



ESPAÑA

19 ES 21 22 10 A1

NUMERO	460.221
FECHA DE PRESENTACION	29-6-1977

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
701.259	30-6-76	EE.UU.
745.033	26-11-76	"
748.081	6-12-76	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J 3404	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE ACIDO ACRILICO O ACIDO METACRILICO"

71 SOLICITANTE (S)

THE STANDARD OIL COMPANY (File 4938-A/
4938-B)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Midland Building, Cleveland, Chio 44115, Estados Unidos de America

72 INVENTOR (ES)

James F. White y Michael D. Applequist

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

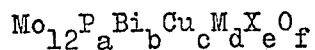
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P-66.244)

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se conoce un cierto número de catalizadores que son eficaces para la oxidación de acroleína o metacroleína a ácido acrílico o ácido metacrílico, respectivamente. Sin embargo, los rendimientos obtenidos utilizando los catalizadores para la preparación de ácido metacrílico son bajos. La presente invención es un resultado de investigaciones en busca de catalizadores más eficientes y deseables para la producción de ácido acrílico y ácido metacrílico. Se obtienen inesperadamente rendimientos más altos de y selectividades mayores para ácido acrílico y ácido metacrílico por la oxidación en fase de vapor de acroleína y metacroleína, respectivamente, con oxígeno molecular en presencia de los catalizadores nuevos y útiles de la presente invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto de acuerdo con la presente invención, en el procedimiento para la preparación de ácido acrílico o ácido metacrílico por oxidación de acroleína o metacroleína, respectivamente, con oxígeno molecular en fase de vapor a una temperatura de reacción de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C en presencia de un catalizador de tipo óxido, y opcionalmente en presencia de vapor de agua, la mejora que comprende utilizar como catalizador un catalizador de la fórmula



donde M es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por hierro, cromo, níquel, manganeso, telurio, paladio, antimonio, y rodio;

1 X es un halógeno seleccionado del grupo constituido por cloro, bromo, o yodo;
y donde a, b, y c son números de 0,001 a 10;
d es de 0 a 10;
5 e es un número positivo menor que o igual a 5;
f es un número positivo de oxígenos requerido para satisfacer los estados de valencia de los otros elementos presentes.

10 Los catalizadores sorprendentemente ventajosos de esta invención dan rendimientos mejorados de ácido acrílico y -- ácido metacrílico a partir de acroleína y metacroleína, -- respectivamente, de una manera eficiente, conveniente, y económica a una temperatura relativamente baja. La exo--
15 termia de la reacción es baja, lo cual hace posible un fácil control de la reacción.

El aspecto más importante de la presente invención -- es el catalizador empleado. El catalizador puede ser cualquier de los catalizadores representados por la fórmula anterior. Los catalizadores se pueden preparar por varios
20 métodos diferentes descritos en la técnica, tales como la coprecipitación de sales solubles y la calcinación del -- producto resultante.

Los catalizadores de la invención tienen limitaciones preferidas en su composición. Se prefieren catalizadores
25 en los que a, b y c son números de 0,01 a 5, y e es de 0 a 1,0. Se prefieren también aquellos catalizadores en los -- que a es de 1 a 1,5, catalizadores en los que b es 0,1 a -- 0,5, catalizadores en los que c es 0,1 a 1,0, y catalizado--
30 res en los que e es 0,01 a 0,5. Se prefieren especialmente catalizadores en los que e es 0,01 a 0,20, y catalizado

1 res en los que d es cero. Son especialmente preferidos -
catalizadores en los que X es cloro. Se describen catali-
zadores de interés especial en los que está presente clo-
ro, bromo, o yodo como un componente catalítico esencial.
5 Son especialmente preferidos aquellos catalizadores en --
los que el cloro es un componente requerido.

En las preparaciones de los catalizadores, se -
combinan los diversos elementos del catalizador, y el pro-
ducto final se calcina para obtener el catalizador. Son
10 conocidos por los expertos en la técnica varios métodos -
de combinar los elementos del catalizador y calcinar el -
producto resultante. En el concepto amplio de la inven--
ción, el método particular de preparación de los cataliza-
dores no es crítico.

15 Existen, sin embargo, métodos de preparación de
los catalizadores que se han encontrado preferidos. Una -
preparación preferida implica la preparación de los catali-
zadores en una suspensión o solución acuosa de componentes
que contienen molibdeno y/o fósforo, y añadir los componen-
20 tes restantes; evaporación de esta mezcla acuosa; y calci-
nación de los catalizadores resultantes. Compuestos de mo-
libdeno adecuados que pueden emplearse en la preparación -
de los catalizadores representados por la fórmula anterior
incluyen trióxido de molibdeno, ácido fosfomolibdico, áci-
do molibdico, heptamolibdato de amonio y análogos. Los --
25 compuestos de fósforo adecuados que se pueden emplear en -
la preparación de los catalizadores incluyen ácido ortofos-
fórico, ácido metafosfórico, ácido trifosfórico, pentabro-
muro de fósforo, pentacloruro de fósforo, y análogos. Los
30 componentes restantes de los catalizadores se pueden añadir

1 como óxido, acetato, formiato, sulfato, nitrato, carbona-
to, oxihaluro, o haluro, y análogos.

5 Los catalizadores de esta invención se pueden -
preparar también por mezcla de los componentes catalíti-
cos en una suspensión o solución acuosa, calentamiento de
la mezcla acuosa a sequedad y calcinación de los cataliza-
dores resultantes.

10 Se obtienen resultados excelentes calentando a
reflujo ácido fosfórico y trióxido de molibdeno en agua -
durante aproximadamente 1,5 a 3 horas, no obstante lo cual
puede utilizarse eficazmente el ácido fosfomolibdico comer-
cial; adición de los componentes restantes a la suspensión
acuosa y ebullición hasta que se forma una pasta espesa, -
donde al menos uno de los componentes se añade como un ha-
15 luro u oxihaluro; secado a 110°C-120°C al aire; y calcina-
ción de los catalizadores resultantes. No se conoce clara-
mente dónde está localizado el átomo de halógeno en la es-
tructura del catalizador. El análisis infrarrojo y el --
análisis de rayos X revela que los catalizadores están ba-
20 sados en su mayoría en fosfomolibdatos, y que el halógeno
puede estar presente como un oxihaluro de molibdeno.

25 Se obtienen resultados excelentes utilizando un
catalizador revestido constituido esencialmente por un ma-
terial soporte inerte que tenga un diámetro de al menos 20
micras y una superficie externa, y un revestimiento conti-
nuo de dicho catalizador activo sobre dicho soporte inerte
que se adhiere fuertemente a la superficie externa de di-
cho soporte. El catalizador revestido especial está cons-
tituido por un material soporte interno que tiene una su-
30 perficie externa y un revestimiento del material catalítico

1 activo sobre esta superficie externa.

5 El material soporte para el catalizador forma --
el núcleo interior del catalizador. Este es un soporte --
esencialmente inerte y puede tener sustancialmente cual--
10 quier tamaño de partícula, aunque se prefiere un diámetro
de al menos 20 micras. Se prefieren especialmente en la
presente invención para uso en un reactor comercial los --
soportes que son esféricos y que tienen un diámetro de --
aproximadamente 0,2 cm a aproximadamente 2 cm. Ejemplos
15 adecuados de materiales soporte esencialmente inertes in-
cluyen: Alundum, sílice, alúmina, alúmina-sílice, carburo
de silicio, óxido de titanio, y óxido de zirconio. Espe-
cialmente preferidos entre estos soportes son Alundum, sí-
lice, alúmina y alúmina-sílice.

15 Los catalizadores pueden contener esencialmente
cualquier proporción de soporte y de material catalítica-
mente activo. Los límites de esta relación están fijados
sólo por la aptitud relativa del catalizador y del mate--
20 rial soporte para acomodarse el uno al otro. Los catali-
zadores preferidos contienen aproximadamente 10 a aproxi-
madamente 100 por ciento en peso de material catalítica--
mente activo basado en el peso del soporte.

25 La preparación de estos catalizadores revestidos
puede realizarse por diversas técnicas. El método básico
de preparación de estos catalizadores es humedecer parcial-
mente el material soporte con un líquido. El soporte no
puede humedecerse en la superficie externa de la masa to-
tal. El mismo debe estar seco al tacto. Si el soporte es
30 tá húmedo, entonces el material catalítico activo se aglo-
merará formando agregados separados cuando se intente el

1 - revestimiento del soporte. Estos soportes parcialmente -
húmedos se ponen luego en contacto con un polvo del mate-
rial catalíticamente activo, y la mezcla se agita suave-
mente hasta que se forma el catalizador. La agitación --
5 suave se realiza del modo más conveniente poniendo el so-
porte parcialmente húmedo en un tambor rotativo y añadien-
do el material catalítico activo hasta que no es absorbi-
do nada del mismo por el soporte. Esto se hace muy econó-
micamente.

10 La calcinación del catalizador se realiza usual-
mente por calentamiento de los componentes catalíticos se-
cos a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproxima-
damente 700°C. La calcinación particular para los resul-
tados más deseables varía a medida que se preparan los di-
15 ferentes catalizadores. Las condiciones óptimas de calci-
nación para catalizadores de la invención se muestran en
las realizaciones específicas.

20 Las sustancias reaccionantes de la reacción de -
la invención son metacroleína y oxígeno. El oxígeno mole-
cular se suministra normalmente a la reacción en forma de
aire, pero podría emplearse también oxígeno gaseoso. Nor-
malmente se añaden aproximadamente 0,5 a aproximadamente -
4 moles de oxígeno por mol de metacroleína.

25 La temperatura de reacción puede variar conforme
se empleen los diferentes catalizadores. Normalmente, se
emplean temperaturas de aproximadamente 200°C a aproxima-
damente 500°C, prefiriéndose temperaturas de 250°C a 370°C.

30 La reacción se lleva a cabo convenientemente en
un reactor de lecho fijo o en un reactor de lecho fluido.
El tiempo de contacto puede ser tan corto como una fracción

1 de segundo, o tan largo como 20 segundos o más. La reac-
ción puede tener lugar a la presión atmosférica o a presio-
nes superiores a la atmosférica o sub-atmosféricas, sien-
do preferidas presiones absolutas de aproximadamente 0,5
5 a aproximadamente 4 atmósferas.

Cuando se utiliza en el reactor, el catalizador puede
estar en forma soportada o no soportada. Materiales sopor-
te adecuados incluyen Alundum, sílice, alúmina, fosfato -
de boro, óxido de zirconio, carburo de silicio, u óxido de
10 titanio.

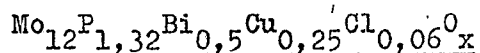
Cuando los catalizadores se hacen reaccionar con acro-
leína o metacroleína en un reactor de lecho fijo, los com-
ponentes catalíticos activos pueden estar aplicados como
revestimiento sobre un soporte inerte; sin embargo, en la
15 alternativa, los ingredientes catalíticos activos pueden
mezclarse con uno de los materiales soporte arriba indica-
dos antes de revestir el soporte inerte.

Se considera también por la presente invención que la
acroleína o la metacroleína pueden oxidarse por la presen-
te reacción catalítica en fase de vapor utilizando los ca-
talizadores de la invención con tal que se incorpore a la
20 alimentación una cantidad relativamente pequeña de cloro,
yodo, o bromo o un haluro inorgánico u orgánico.

Utilizando los catalizadores de la invención en la --
25 preparación de ácido metacrílico o ácido acrílico, se ob-
tienen rendimientos excelentes en una reacción conveniente
con cantidades bajas de subproductos.

REALIZACIONES ESPECIFICASEjemplos 1 a 9

Se prepararon como sigue diversos catalizadores de la invención:

Ejemplo 1

Parte A. Se preparó una suspensión de 86,4 g (0,60 moles de Mo) de trióxido de molibdeno y 7,6 g (0,067 moles de P) de ácido fosfórico al 85% en 500 ml de agua destilada; se hirvió con agitación durante 3 horas para formar ácido -- fosfomolibdico, el cual tenía un color verde amarillento. Se añadieron a esta suspensión 2,5 g (0,0125 moles de Cu) de acetato de cobre; no se registró cambio alguno de color, y a continuación se añadieron 7,9 g (0,025 moles de Bi) - de cloruro de bismuto disueltos en 4,0 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se hirvió a sequedad; y se secó durante una noche a 110°C al aire. Se molió el catalizador y se tamizó para separar una fracción de 841 a -- 595 micras, calcinándose luego durante 3 horas a 400°C en 40 ml aire/minuto.

Parte B. Se preparó una carga de gran tamaño de este catalizador utilizando 3500 ml de agua destilada, 432 gramos de trióxido de molibdeno, 38 gramos de ácido fosfórico, - 12,5 gramos de acetato de cobre, 39,5 gramos de cloruro -- de bismuto disuelto en 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calentó durante una noche a 75°C; se hirvió a sequedad; se secó durante una noche a 110°C en -- una estufa; se molió y se tamizó; y se calcinó durante 3 30 horas a 400°C en 40 ml de aire/minuto.

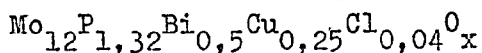
1

Ejemplos 2 a 9

Estos catalizadores se calcinaron de la misma -
manera descrita en el Ejemplo 1.

Ejemplo 2

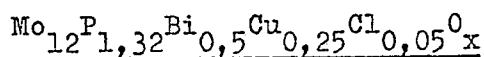
5



Este catalizador se preparó del mismo modo que
en el Ejemplo 1, parte B.

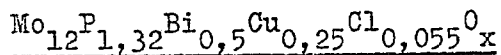
Ejemplo 3

10



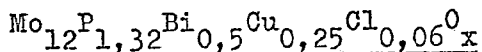
Este catalizador se preparó del mismo modo que
en el Ejemplo 1, excepto que el trióxido de molibdeno y -
el ácido fosfórico se reemplazaron por 118,3 g de ácido -
fosfomolibdico comercialmente asequible y 1,84 g de ácido
fosfórico al 85%.

15

Ejemplo 4

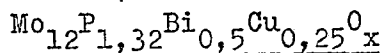
Este catalizador se preparó del mismo modo que.
en el Ejemplo 1, excepto que el ácido clorhídrico se reem
plazó por 15 ml de ácido nítrico concentrado.

20

Ejemplo 5

Este catalizador se preparó del mismo modo que
en el Ejemplo 1, excepto que el cloruro de bismuto se reem
plazó por 5,8 g (0,025 moles de Bi) de óxido de bismuto.

25

Ejemplo 6

Este catalizador se preparó del mismo modo que -
en el Ejemplo 1, excepto que no se empleó halógeno alguno

30

1 en la preparación. El cloruro de bismuto se reemplazó -
por 5,8 g (0,025 moles de Bi) de óxido de bismuto y no -
se empleó ácido clorhídrico en la preparación.

Ejemplo 7

5 $\text{Mo}_{12} \text{P}_{1,32} \text{Bi}_{0,5} \text{Cu}_{0,25} \text{O}_x$

Este catalizador se preparó del mismo modo que en -
el Ejemplo 6, excepto que el óxido de bismuto se reempla-
zó por 12,1 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ejemplo 8

10 $\text{Mo}_{12} \text{P}_{1,32} \text{Cu}_{0,15} \text{Bi}_{0,3} \text{Fe}_{0,1} \text{Cr}_{0,1} \text{Ni}_{0,1} \text{Cl}_{0,04} \text{O}_x$

Se preparó una suspensión a partir de 86,4 g (0,60
moles de Mo) de trióxido de molibdeno y 7,6 g (0,067 mo-
les de P) de ácido fosfórico al 85%, en 500 ml de agua --
destilada. Se añadieron a esta suspensión 1,5 g (0,0075
15 moles de Cu) de acetato de cobre, 4,8 g (0,015 moles de -
Bi) de cloruro de bismuto, 5,0 ml de ácido clorhídrico --
concentrado, 1,4 g (0,005 moles de Fe) de cloruro férrico
hidratado, 0,4 g (0,005 moles de Cr) de óxido de cromo y
20 0,9 g (0,005 moles de Ni) de acetato de níquel.

Ejemplo 9

25 $\text{Mo}_{12} \text{P}_{1,32} \text{Cu}_{0,2} \text{Bi}_{0,4} \text{Sb}_{0,1} \text{Ni}_{0,05} \text{Cl}_{0,04} \text{O}_x$

Se preparó una suspensión a partir de 86,4 g (0,60
moles de Mo) de trióxido de molibdeno y 7,6 g (0,067 mo-
les de P) de ácido fosfórico al 85% en 500 ml de agua deg-
tilada y se mantuvo a reflujo durante 3 horas con calenta-
miento; el color era verde amarillento. Se añadieron a -
esta suspensión 0,7 g (0,005 moles de Sb) de óxido de an-
timonio; el color cambió a verde oscuro, y se añadieron -
30 después 2,0 g (0,01 moles de Cu) de acetato de cobre, 6,3

1 g (0,02 moles de Bi) de cloruro de bismuto, 3,5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 0,4 g (0,0025 moles de Ni) - de acetato de níquel.

Ejemplos 10 a 18

5 Preparación de ácido metacrílico utilizando diversos catalizadores de la invención.

Los catalizadores se prepararon del mismo modo que se ha indicado arriba utilizando las proporciones apropiadas de ingredientes.

10 Una porción de estas partículas de catalizador se cargaron en un reactor de lecho fijo de 20 cm³ constituido por un tubo de acero inoxidable de 1,3 cm equipado con un pozo de termopares axial de 0,3 cm. El reactor se calentó a la temperatura de reacción bajo una corriente -
15 de aire, y se hizo pasar sobre el catalizador una alimentación de metacroleína/aire/vapor de agua en proporciones de 1/6,2/5,2, con un tiempo de contacto aparente de 4 a 5 segundos. El reactor se hizo trabajar en las condiciones de reacción durante 1 a 5 horas, y el producto se recogió
20 y se analizó. Las condiciones de reacción y los resultados de los experimentos se muestran en la TABLA 1. Se utilizan las definiciones siguientes para determinar los átomos de carbono en la alimentación y en los productos:

25 Rendimiento por paso, % =
$$\frac{\text{Moles de ácido metacrílico recuperados}}{\text{Moles de metacroleína en la alimentación}} \times 100$$

30

1

$$\text{Conversión total} = \frac{\text{Moles de metacroleína reaccionados}}{\text{Moles de metacroleína en la alimentación}} \times 100$$

5

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Rendimiento por paso}}{\text{Conversión total}} \times 100$$

10

15

20

25

30

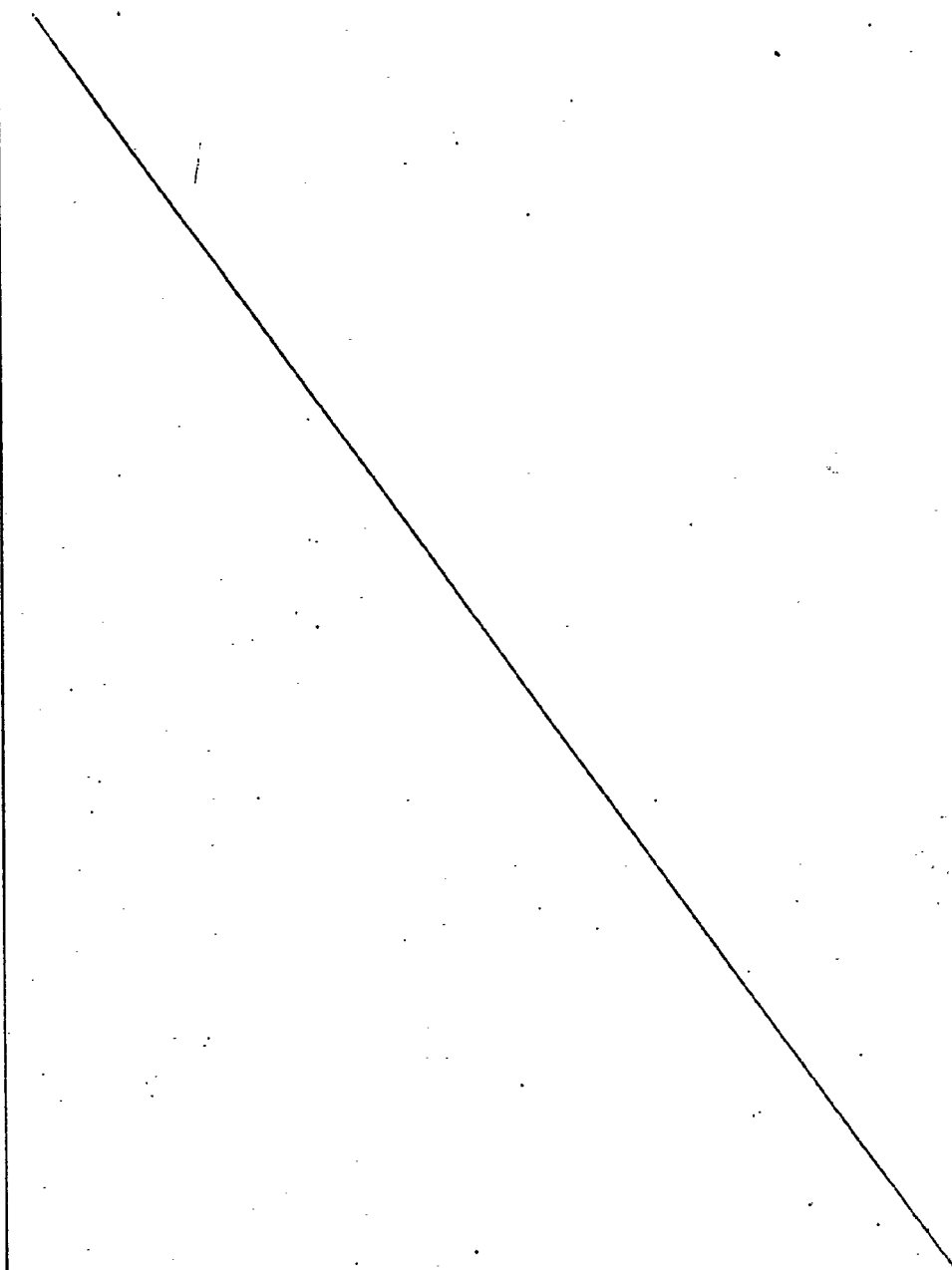


TABLA I
 PREPARACION DE ACIDO METACRILICO UTILIZANDO
 DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVENCIÓN

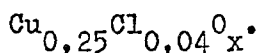
Ejemplo	Catalizador	Temp. de reacción, °C	Resultados, %			Preparación de catalizador empleada
			Rendimiento por paso de ácido metacrílico	Selección para ácido metacrílico	Conversión Total	
10	Mo ₁₂ P ₁ , 32 Bi ₂ O ₃ , 5 Cu ₂ O, 25 Cl ₂ O, 06 ⁰ f	316	69,4	3,5	79,5	87,3 BiCl ₃ +HCl
11	Mo ₁₂ P ₁ , 32 Bi ₂ O ₃ , 5 Cu ₂ O, 25 Cl ₂ O, 06 ⁰ f	313	70,4	6,6	74,6	94,5 BiCl ₃ +HCl (tamaño de carga grande)
12	Mo ₁₂ P ₁ , 32 Bi ₂ O ₃ , 5 Cu ₂ O, 25 Cl ₂ O, 05 ⁰ f	302	63,9	5,8	73,0	87,6 PMA+BiCl ₃ +HCl comercialmente asequible
13	Mo ₁₂ P ₁ , 32 Bi ₂ O ₃ , 5 Cu ₂ O, 25 Cl ₂ O, 055 ⁰ f	337	40,3	7,9	61,1	65,9 BiCl ₃ +HNO ₃
14	Mo ₁₂ P ₁ , 32 Bi ₂ O ₃ , 5 Cu ₂ O, 25 Cl ₂ O, 06 ⁰ f	316	52,0	4,1	74,4	70,0 Bi ₂ O ₃ +HCl

TABLA I (Continuación)

Ejem plo	Catalizador	Temp. de reacción, °C	Resultados, %			Preparación de cataliza dor empleada
			rendimiento por paso de ácido - metacrílico	selectividad para ácido - metacrílico	conver- sión - Total	
15	Mo ₁₂ P _{1,32} Bi _{0,5} Cu _{0,25} O _f	330	38,0	8,0	59,0	Bi ₂ O ₃ ; sin halógenos
16	Mo ₁₂ P _{1,32} Bi _{0,5} Cu _{0,25} O _f	350	28,3	9,9	50,3	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O sin halógenos
17	Mo ₁₂ P _{1,32} Cu _{0,15} Bi _{0,3} Fe _{0,1} Cr _{0,1} Ni _{0,1}	330	61,9	3,8	76,7	BiCl ₃ +HCl
18	Mo ₁₂ P _{1,32} Cu _{0,20} Bi _{0,4} Sb _{0,1} Ni _{0,05} Cl _{0,04} O _f	313	64,9	4,4	79,5	BiCl ₃ +HCl

Ejemplos 19 a 21

Efecto de la temperatura de reacción y la calcinación adecuada de los catalizadores en la preparación de ácido metacrílico utilizando el catalizador $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}$

Ejemplos 19 a 20

El catalizador del Ejemplo 2 se calcinó en ausencia de corriente de aire durante 3 horas a 400°C y subsiguientemente se hizo reaccionar con metacroleína a 343 °C. Se llevó a cabo una segunda operación a 377°C.

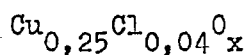
Ejemplo 21

Se hizo reaccionar el catalizador del Ejemplo 2 del mismo modo que en el Ejemplo 19, excepto que se calcinó en presencia de aire y subsiguientemente se hizo reaccionar con metacroleína a 313°C.

Los resultados experimentales se encuentran en la TABLA II.

TABLA II

EFFECTO DE LA CALCINACION Y TEMPERATURA DE REACCION ADECUADAS UTILIZANDO EL CATALIZADOR $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}$



Resultados, %

Ejemplo	Calcinación	Resultados, %		
		Rendimiento por paso	Selectividad	Conversión Total
19	sin aire	7,9	60	13,1
20	sin aire	14,1	80	17,5
21	con aire	66,7	73	91,5

Así pues, la temperatura de reacción junto con la calcinación adecuada de los catalizadores son críticas para obtener rendimientos deseables de ácido metacrílico por el pro

1 cedimiento de la invención.

Ejemplos 22 a 28

Preparación de ácido metacrílico utilizando catalizadores de la invención:

5 Ejemplo 22

Se preparó un catalizador de la fórmula 20% de $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,07}\text{O}_f$ + 80% de Alundum, como sigue:

Se hirvió con agitación, una solución constituida por 105,9 gramos de heptamolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,6 moles de Mo), y 500 ml de agua destilada. Se añadieron a esta solución 7,9 gramos de cloruro de bismuto, BiCl_3 (0,025 moles de Bi) en forma de una solución en 15 ml de ácido clorhídrico concentrado; se agregaron a esta solución 2,5 gramos de acetato de cobre (0,0125 moles de Cu), 7,7 gramos de ácido fosfórico (0,066 moles de P), y 2,5 gramos de hidrato de hidrazina. Se hirvió la mezcla a sequedad y se secó durante una noche a 110°C. Este material se molió y se tamizó a menos de 177 micras de abertura de malla, después de lo cual se aplicó como revestimiento sobre bolas de Alundum Norton SA 5223 de 3,18 mm tomando 50 gramos de Alundum, humedeciendo el Alundum con 1,8 gramos de agua, y añadiendo 16,7 gramos del material pulverizado en cinco porciones iguales. Durante y después de cada adición, el Alundum se hizo dar vueltas en un frasco de vidrio. El producto resultante se secó después en una estufa a 110-120°C durante una noche.

Ejemplo 23

20% de $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,16}\text{O}_f$ + 80% de Alundum

Este catalizador se preparó de la misma manera -
30 arriba descrita, excepto que se omitió el hidrato de hidra

1 zina.

Ejemplo 24

15% de $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{O}_f$ + 85% de Alundum

5 El material catalítico activo se preparó del --
 mismo modo descrito en el Ejemplo 1, Parte A; se molió y
 se tamizó a menos de 297 micras; y luego se aplicó como --
 revestimiento sobre bolas de Alundum Norton 5223 de 3,18
 mm tomando 25 gramos de Alundum, humedeciendo el Alundum
 con 1,3 gramos de agua y añadiendo 4,17 gramos del mate--
 10 rial catalítico pulverizado de una sola vez. El material
 resultante se secó después en una estufa a 125°C durante
 una noche.

Ejemplo 25

15 25% de $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,75}\text{Cl}_{0,06}\text{O}_f$ + 75% de Alundum

Este catalizador se preparó del mismo modo des-
 crito en el Ejemplo 24, excepto que el Alundum se humede-
 ció con 1,8 gramos de agua y se añadieron 6,94 gramos del
 material catalítico pulverizado en dos porciones iguales.

Ejemplo 26

20 40% de $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{O}_f$ + 60% de Alundum

25 Este catalizador se preparó del mismo modo descrito
 en el Ejemplo 24, excepto que el Alundum se humedeció con
 2,1 gramos de agua y se añadieron 11,1 gramos del material
 catalítico pulverizado en tres porciones iguales. El ca-
 talizador se secó después en una estufa a 110°C durante --
 una noche.

30

Ejemplo 27

25% de $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{O}_x$ + 75% de Alundum

Se preparó el material catalítico activo del mismo modo descrito en el Ejemplo 1, Parte B; se molió y se tamizó a menos de 297 micras; y después se aplicó como revestimiento sobre partículas de 2000 a 595 micras de Alundum Norton SA 5223 tomando 50 gramos del Alundum de 2000 a 595 micras, humedeciendo el Alundum con 4 gramos de agua y añadiendo 16,7 gramos del material catalítico pulverizado en tres porciones de 3 gramos y una porción de 6,7 gramos. El material resultante se secó a 110-120°C.

Ejemplo 28

35% de $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{O}_x$ + 65% de Alundum

Este catalizador se preparó del mismo modo que se ha descrito en el Ejemplo 27, excepto que el Alundum se humedeció con 2,2 gramos de agua y se añadieron 26,9 gramos de material catalítico pulverizado menor que 177 micras, en 4 porciones iguales.

Ejemplos 29 a 48

Preparación de ácido metacrílico utilizando diversos catalizadores revestidos de la invención.

Los catalizadores se prepararon de la misma manera indicada arriba utilizando las proporciones apropiadas de ingredientes. Los productos resultantes se calcinaron durante 3 horas a 400°C al aire para formar los catalizadores activos que estaban constituidos por el soporte de Alundum con un revestimiento continuo, fuertemente adherente, del catalizador activo.

Cada uno de los catalizadores preparados en los Ejem

1 plos 22 a 28 se cargó en el reactor descrito en los Ejem-
plos 10 a 18. El reactor se calentó a la temperatura de
reacción en corriente de aire, y después de ello se hizo
pasar sobre el catalizador una relación de alimentación de
5 metacrolefina/aire/vapor de agua/nitrógeno de 1/5,3/5,6/4,6,
con un tiempo de contacto aparente de 2,5 a 2,7 segundos.
Las condiciones de reacción y los resultados de los expe-
rimentos se muestran en la TABLA III.

10

15

20

25

30

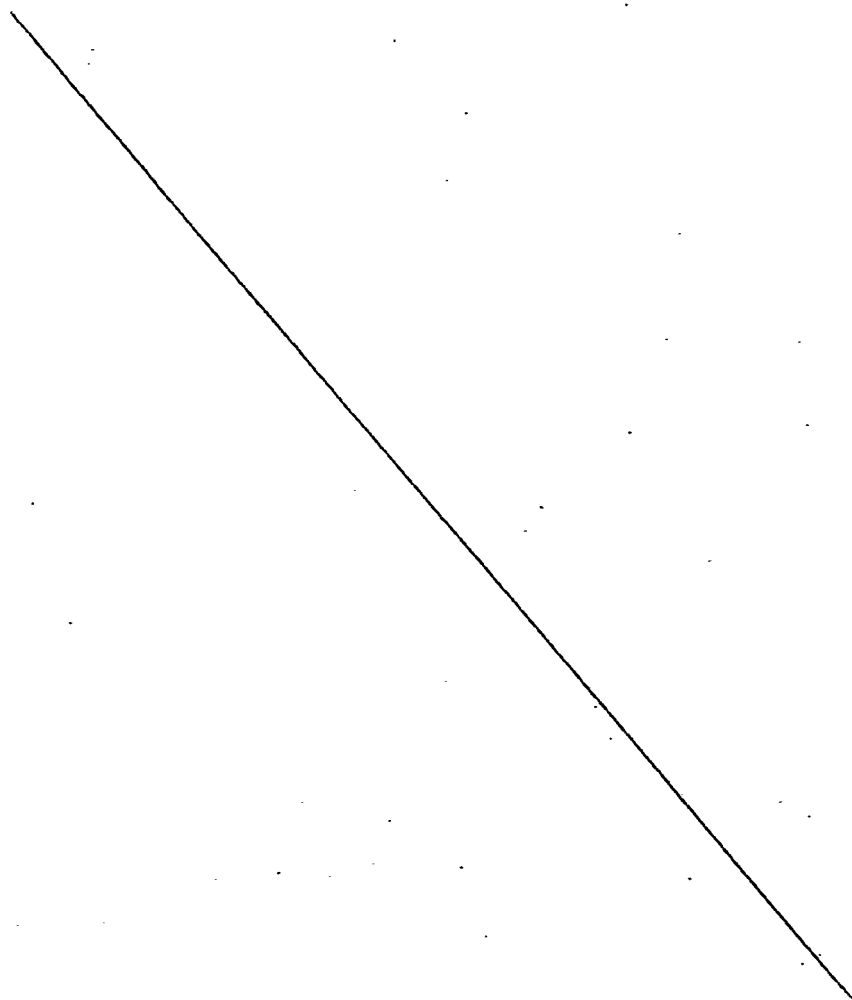


TABLA III
 COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES REVESTIDOS EN
 LA PREPARACION DE ACIDO METACRILICO

Ejem- plo	Catalizador	Temp. de Reacción, °C	Resultados, %		
			Acido Meta- crili- co	Acido Acéti- co	Conver- sión Total
29	20%Mo ₁₂ P ₁ ,32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,07} F + 80% Alundum reducido	302	40,6	1,5	48,0
30	20%Mo ₁₂ P ₁ ,32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,07} F + 80% Alundum	327	64,0	3,6	78,0
31	20%Mo ₁₂ P ₁ ,32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,07} F + 80% Alundum	337	68,3	4,6	86,7
32	20%Mo ₁₂ P ₁ ,32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,07} F + 80% Alundum	352	68,0	5,9	90,8
33	20%Mo ₁₂ P ₁ ,32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,16} F + 80% Alundum sin redu- cir	302	38,0	1,3	43,0
34	20%Mo ₁₂ P ₁ ,32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,16} F + 80% Alundum	327	60,0	2,7	70,0
35	20%Mo ₁₂ P ₁ ,32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,16} F + 80% Alundum	338	66,0	3,5	79,9
36	20%Mo ₁₂ P ₁ ,32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,16} F + 80% Alundum	352	69,4	4,5	87,0

84,0

82,0

79,0

75,0

87,0

85,0

83,0

80,0

TABLA III (Continuación)

COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES REVESTIDOS EN LA PREPARACION DE ACIDO METACRILICO

Ejemplo	Catalizador	Resultados, %			
		Temp. de Reacción, °C	Acido Metacrilico	Acido Acético	Conversion Total
37	25%Mo ₁₂ P ₁ , 32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} O _f ÷ 75% Alundum	327	30,8	1,5	37,0
Ejemplo 1, Parte A					83,0
38	25%Mo ₁₂ P ₁ , 32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} O _f ÷ 75% Alundum	351	48,3	2,8	60,0
39	25%Mo ₁₂ P ₁ , 32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} O _f ÷ 75% Alundum	377	55,7	5,4	77,4
					72,0
40	15%Mo ₁₂ P ₁ , 32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} O _f ÷ 85% Alundum	315	49,5	3,9	64,0
Ejemplo 1, Parte A					78,0
41	15%Mo ₁₂ P ₁ , 32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} O _f ÷ 85% Alundum	351	36,5	1,9	43,0
42	40%Mo ₁₂ P ₁ , 32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} O _f ÷ 60% Alundum	325	49,2	2,6	60,4
43	40%Mo ₁₂ P ₁ , 32Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,05} O _f ÷ 60% Alundum	349	63,2	5,8	85,3
					74,0

TABLA III (Continuación)

COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES REVESTIDOS EN LA PREPARACION DE ACIDO METACRILICO

Ejemplo	Catalizador	Temp. de Reacción, °C	Resultados, %		
			Acido Meta-crílico	Acido Acético	Selektividad
44	25%Mo ₁₂ P ₁ Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} f + 75% Alundum	315	60,9	1,7	89,0
Ejemplo 1, Parte B					
45	25%Mo ₁₂ P ₁ Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} f + 75% Alundum	343	64,0	5,6	90,0
46	25%Mo ₁₂ P ₁ Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} f + 75% Alundum	365	63,2	4,6	89,0
Ejemplo 1, Parte B					
47	35%Mo ₁₂ P ₁ Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} f + 65% Alundum	341	63,0	4,8	80,0
Ejemplo 1, Parte B					
48	35%Mo ₁₂ P ₁ Bi _{0,5} Cu _{0,25} Cl _{0,06} f + 65% Alundum	348	60,8	8,1	85,0
Ejemplo 1, Parte B					

1

Ejemplo 49

De la misma manera que se ha descrito en los --
Ejemplos 10 a 18, se preparó ácido acrílico a partir de -
acroleína utilizando el catalizador del Ejemplo 1, Parte
5 A, $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{f}$. Los resultados de este
experimento revelaron un 75,1% de conversión por paso en
ácido acrílico, 85,3% de conversión total, y 88,0% de se
lectividad para una temperatura de reacción de 317°C.

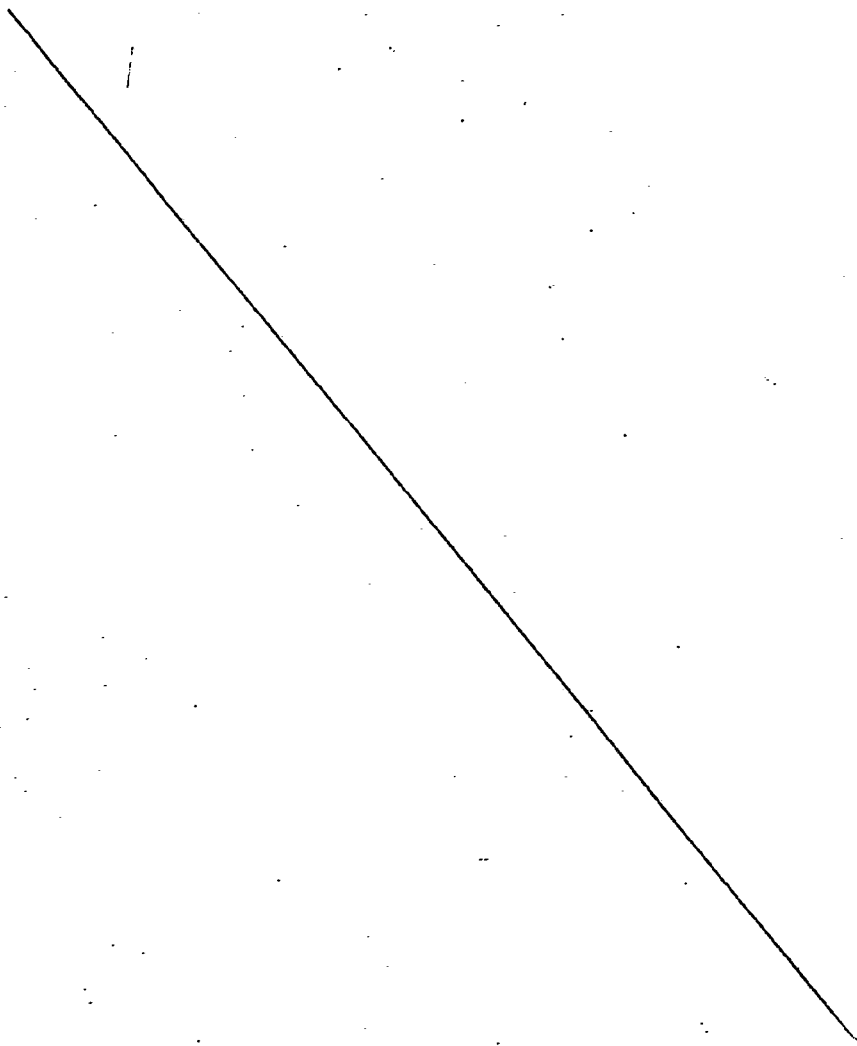
10

15

20

25

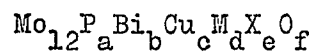
30



REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un procedimiento mejorado para la preparación de ácido acrílico o ácido metacrílico por la oxidación de acroleína o metacroleína, respectivamente, con oxígeno molecular en fase de vapor a una temperatura de reacción de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C en presencia de un catalizador de tipo óxido, y opcionalmente en presencia de vapor de agua, en el que la mejora comprende utilizar como catalizador un catalizador de la fórmula



donde M es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por hierro, cromo, níquel, manganeso, telurio, paladio, antimonio, rodio, o mezclas de ellos; X es un halógeno seleccionado del grupo constituido por cloro, bromo, o yodo; y donde a, b, y c son números de 0,001 a 10; d es de 0 a 10; e es de 0 a 5; f es un número positivo de oxígenos requerido para satisfacer los estados de valencia de los otros elementos presentes.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el catalizador se calcina a una temperatura de 325°

1 -450° en aire.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la temperatura de la reacción es de 250°C-370°C.

5 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que e es cero.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que a, b, y c son números de 0,01 a 5 y e es de 0 a 1,0.

10 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que a es 1 a 1,5.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que b es 0,1 a 0,5.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que c es 0,1 a 1,0.

15 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que e es 0,01 a 0,2.

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que e es 0,01 a 0,5.

20 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 10ª. en el que M es al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Fe, Cr, y Ni.

12ª.- El procedimiento de la reivindicación 10ª, en el que X es cloro.

25 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 10ª, en el que el catalizador empleado es $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,5}\text{P}_{1,32}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{O}_f$.

14ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el catalizador se aplica como revestimiento sobre un soporte inerte.

30 15ª.- El procedimiento de la reivindicación 14ª,

1 - en el que el catalizador está constituido esencialmente -
por un material soporte inerte que tiene un diámetro de -
al menos 20 micras y una superficie externa, y un revesti-
miento continuo de dicho catalizador activo fuertemente -
5 adherido a la superficie externa de dicho soporte.

16ª.- El procedimiento de la reivindicación 15ª,
en el que el catalizador activo es aproximadamente 10 a -
aproximadamente 100 por ciento en peso del soporte inerte.

10 17ª.- El procedimiento de la reivindicación 15ª,
en el que el soporte se selecciona del grupo constituido
por sílice, alúmina, Alundum, alúmina-sílice, carburo de
silicio, óxido de titanio y óxido de zirconio.

15 18ª.- El procedimiento de la reivindicación 15ª,
en el que el tamaño de partícula del soporte inerte es 0,2
cm a 2 cm.

19ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que se hace reaccionar metacroleína.

20ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que se hace reaccionar acroleína.

20 21ª.- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARA
CION DE ACIDO ACRILICO O ACIDO METACRILICO".

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

25

30



1

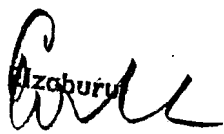
Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28.JUL.1977

P.A.

5

Oscar de Alzaburu
Por Poder.



10

15

20

25

30

ARS/.

