



- 6 NOV 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO 458.472
FECHA DE PRESENTACION 4-5-1977

(10) A 1

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
683.367	5-5-76	EE.UU.
686.352	14-5-76	"
691.691	1-6-76	"
693.256	7-6-76	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>C07C; B01J</i>	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO ACRILICO O ACIDO METACRILICO"

(71) SOLICITANTE (S)

THE STANDARD OIL COMPANY (File No. 4917-4918-4929-4933)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)

Wilfrid Garside Shaw, David Byerly Terrill, Ernest Carl Milberger, David Roy Woodbury y Serge Roman Dolhyj

(73) TITULAR (ES)

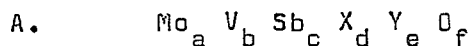
(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P-65.77)

TGG.

P.-65.771

1 La presente invención se refiere a un procedimiento -  
mejorado para producir ácidos carboxílicos olefínicamente  
insaturados a partir de los correspondientes aldehidos in-  
saturados, y a las composiciones de catalizador empleadas  
5 para el mismo. Más específicamente, la presente invención  
se refiere a un procedimiento en fase vapor para producir  
ácido acrílico o ácido metacrílico a partir de acroleína y  
metacroleína, respectivamente, por oxidación de los aldehí-  
dos insaturados con oxígeno molecular, opcionalmente en --  
10 presencia de vapor de agua, y en presencia de un cataliza-  
dor de oxidación que tiene una de las fórmulas empíricas -  
siguientes:



15 en la que X puede ser uno o más de los elementos se-  
leccionados del grupo constituido por pla-  
ta, magnesio, talio, y cadmio; e Y puede  
ser uno o más de los elementos del grupo  
constituido por manganeso, cobalto, níquel,  
cobre, hierro, estaño, cromo, titanio, --  
20 bismuto, arsénico, fósforo, renio, y - -  
zinc; y

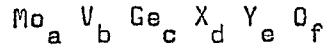
en la que el número de átomos de cada elemento pre-  
sente está representado por a a f,

25 donde a es un número de 6 a 18,  
b es un número de 0,1 a 6,  
c es un número de 0,1 a 6,  
d es un número de 0,01 a 6,  
e es un número de 0 a 6; y  
30 f es un número que satisface los requeri-  
mientos de valencia de los otros elemen--

1

tos presentes;

B.



en la que

X es un miembro seleccionado del grupo --  
constituido por hierro, níquel, talio, --  
fósforo, indio, bismuto y las tierras ra  
ras; e Y es un miembro seleccionado del -  
grupo cobre, magnesio, manganeso, alumi--  
nio, titanio, potasio, rubidio, cesio, --  
niobio, tántalo, cromo, wolframio, uranio,  
cobalto, plata, zinc, estaño, galio, arsé  
nico y antimonio; y

5

donde

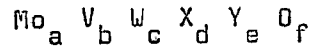
a es de 6 a aproximadamente 18;  
b es de 0,1 a aproximadamente 10;  
c es de 0,1 a aproximadamente 6;  
d es de 0,1 a aproximadamente 5;  
e es de 0 a aproximadamente 5; y  
f es el número de oxígenos requeridos pa-  
ra satisfacer los requerimientos de valen  
cia de los otros elementos presentes;

10

15

20

C.



en la que

X es uno o más de los elementos seleccio-  
nados del grupo constituido por renio y -  
titanio; e

Y es uno o más de los elementos seleccio-  
nados del grupo constituido por manganeso,  
hierro, cobre, estaño, zinc, aluminio, co  
balto, níquel, fósforo, cadmio, bismuto,  
plata, niobio, arsénico, cromo, elementos  
alcalinos y alcalinotérreos; y

25

30

donde

el número de átomos de cada elemento pre-

- 1                   sente está representado por a a f,  
 donde           a es un número de 6 a 18;  
                  b es un número de 0,1 a 10;  
                  c es un número de 0,1 a 6;  
 5                   d es un número de 0,01 a 5;  
                  e es un número de 0 a 5; y  
                  f es un número que satisface los requere-  
                  mientos de valencia de los otros ele-  
                  mentos presentes;
- 10           D.                    $M_o_a V_b W_c L_a_d X_e O_f$   
 en la que X es uno o más de los elementos seleccio-  
                  nados del grupo constituido por mangane-  
                  so, hierro, cobre, zinc, aluminio, cobal-  
                  to, níquel, fósforo, cadmio, bismuto, --  
 15                   plata, niobio, arsénico, cromo, elementos  
                  alcalinos y alcalinotérreos, y  
 donde           el número de átomos de cada elemento pre-  
                  sente está representado por a a f,  
 donde           a es un número de 6 a 18;  
 20                   b es un número de 0,1 a 10;  
                  c es un número de 0,1 a 6;  
                  d es un número de 0,01 a 5;  
                  e es un número de 0 a 5; y  
                  f es un número que satisface los requere-  
 25                   mientos de valencia de los otros ele-  
                  mentos presentes.

Catalizadores preferidos en las fórmulas arriba indi-  
 cadas son aquéllos en los que a está comprendido entre 9 y  
 15; b está comprendido entre 0,5 y 5; c está comprendido -  
 30           entre 0,5 y 3; d está comprendido entre 0,05 y 1; y e está

1 comprendido entre 0 y 1. Existe una excepción en los catalizadores de la fórmula A en que se prefiere que b sea un número comprendido entre 0,5 y 5; y c es un número de 0,7 a 3.

5 En estos catalizadores, los elementos están presentes en forma de sus óxidos o complejos oxidados. Además de los ingredientes catalíticos activos, los catalizadores de la invención pueden contener un material soporte. Materiales soporte adecuados incluyen sílice, alúmina, dióxido de zirconio, dióxido de titanio, carburo de silicio, fosfato de boro y análogos. Materiales soporte preferidos son sílice y alundum.

10 Estos catalizadores son especialmente efectivos para preparar ácido acrílico a partir de acroleína y para la preparación de ácido metacrílico a partir de metacroleína. Los catalizadores son también muy efectivos para reacciones de oxidación tales como la oxidación de butadieno a anhídrido meleico y la esterificación oxidante de aldehidos insaturados al correspondiente éster insaturado. Entre estas reacciones, se prefiere la producción de ácidos insaturados a partir de los aldehidos insaturados correspondientes.

20 La oxidación de aldehidos insaturados para obtener el ácido correspondiente es bien conocida en la técnica. Básicamente, la invención, con respecto al procedimiento, consiste en el uso del nuevo catalizador dentro de los parámetros del procedimiento conocido en la técnica.

25 El procedimiento conocido implica la puesta en contacto del aldehido insaturado con oxígeno molecular en presencia de vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 200° a aproximadamente 500°. La proporción de las sustancias

1 reaccionantes puede variar ampliamente, empleándose normal  
mente proporciones molares de oxígeno molecular a aldehido  
de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5. El oxígeno mo-  
lecular se añade del modo más conveniente como aire. La --  
5 cantidad de vapor de agua puede variar ampliamente desde -  
la pequeña cantidad generada en la reacción hasta 20 o más  
moles de vapor de agua por mol de aldehido. En la práctica  
preferida de la invención, se añaden de aproximadamente 1  
a aproximadamente 10 moles de vapor de agua a la alimenta-  
10 ción de sustancia reaccionante por mol de aldehido emplea-  
do.

La reacción puede llevarse a cabo en un reactor de le-  
cho fijo o de lecho fluido, o formas de los mismos, utili-  
zando presión atmosférica, superatmosférica o subatmosféri-  
15 ca. El tiempo de contacto aparente puede variar considera-  
blemente, empleándose normalmente tiempos de contacto que  
van desde una fracción de segundo hasta 20 segundos o más.

Utilizando el catalizador de la invención, se obtienen  
rendimientos muy deseables de ácido insaturado a temperatu-  
20 ras bajas con producción de poco o nada de ácido acético.

Como se ha indicado arriba, se conocen catalizadores  
muy similares a los catalizadores de la invención, véase,  
por ejemplo, la Patente de los EE.UU. 3.567.773, y por tan-  
to, catalizadores de este tipo general pueden ser prepara-  
25 dos fácilmente por personas de experiencia ordinaria en la  
técnica. Así pues, la descripción amplia de la invención -  
hace asequibles los catalizadores de la invención.

Normalmente, los catalizadores de la invención se pre-  
paran por mezclado de los ingredientes del catalizador en  
30 las proporciones apropiadas en una mezcla acuosa, secado de

1 la suspensión acuosa espesa resultante, y calcinación del  
producto. Los ingredientes utilizados en la preparación de  
los catalizadores pueden ser los óxidos, haluros, nitratos,  
acetatos, u otras sales del compuesto particular añadido.  
5 Si se utiliza un soporte, el material que constituye el so-  
porte se incorpora usualmente en el catalizador junto con  
los otros ingredientes. Después que los ingredientes del -  
catalizador se han combinado para formar una suspensión --  
acuosa espesa, dicha suspensión se evapora a sequedad, y -  
10 el sólido seco obtenido se calienta en presencia de aire a  
temperaturas comprendidas entre aproximadamente 200° y - -  
600°. Esta calcinación puede tener lugar fuera del reactor  
catalítico, o bien se puede utilizar una activación in si-  
tu.

15 Son varias las preparaciones que pueden utilizarse pa-  
ra fabricar catalizadores deseables de la invención. Una -  
preparación utilizada en los ejemplos se muestra en las --  
Realizaciones Específicas; pero no debe interpretarse que  
el método de preparación se limite a la preparación descri-  
20 ta.

#### Realizaciones Específicas

##### Preparación del Catalizador

25 El catalizador del Ejemplo Comparativo A-C y los cata-  
lizadores de los Ejemplos 1 a 23 que son representativos -  
de la presente invención, se prepararon de acuerdo con el  
procedimiento siguiente.

##### Ejemplo Comparativo A

Catalizador  $\text{Mo}_{12}\text{Sb}_1\text{V}_3\text{O}_{45,0}$

30 A 250 cm<sup>3</sup> de agua destilada caliente se añadieron 6,54  
g de metavanadato de amonio. Después de aproximadamente 15

1 minutos de calentamiento y agitación, el reactivo se disol-  
vió y se añadieron 39,50 g de heptamolibdato de amonio a -  
la solución, que se disolvieron también. Se añadieron des-  
pués 2,71 g de óxido de antimonio ( $Sb_2O_3$ ). Se evaporó la -  
5 solución hasta casi sequedad con calentamiento y agitación  
continuos, y el contenido se puso luego en una estufa de -  
secado a 110°-120°C durante 16 horas. El material seco se -  
trituró y se molió hasta que pasó por un tamiz de 0,297 mm  
de abertura de malla. Se empleó una cantidad suficiente de  
10 polvo para recubrir esferas de alundum de 4,76 mm hasta --  
conseguir un recubrimiento de 20% en peso sobre las esfe--  
ras. Las esferas recubiertas se secaron luego a 110°-120°C  
durante 3 horas y se activaron después por tratamiento tér-  
mico a 370°C durante 2 horas.

15 Ejemplo 1

Catalizador  $Mo_{12}Sb_1V_3Ag_{0,5}O_{45,5}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A  
utilizando 6,37 g de metavanadato de amonio, 38,45 g de --  
heptamolibdato de amonio y 1,51 g de acetato de plata, se-  
20 guido por la adición de 2,64 g de óxido de antimonio - -  
( $Sb_2O_3$ ).

Ejemplo 2

Catalizador  $Mo_{12}Sb_1V_3Mg_{0,5}O_{45,5}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A  
25 utilizando 6,48 g de metavanadato de amonio, 39,13 g de --  
heptamolibdato de amonio y 1,98 g de acetato de magnesio,  
seguido por la adición de 2,64 g de óxido de antimonio.

Ejemplo 3

Catalizador  $Mo_{12}Sb_1V_3Tl_{0,2}O_{45,3}$

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A

1 utilizando 4,80 g de metavanadato de amonio, 29,0 g de ---  
 heptamolibdato de amonio, y 1,04 g de acetato de talio, se  
 seguido por la adición de 2,02 g de óxido de antimonio.

Ejemplo 4

5 Catalizador  $\text{Mo}_{12} \text{Sb}_1 \text{V}_3 \text{Cd}_{0,2} \text{O}_{45,2}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A  
 utilizando 4,85 g de metavanadato de amonio, 29,27 g de --  
 heptamolibdato de amonio y 0,736 g de acetato de cadmio, -  
 seguido por la adición de 2,01 g de óxido de antimonio.

10 Ejemplo 5

Catalizador  $\text{Mo}_{12} \text{V}_1 \text{Sb}_1 \text{Mg}_{0,2} \text{O}_{40,2}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A  
 utilizando 1,78 g de metavanadato de amonio, 32,23 g de --  
 heptamolibdato de amonio y 0,65 g de acetato de magnesio,  
 15 seguido por la adición de 2,21 g de óxido de antimonio.

Ejemplo 6

Catalizador  $\text{Mo}_{12} \text{V}_3 \text{Sb}_1 \text{Ag}_{0,5} \text{Mn}_{0,2} \text{O}_{45,5}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A  
 utilizando 4,75 g de metavanadato de amonio, 28,65 g de --  
 heptamolibdato de amonio, 1,13 g de acetato de plata y - -  
 0,66 g de acetato de manganeso, seguido por la adición de  
 20 1,97 g de óxido de antimonio.

Ejemplo 7

25 Catalizador  $\text{Mo}_{12} \text{V}_3 \text{Sb}_1 \text{Cd}_{0,2} \text{Co}_{0,1} \text{O}_{46,2}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A  
 utilizando 4,79 g de metavanadato de amonio, 28,95 g de --  
 heptamolibdato de amonio, 0,73 g de acetato de cadmio y --  
 0,34 g de acetato de cobalto, seguido por la adición de --  
 1,99 g de óxido de antimonio.

30

1

Ejemplo 8Catalizador  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Sb}_1\text{Cd}_{0,2}\text{P}_{0,1}\text{O}_{46,4}$ 

5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A utilizando 4,79 g de metavanadato de amonio, 28,95 g de -- heptamolibdato de amonio, 0,73 g de acetato de cadmio y -- 0,16 g de ácido fosfórico al 85%, seguido por la adición -- de 1,99 g de óxido de antimonio.

Ejemplo 9Catalizador  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Sb}_1\text{Tl}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{46,6}$ 

10

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A utilizando 4,75 g de metavanadato de amonio, 28,66 g de -- heptamolibdato de amonio, 1,03 g de acetato de talio, y -- 0,39 g de nitrato de níquel hexahidratado, seguido por la adición de 1,97 g de óxido de antimonio.

15

Ejemplo Comparativo B y Ejemplos 10 a 17

Se prepararon los catalizadores de los Ejemplos 10 a 17 y se compararon con la composición catalítica conocida de la Patente de los EE.UU. Nº 3.736.354 (Ejemplo B), para la reacción de la oxidación de acroleína a ácido acrílico.

20

Ejemplo Comparativo B $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Ge}_1\text{O}_{45,5}$ 

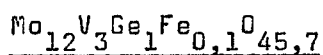
25

A 250 cm<sup>3</sup> de agua destilada caliente se añadieron 6,67 g de metavanadato de amonio. Después que este reactivo se hubo disuelto con calentamiento y agitación, se añadieron 40,27 g de heptamolibdato de amonio y luego 1,99 g de GeO<sub>2</sub>. La mezcla resultante se evaporó hasta casi sequedad con ca lentamiento y agitación continuados, y el contenido se pu so en una estufa de secado a 120°C durante 16 horas. El ma terial secado se trituró y se molió hasta pasar por un ta miz de 0,297 mm de abertura de malla. Se empleó una canti-

30

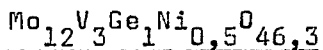
1      dad suficiente de polvo para recubrir esferas de alundum -  
de 4,76 mm hasta conseguir un recubrimiento de 20% en peso  
sobre las esferas. Las esferas recubiertas se secaron des-  
pués a 120°C durante 3 horas y luego se trataron térmica-  
5      mente durante 2 horas a 370°C.

Ejemplo 10



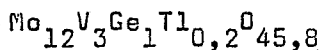
Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo B  
utilizando 4,90 g de metavanadato de amonio, 29,54 g de --  
10      heptamolibdato de amonio, 1,46 g de óxido de germanio - -  
(GeO<sub>2</sub>), seguido por 0,564 g de nitrato férrico nonahidrata-  
do, y se completó el catalizador como se ha descrito.

Ejemplo 11



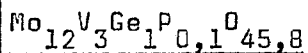
15      Se repitió el procedimiento del Ejemplo B utilizando  
6,55 g de metavanadato de amonio, 39,52 g de heptamolibda-  
to de amonio, 1,95 g de óxido de germanio, y 2,71 g de ni-  
trato de níquel hexahidratado, y se completó el cataliza-  
dor como se ha descrito.

Ejemplo 12



20      Se repitió el procedimiento del Ejemplo B utilizando  
4,89 g de metavanadato de amonio, 29,56 g de heptamolibdato  
de amonio, 1,46 g de óxido de germanio y 1,06 g de acetato  
25      de talio, y se completó el catalizador como se ha descri-  
to.

Ejemplo 13



30      Se repitió el procedimiento del Ejemplo B utilizando  
4,98 g de metavanadato de amonio, 30,10 g de heptamolibda-

1 to de amonio, 1,48 g de óxido de germanio y 0,163 g de ---  
 $H_3PO_4$  al 85%, y se completó el catalizador como se ha des-  
 crito.

Ejemplo 14

5  $Mo_{12}V_3Ge_1In_{0,2}O_{45,8}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo B utilizando  
 4,94 g de metavanadato de amonio, 29,81 g de heptamolibda-  
 to de amonio, 1,47 g de óxido de germanio, y 0,821 g de --  
 acetato de indio, y se completó el catalizador como se ha  
 10 descrito.

Ejemplo 15

$Mo_{12}V_3Ge_1Bi_{0,2}O_{45,8}$

Se repitió el procedimiento del Ejemplo B utilizando  
 4,89 g de metavanadato de amonio, 29,50 g de heptamolibda-  
 15 to de amonio, 1,46 g de óxido de germanio, y 0,65 g de óxi-  
 do de bismuto, y el catalizador se completó como se ha des-  
 crito.

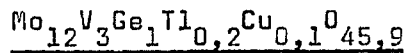
Ejemplo 16

$Mo_{12}V_3Ge_1T.R._{0,5}O_{46,3}$

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo B utilizando  
 4,70 g de metavanadato de amonio, 28,36 g de heptamolibda-  
 to de amonio, 1,40 g de óxido de germanio, y 2,58 g de tri-  
 cloruro de tierras raras hexahidratado, y se completó el -  
 catalizador como se ha descrito. Si el cloruro de tierras  
 25 raras estuviese en forma de óxido, su análisis arrojaría -  
 un 46,2% de óxidos de tierras raras totales, del cual - -  
 $CeO_2 = 48,0\%$ ,  $La_2O_3 = 33,0\%$ ,  $Nd_2O_3 = 13,0\%$ ,  $Pr_6O_{11} = 4,5\%$ ,  
 y otros óxidos de tierras raras = 1,5%.

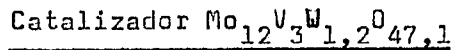
30

1

Ejemplo 17

5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo B utilizando 4,87 g de metavanadato de amonio, 29,45 g de heptamolibdato de amonio, 1,45 g de óxido de germanio, 1,06 g de acetato de talio, y 0,277 g de acetato cúprico, y se completó el catalizador como se ha descrito.

Ejemplo Comparativo C

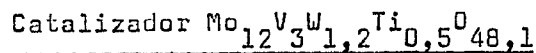
10

15

20

A 250 cm<sup>3</sup> de agua destilada caliente se añadieron 6,16 g de metavanadato de amonio. Después que este reactivo se hubo disuelto con calentamiento y agitación, se añadieron 5,84 g de metawolframato de amonio y 37,21 g de heptamolibdato de amonio, que se disolvieron fácilmente. La solución se evaporó hasta casi sequedad con calentamiento y agitación continuados, y el contenido se puso luego en una estufa de secado a aproximadamente 120°C durante 16 horas. El material seco se trituró y se molió hasta pasar por un tamiz de 0,297 mm de abertura de malla. Se empleó una cantidad suficiente de polvo para recubrir esferas de alundum de 4,76 mm hasta conseguir un 20% en peso de recubrimiento sobre las esferas. Las esferas recubiertas se secaron luego a 120°C durante 3 horas y después se activaron por tratamiento térmico a 370°C durante 2 horas.

25

Ejemplo 18

30

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo C utilizando las mismas cantidades de los mismos reactivos, seguidos por la adición de 5,22 g de una solución al 20% de cloruro titanoso, y el catalizador se completó como se

1 ha descrito.

Ejemplo 19

Catalizador Mo<sub>12</sub>V<sub>3</sub>W<sub>1,2</sub>Re<sub>0,2</sub>O<sub>47,8</sub>

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo C utilizando las mismas cantidades de los mismos reactivos, seguidos por la adición de 0,942 g de perrenato de amonio, y se completó el catalizador como se ha descrito.

Ejemplo 20

10 Catalizador Mo<sub>12</sub>V<sub>3</sub>W<sub>1,2</sub>La<sub>0,5</sub>O<sub>47,8</sub>

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo C utilizando las mismas cantidades de los mismos reactivos - seguidos por la adición de 1,43 g de óxido de lantano - - (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y se completó el catalizador como se ha descrito.

15 Ejemplo 21

Catalizador Mo<sub>12</sub>V<sub>3</sub>W<sub>1,2</sub>La<sub>0,5</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>48,0</sub>

20 Se repitió el procedimiento de la Composición C utilizando 4,44 g de metavanadato de amonio, 4,21 g de metawolframato de amonio, y 26,84 g de heptamolíbdate de amonio, seguido por la adición de 1,03 g de óxido de lantano y - - 0,315 g de acetato de cobalto, y se completo el cataliza--dor como se ha descrito.

Ejemplo 22

25 Catalizador Mo<sub>12</sub>V<sub>3</sub>W<sub>1,2</sub>La<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,2</sub>O<sub>48,0</sub>

30 Se repitió el procedimiento de la Composición C utilizando 4,43 g de metavanadato de amonio, 4,20 g de metawolframato de amonio, 26,75 g de heptamolíbdate de amonio, se guido por la adición de 1,03 g de óxido de lantano y 0,50 g de acetato cúprico, y se completó el catalizador como se ha descrito.

1

Ejemplo 23Catalizador  $\text{Mo}_{12} \text{V}_3 \text{W}_1 \text{La}_{1,2} \text{Mn}_{0,5} \text{O}_{48,0}$ 

5

Se repitió el procedimiento de la Composición C utilizando 4,45 g de metavanadato de amonio, 4,22 g de metawolframato de amonio, 26,85 g de heptamolibdato de amonio, seguido por la adición de 1,03 g de óxido de lantano, y 0,31 g de acetato de manganeso, y el catalizador se completó como se ha descrito.

10

Los catalizadores preparados arriba se pusieron en un reactor construido de tubo de acero inoxidable de 1,0 cm de diámetro interior, que tenía una zona de reacción de  $20 \text{ cm}^3$ . El reactor se calentó en un horno de lupias dividido. La alimentación al reactor era una mezcla de acroleína/aire/ $\text{N}_2$ /vapor de agua en la relación molar de 1/8,5/2,5/6. La reacción se condujo a la presión atmosférica, y el tiempo de contacto aparente fue de 2 segundos. Las temperaturas de reacción empleadas y las conversiones obtenidas se resumen en las Tablas 1 a 3 en las que las conversiones indicadas se expresan en términos de las definiciones siguientes:

15

20

Porcentaje de Conversión =  $\frac{\text{Moles de acroleína reaccionados}}{\text{Moles de acroleína alimentados}} \times 100$

25

Porcentaje de Rendimiento en un Solo Paso =  $\frac{\text{Moles de producto recuperados} \times 100}{\text{Moles de acroleína alimentados}}$

30

Porcentaje de Selectividad =  $\frac{\text{Moles de ácido acrílico recuperados} \times 100}{\text{Moles de acroleína reaccionados}}$

1 Las conversiones mejoradas de acroleína en ácido acrí  
lico obtenidas con las composiciones catalíticas de la pre  
5 sente invención son fácilmente visibles por la comparación  
directa de los Ejemplos 1-23 con los Ejemplos Comparativos  
A a C que representan composiciones de catalizador de la -  
técnica anterior.

Utilizando los catalizadores de la presente invención,  
se producen también anhídrido maleico, ácido metacrílico o  
acrilatos, por reacciones de oxidación conocidas.

10

15

20

25

30

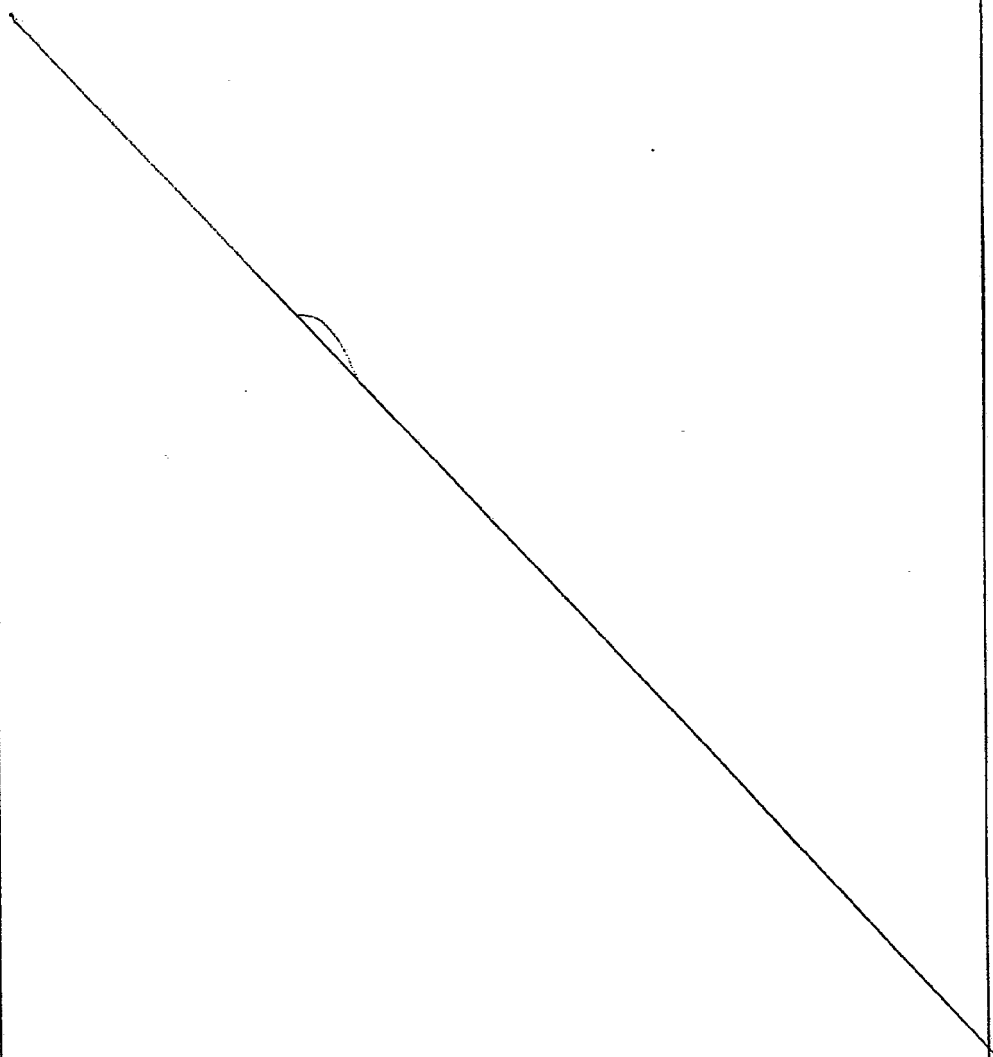


Tabla 1

Oxidación de Acroleína a Acido Acrílico

Ejemplo Nº	Composición de Catalizador <sup>1</sup>	Temp. de Reacción, °C	% Conversión de Acroleína	Rendimiento Corregido <sup>2</sup> en un Solo Paso, % de Acido Acrílico	% Selectividad para Acido Acrílico
Comp. A	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> O <sub>45,0</sub>	332	43,8	34,8	79,5
Comp. A	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> O <sub>45,0</sub>	356	66,1	49,2	74,4
1	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Ag <sub>0,5</sub> O <sub>45,5</sub>	360	92,5	73,9	79,9
2	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Mg <sub>0,5</sub> O <sub>45,5</sub>	338	99,2	93,0	93,8
3	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Tl <sub>0,2</sub> O <sub>45,3</sub>	343	96,0	82,5	85,9
4	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Cd <sub>0,2</sub> O <sub>45,2</sub>	349	85,8	76,1	91,0
5	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Mg <sub>0,2</sub> O <sub>40,2</sub>	347	100,0	94,5	94,5
6	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Ag <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,2</sub> O <sub>45,5</sub>	354	98,0	89,6	91,4
7	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Cd <sub>0,2</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>46,2</sub>	331	99,2	92,9	93,6
8	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Cd <sub>0,2</sub> P <sub>0,1</sub> O <sub>46,4</sub>	349	99,2	90,2	90,9
9	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> Tl <sub>0,2</sub> Ni <sub>0,1</sub> O <sub>46,6</sub>	368	97,5	84,4	86,6

Tabla 1 (continuación)

<sup>1</sup> 20% de componente activo de catalizador aplicado como recubrimiento sobre esferas de Alundum de 4,76 mm

<sup>2</sup> Corregido a Balance de carbono 100%.

Tabla 2

Oxidación de Acroleína a Acido Acrílico

Ejemplo	Catalizador (1)	Temp. de Reacción, °C	% de Conversión	Rendimiento en un Solo Paso, % Acido Acrílico	% Selectividad Acético	
Comp. B	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> O <sub>45,5</sub>	300	87,5	83,0	0,8	94,8
	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> O <sub>45,5</sub>	321	97,5	91,2	1,4	93,5
10	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>145,7</sub>	302	97,4	93,2	1,1	95,7
11	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> O <sub>146,3</sub>	301	86,4	82,9	0,8	95,9
12	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> Tl <sub>10</sub> O <sub>145,8</sub>	309	98,8	93,0	1,4	94,1
13	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> P <sub>10</sub> O <sub>145,8</sub>	303	98,9	92,9	1,6	93,9
14	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> In <sub>10</sub> O <sub>145,8</sub>	299	99,5	94,1	1,2	94,6
15	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>145,8</sub>	303	90,6	85,8	0,7	95,2
16	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> R.E.O <sub>146,3</sub>	300	89,3	85,4	0,7	96,0
17	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Ge <sub>10</sub> Tl <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>145,9</sub>	306	99,1	94,0	1,3	94,8

20% de componente activo sobre esferas de Alundum de 4,76 mm.

Tabla 3

Oxidación de Acroleína a Acido Acrílico

Ejemplo No	Composición de Catalizador <sup>1</sup>	Temp. de Reacción, °C	% Conver- sión de - Acroleína	[Rendimiento Corregido <sup>2</sup> en un Solo Paso, % de] Acido Acrílico	% Selectivi- dad para Aci- do Acrílico
---------------	---	-----------------------------	-------------------------------------	---	--

Comp. C	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> O <sub>47,1</sub>	318	98,1	81,4	2,8	83,0
18	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> Ti <sub>0,5</sub> O <sub>48,1</sub>	293	99,3	93,4	1,1	94,0
19	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> Re <sub>0,2</sub> O <sub>47,8</sub>	302	97,1	87,0	1,9	89,6

Hoja núm. 20

20057

Tabla 3 (continuación)

Ejemplo Nº	Composición de Catalizador <sup>1</sup>	Temp. de Reacción, 9C	% conver- sión de Acroleína	Rendimiento Solo Paso, % de Acido Acrílico	Corregido <sup>2</sup> en un Acido Acético	% Selectivi- dad para Aci- do Acrílico
20	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1</sub> La <sub>0,5</sub> O <sub>47,8</sub>	319	97,0	84,3	2,4	86,9
21	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1</sub> La <sub>0,5</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>48,0</sub>	342	98,5	87,7	2,6	89,0
22	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1</sub> La <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> O <sub>48,0</sub>	320	99,9	91,3	2,1	91,3
23	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1</sub> La <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,1</sub> O <sub>48,0</sub>	348	97,0	85,4	2,7	88,0

1. 20% de Componente activo del catalizador aplicado como revestimiento sobre esferas de Alundum de 4,76 mm.

2. Corregido a balance de carbono 100%.

1

REIVINDICACIONES

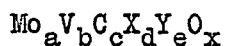
5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para la obtención de ácido acrílico o ácido metacrílico, que comprende hacer reaccionar acroleína o metacroleína con oxígeno molecular, opcionalmente en presencia de vapor de agua, a una temperatura de aproximadamente 200° a aproximadamente 500°C, empleando una composición de catalizador que incluye un complejo de óxido de molibdeno y vanadio y elementos adicionales y que corresponde a la fórmula empírica:

15



20

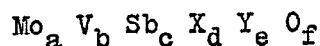
en donde C es un elemento seleccionado del grupo que consta de antimonio, germanio o wolframio; X es uno o más de los elementos seleccionados del grupo que consta de plata, magnesio, talio, cadmio, hierro, níquel, fósforo, indio, bismuto, lantano, renio, titanio y las tierras raras; e Y es uno o más de los elementos seleccionados del grupo que consta de manganeso, cobalto, níquel, cobre, hierro, estaño, cromo, titanio, bismuto, arsénico, fósforo, renio, zinc, magnesio, aluminio, niobio, tántalo, wolframio, uranio, plata, galio, antimonio, cadmio, los elementos alcalinos y los elementos alcalinotérreos; pero cuando C es antimonio, X no ha de ser hierro, níquel, fósforo, indio, bismuto, re-

25

30

1 nio, lantano, titanio o un elemento de las tierras raras;  
 e Y no ha de ser magnesio, aluminio, niobio, tántalo, wol-  
 framio, uranio, plata, galio, antimonio, cadmio, un elemen-  
 to alcalino o un elemento alcalinotérreo; cuando C es ger-  
 5 manio, X no ha de ser plata, magnesio, lantano, cadmio, re-  
 nio o titanio; e Y no ha de ser níquel, hierro, bismuto,  
 fósforo, renio, cadmio o un elemento alcalinotérreo; cuan-  
 do C es wolframio, X no ha de ser plata, magnesio, talio,  
 cadmio, hierro, níquel, fósforo, indio, bismuto o un ele-  
 10 mento de las tierras raras; e Y no ha de ser magnesio, es-  
 taño, titanio, renio, tántalo, wolframio, uranio, galio o  
 antimonio; y en donde el número de átomos de cada elemento  
 presente viene representado por a a f; en donde a es un nú-  
 mero de 6 a 18; b es un número de 0,1 a 10; c es un número  
 15 de 0,1 a 6; d es un número de 0,01 a 5; e es un número de  
 0 a 5; y f es un número que satisface los requisitos de va-  
 lencia de los otros elementos presentes, excepto en donde  
 X es antimonio, b es un número de 0,1 a 6, d es un número  
 de 0,01 a 6 y e es un número de 0 a 6, cuyo procedimiento  
 20 comprende combinar entre sí los elementos del catalizador  
 en las proporciones indicadas de acuerdo con los valores  
 de los subíndices a, b, c, d, e y f y calcinar luego la  
 composición así obtenida para formar dicho complejo de óxi-  
 do.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en  
 el que se emplea una composición de catalizador que respon-  
 de a la fórmula:



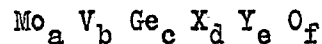
en la que X puede ser uno o más de los elementos seleccio-  
 nados del grupo constituido por plata, magnesio, talio y

30

120578

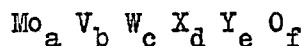
1      cadmio; e Y puede ser uno o más de los elementos del grupo  
 - constituido por manganeso, cobalto, níquel, cobre, hierro,  
 estaño, cromo, titanio, bismuto, arsénico, fósforo, renio,  
 y zinc; y en la que el número de átomos de cada elemento  
 5      presente se representa por a a f, donde a es un número de  
 6 a 18, b es un número de 0,1 a 6, c es un número de 0,1 a  
 6; d es un número de 0,01 a 6, e es un número de 0 a 6; y  
f es un número que satisface los requerimientos de valen-  
 cia de los otros elementos presentes.

10           3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en  
 el que se emplea una composición de catalizador que respon-  
 de a la fórmula:



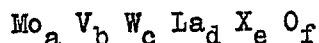
15      en la que X puede ser uno o más de los elementos seleccio-  
 nados del grupo constituido por hierro, níquel, talio, fósfo-  
 ro, indio, bismuto, y las tierras raras; e Y puede ser  
 uno o más de los elementos del grupo constituido por cobre,  
 estaño, cromo, manganeso, magnesio, aluminio, titanio, ar-  
 sénico, niobio, tántalo, potasio, rubidio, cesio, wolframio,  
 20      uranio, cobalto, plata, galio, antimonio y zinc; y en la  
 que el número de átomos de cada elemento presente se repre-  
 senta por a a f, donde a es un número de 6 a 18, b es un  
 número de 0,1 a 10, c es un número de 0,1 a 6, d es un nú-  
 mero de 0,01 a 5, e es un número de 0 a 5, y f es un núme-  
 25      ro que satisface los requerimientos de valencia de los otros  
 elementos presentes.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en  
 el que se emplea una composición de catalizador que respon-  
 de a la fórmula:



1 en la que X es uno o más de los elementos seleccionados  
 del grupo constituido por renio y titanio; e Y es uno o  
 más de los elementos seleccionados del grupo constituido  
 por manganeso, hierro, cobre, estaño, zinc, aluminio, co-  
 5 balto, níquel, fósforo, cadmio, bismuto, plata, niobio, ar-  
 sénico, cromo, y los elementos alcalinos y alcalinotérreos;  
 y en la que el número de átomos de cada elemento presente  
 se representa por a a f, donde a es un número de 6 a 18, b  
 es un número de 0,1 a 10, c es un número de 0,1 a 6, d es  
 10 un número de 0,01 a 5, e es un número de 0 a 5, y f es un  
 número que satisface los requerimientos de valencia de los  
 otros elementos presentes.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en  
 el que se emplea una composición de catalizador que respon-  
 de a la fórmula:



20 en la que X es uno o más de los elementos seleccionados del  
 grupo constituido por manganeso, hierro, cobre, zinc, alu-  
 minio, cobalto, níquel, fósforo, cadmio, bismuto, plata,  
 niobio, arsénico, cromo, los elementos alcalinos y alcali-  
 notérreos, y donde el número de átomos de cada elemento  
 presente se representa por a a f; donde a es un número de  
 6 a 18, b es un número de 0,1 a 10, c es un número de 0,1 a  
 6, d es un número de 0,01 a 5, e es un número de 0 a 5, y  
 25 f es un número que satisface los requerimientos de valencia  
 de los otros elementos presentes.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en  
 el que se prepara ácido acrílico a partir de acroleína.

7ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO  
 ACRILICO O ACIDO METACRILICO".



30

120578

1

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

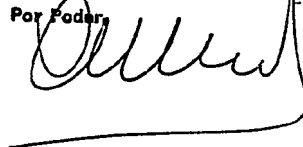
Esta Memoria consta de VEINTISEIS hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 16. MAY 1978  
P.A.

10


Fernando de Elzaburo  
Por Poder



15

20

25



30

120570

VAL