleccionado entre el vanadio, volframio, cobre, hierro, manganeso y
estaño, opcionalmente con un elemento metal alcalino, esta tendencia
se observó muy rara vez aún cuando la reacción se llevará a cabo du-
rante un período mucho más prolongado.

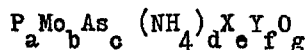
- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así co
mo la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que
las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modifi-
caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. -
También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud
de Patente, presentada en Japón, con fecha 16 de agosto de 1.973, -
20. bajo el número 91946/73, acogiendo por lo tanto a los beneficios -
que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que -
constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita
Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA
PREPARAR ACIDOS CARBOXILICOS INSATURADOS; caracterizandose por lo si-
25. guiente:

30. 1º.- Procedimiento para preparar ácidos carboxílicos insa-
turados, que comprende la oxidación catalítica de un aldehído insatu-
rado, en fase gaseosa, a una temperatura entre 240 y 390°C con oxígeno
molecular, para formar un ácido carboxílico insaturado correspon-
diente, caracterizado porque la oxidación catalítica se lleva a cabo



en presencia de un catalizador que tiene una composición representada por la siguiente fórmula general:



5. en la que a, b, c, e, f y g representan una relación atómica de cada componente, encontrándose a dentro de una gama de 0,03 a 0,2, siendo b 1, encontrándose c dentro de una gama de 0,015 a 0,15, e dentro de una gama de 0,003 a 1, f dentro de una gama de 0 a 0,17 y siendo g un valor determinado por la valencia de los elementos presentes en el catalizador, d designa el número del grupo amonio, que se encuentra dentro de una gama de 0,01 a 3, X es al menos un metal seleccionado entre el grupo formado por el vanadio, el volframio, cobre, hierro, manganeso y estaño e Y es al menos un elemento alcalino seleccionado entre el grupo formado por el litio, sodio, potasio rubidio y cesio.
10. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se utiliza soportado por un vehículo.
- 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se trata térmicamente a una temperatura de 300 a 440°C.
20. 4º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aldehído insaturado de metacroleína.
- 5º.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la metacroleína se produce a partir de alcohol butílico terciario.
25. 6º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal X es cobre.
- 7º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está compuesto por un heteropoli-ácido de cada
30. componente metálico y una sal de amonio del mismo.



8^a.- Procedimiento para preparar ácidos carboxílicos insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de 34 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 20 NOV. 1974

MITSUBISHI RAYON CO., LTD.,

S. SUAREZ ACEVEDO Y CORDERO
p. p. Firmador: L. Gaste Fernández