



ESPAÑA

24 ABR. 1978

PATENTE DE INVENCION

19 ES

11  
21

NUMERO

461.628

10 A1

22

FECHA DE PRESENTACION

16-8-1977

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 605.362	18-8-1975	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C // B01J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA Nº 450.761
------------------------	------------------------------------------------	----------------------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION CATALITICA"
------------------------------------------------------------------------------------------------

71 SOLICITANTE (S) THE STANDARD OIL COMPANY (File 4858 Div.)
--------------------------------------------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, EE.UU.
------------------------------------------------------------------------------

72 INVENTOR (ES) James F. White y James R. Rege
----------------------------------------------------

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-66.781)
---------------------------------------------------------------------

jga

BAD ORIGINAL

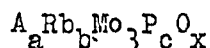
FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

La patente japonesa nº 4.733.082 expone catalizadores que contienen los óxidos de molibdeno, fósforo y al menos un elemento elegido del grupo que consta de arsénico, boro, silicio, cadmio, plomo, wolframio, talio, indio, germanio y estaño, para la oxidación de aldehidos insaturados a ácidos insaturados, y preferiblemente para la oxidación de metacrilaldehido a ácido metacrílico. La patente de los EE. UU. nº 3.875.220 expone catalizadores deseables que contienen fósforo, vanadio y molibdeno, para la oxidación de metacroleína con oxígeno molecular para obtener ácido metacrílico. Estos catalizadores pueden estar opcionalmente activados con bismuto, arsénico, boro, cerio, cromo, plata, hierro, wolframio, plomo, manganeso, talio, telurio, níquel, niobio, boro, estaño y/o cobre. La patente alemana número 2.048.602 expone catalizadores que contienen molibdeno, fósforo y elementos tales como wolframio, arsénico, indio y cadmio. La presente invención es resultado de la búsqueda de catalizadores más eficaces y deseables para la producción de ácido acrílico y ácido metacrílico. Se obtienen grandes rendimientos y selectividades inesperados de ácido acrílico y ácido metacrílico por oxidación en fase vapor de acroleína y metacroleína, respectivamente, con oxígeno molecular en presencia de los nuevos y útiles catalizadores de la presente invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto ahora, según la presente invención, en el procedimiento para producir ácido acrílico y ácido metacrílico por oxidación de acroleína y metacroleína, res-

pectivamente, con oxígeno molecular, en fase vapor, a una temperatura de reacción de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C, en presencia de catalizador, y opcionalmente en presencia de vapor de agua, la mejora que comprende usar como catalizador un catalizador descrito por la fórmula:



10 donde A es al menos un elemento elegido del grupo que consta de arsénico, cadmio, indio, estaño, talio, potasio, calcio, vanadio, uranio, cerio, wolframio, níquel, zirconio, bario, hierro, rodio, estaño, manganeso, renio, rutenio, cobalto y cobre,

15 y donde a es un número positivo menor que aproximadamente 20;

b es aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3;

20 c es un número positivo menor que aproximadamente 2;

x es el número de oxígenos requerido por los estados de valencia de los otros elementos presentes.

25 Los sorprendentemente ventajosos catalizadores de la presente invención dan rendimientos mejorados de ácido acrílico y ácido metacrílico cuando se comparan con los catalizadores de la técnica. Se obtienen rendimientos y selectividades especialmente grandes de ácido metacrílico a partir de metacroleína, de manera eficaz, conveniente y económica,

30 a una temperatura relativamente baja. El efecto exotérmico

de la reacción es bajo, permitiendo así un fácil control de la reacción.

El aspecto más significativo de la presente invención es el catalizador empleado. El catalizador puede ser cualquiera de los catalizadores definidos por la anterior fórmula. Se describen catalizadores preferidos, dentro de la fórmula, cuando A es al menos un elemento elegido del grupo que consta de arsénico, cadmio, indio, talio y estaño. Los catalizadores que contienen óxidos de molibdeno, fósforo y al menos un elemento tal como arsénico, cadmio, indio, talio y estaño se conocen para la oxidación en fase vapor de aldehidos insaturados a ácidos insaturados, y preferiblemente para la oxidación de metacrilaldehído a ácido metacrílico. También se han expuesto catalizadores que contienen molibdeno, fósforo y elementos tales como wolframio, arsénico, indio y cadmio. Se describen catalizadores de especial interés en la presente invención, donde A es al menos un elemento elegido del grupo que consta de A, Cu, V, U, Ce, W, Ni, Zr, Ba, Fe, Rh, Sn, Mn, Re, Ru, Co y Cu. Se conocen catalizadores que contienen fósforo, vanadio y molibdeno, y opcionalmente activados, con elementos tales como As, Ce, Fe, W, Mn, Co, Ni, Sn y/o Cu. Sin embargo, no consiguen inesperadas mejoras de los rendimientos de ácido acrílico y ácido metacrílico por uso de los catalizadores de la presente invención, en comparación con los resultados obtenidos con los catalizadores de la técnica, que no contienen rubidio.

Se obtienen resultados superiores cuando a es un número positivo menor que aproximadamente 12; b es aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0, y c es aproximadamente

0,01 a aproximadamente 0,75.

Los métodos para preparar los catalizadores de la presente invención pueden variar mucho. Los expertos en la técnica conocen un cierto número de técnicas. Se pueden emplear con éxito métodos de preparación de catalizador tales como coprecipitación, secado por evaporación, o mezcla de óxidos, seguidos por calcinación de los catalizadores resultantes.

El método preferido de la presente invención implica la preparación de los catalizadores en una suspensión o solución acuosa de molibdeno, fósforo y los demás componentes; evaporación de esta mezcla acuosa; y calcinación de los catalizadores resultantes. Compuestos adecuados de molibdeno que se pueden emplear en la preparación de los catalizadores definidos por la anterior fórmula incluyen el trióxido de molibdeno, ácido fosfomolibdico, ácido molibdico, heptamolibdato amónico y similares. Compuestos adecuados de fósforo que se pueden emplear en la preparación de los catalizadores incluyen el ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, ácido trifosfórico, pentabromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo y similares. Los restantes componentes de los catalizadores se pueden añadir como óxido, acetato, formiato, sulfato, nitrato, carbonato y similares.

Los catalizadores de la presente invención también se pueden preparar mezclando los componentes catalíticos en suspensión o solución acuosa, calentando la mezcla acuosa hasta sequedad, y calcinando los catalizadores resultantes.

Los mejores resultados se obtienen tratando a reflujo

ácido fosfórico y trióxido de molibdeno en agua durante aproximadamente 1,5 a 3 horas; añadiendo una sal de rubidio; seguido por adición de los restantes componentes a la suspensión acuosa, e hirviendo hasta pasta espesa, secando a 110°C a 120°C al aire; y calcinando los catalizadores resultantes. Se consiguen excelentes resultados cuando se emplean en las preparaciones de catalizador sales solubles de los componentes catalíticos distintos del molibdeno. Se pueden usar sales u óxidos insolubles; sin embargo, los resultados óptimos se consiguen cuando en la preparación de los catalizadores se usan sales solubles distintas de las de molibdeno y fósforo.

Los reaccionantes de la reacción de la invención son acroleína o metacroleína, y oxígeno molecular. El oxígeno molecular se suministra normalmente a la reacción en forma de aire, pero también se podría emplear oxígeno gaseoso. Normalmente se añaden aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 moles de oxígeno por mol de acroleína o metacroleína.

Opcionalmente se añaden a los reaccionantes vapor de agua o un diluyente inerte. Las reacciones preferidas se efectúan en presencia de cantidades sustanciales de vapor de agua, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 moles de vapor de agua por mol de acroleína o metacroleína.

La temperatura de reacción puede variar según se empleen diferentes catalizadores. Normalmente se emplean temperaturas de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C, prefiriéndose temperaturas de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C.

La reacción se puede efectuar convenientemente en un

reactor de lecho fijo o de lecho fluidizado. El tiempo de contacto puede ser tan bajo como una fracción de segundo o tan alto como 20 segundos o más; el tiempo de contacto preferido es 4 a 5 segundos. La reacción se puede efectuar a presión atmosférica, superatmosférica o subatmosférica, prefiriéndose presiones absolutas de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 atmósferas.

Cuando se usa en el reactor, el catalizador puede estar en forma soportada o sin soportar. Materiales de soporte adecuados incluyen la sílice, Alundum, alúmina, fosfato de boro, óxido de zirconio, titanio y similares, pero el más preferido es el óxido de zirconio.

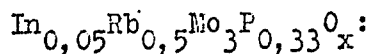
Los siguientes ejemplos son representativos de los catalizadores que son adecuados para el procedimiento de la invención; sin embargo, el ámbito de la invención no está limitado a esos ejemplos. La reacción preferida de la invención es la oxidación de metacroleína a ácido metacrílico. Desde luego, la acroleína se puede convertir en ácido acrílico usando los catalizadores y técnicas de la presente invención.

#### REALIZACIONES ESPECÍFICAS

Ejemplos 1 a 35. Preparación de diversos catalizadores de la invención.

##### Ejemplo 1

Se preparó como sigue un catalizador de fórmula



Se preparó una suspensión de 86,2 g (0,6 moles) de trióxido de molibdeno y 7,7 g (0,67 moles de P) de ácido fosfórico al 85%, en 1500 ml de agua destilada; se hirvió con agitación durante dos horas, para formar ácido fosfo-

5 molíbdico, que tenía color amarillo verdoso. Se añadieron a la suspensión 2,3 g (0,01 moles) de acetato de indio, sin cambio de color, seguido por adición de 14,4 g (0,1 moles) de acetato de rubidio. La mezcla acuosa era de color

10 amarillo y se hirvió hasta sequedad; se secó durante la noche a 110°C al aire. El catalizador se molió y tamizó a la fracción de 841/595 micras.

#### Ejemplos 2 a 20

Se prepararon diversos catalizadores de la presente invención. Los catalizadores se prepararon según el método del Ejemplo 1, usando 86,2 g de trióxido de molibdeno, 7,7 g de ácido fosfórico al 85% y 14,4 g de acetato de rubidio. Estos catalizadores tienen la fórmula general

20  $A_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$ . El componente catalítico, A, se añadió después de dos horas de reflujo del trióxido de molibdeno y ácido fosfórico al 85%. Para preparar los catalizadores se usaron los siguientes compuestos y cantidades:

	<u>Elemento</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Cantidad, g</u>
25	Ni	Oxido de níquel	0,75
	V	Pentóxido de vanadio	0,91
	Cd	Acetato de cadmio	2,7
	U	Acetato de uranilo	4,25
	As	Trióxido de arsénico	1,00
30	Sn	Dióxido de estaño	1,5

<u>Elemento</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Cantidad, g</u>
Tl	Acetato talioso	2,63
K	Acetato potásico	1,0
Ca	Acetato cálcico hidratado	1,26
5 Ce	Triacetato de cerio hidratado	3,44
W	Wolframato amónico	2,7
Zr	Acetato de zirconilo	2,25
Ba	Hidróxido de bario	1,7
Fe	Oxido férrico	0,77
10 Rh	Tricloruro de rodio hidratado	2,63
Mn	Dióxido de manganeso	0,88
Re	Heptóxido de renio	2,42
Ru	Tricloruro de rutenio hidratado	2,73
Co	Acetato de cobalto hidratado	2,5

15

Los catalizadores se hirvieron y secaron según el Ejemplo 1. Los catalizadores se molieron y tamizaron a un tamaño de 841/595 micras.

20

#### Ejemplos 21 a 33

Preparación de catalizadores de fórmula

$A_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$ , donde A incluye al menos dos elementos. Los catalizadores se prepararon de la misma manera descrita en el Ejemplo 1. Los componentes catalíticos de A se añadieron después de las dos horas de reflujo y adición de ácido fosfórico al 85%. Para preparar los catalizadores se usaron los siguientes compuestos y cantidades:

30

	A	Compuestos	Cantidad, g
	$\text{Fe}_{0,025}\text{Sn}_{0,025}$	Oxido férrico Dióxido de estaño	0,39 0,75
5	$\text{Fe}_{0,025}\text{Mn}_{0,025}$	Oxido férrico Dióxido de manganeso	0,39 0,43
	$\text{Fe}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}$	Oxido férrico Dióxido de estaño	1,56 3,0
	$\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}$	Oxido férrico Dióxido de manganeso	1,56 1,72
10	$\text{Fe}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}$	Oxido férrico Trióxido de níquel	1,56 1,65
	$\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}$	Oxido férrico Dióxido de manganeso	4,0 4,35
	$\text{Sn}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}$	Dióxido de estaño Dióxido de manganeso	7,54 4,35
15	$\text{Co}_{0,025}\text{Fe}_{0,025}$	Acetato de cobalto hidratado Oxido férrico	1,25 0,39
	$\text{Fe}_{0,015}\text{Sn}_{0,035}$	Oxido férrico Dióxido de estaño	0,23 1,05
	$\text{Fe}_{0,035}\text{Sn}_{0,015}$	Oxido férrico Dióxido de estaño	0,54 0,45
20	$\text{Sn}_{0,025}\text{Ni}_{0,025}$	Dióxido de estaño Trióxido de níquel	0,75 0,41
	$\text{Fe}_{0,025}\text{Mn}_{0,025}$	Oxido férrico Dióxido de manganeso	0,39 0,44
	$\text{Sn}_{0,025}$	Dióxido de estaño	0,75
	$\text{Sn}_{0,125}\text{Cu}_{0,5}$	Dióxido de estaño Acetato de cobre hidratado	3,75 20,0

25

Ejemplos 34 a 103 Preparación de ácido metacrílico usando diversos catalizadores de la invención.

Los catalizadores se prepararon de la misma manera en  
tes mostrada, usando la proporción apropiada de ingredien-  
tes. Una porción de esas partículas de catalizador se car

30

5 gó en un reactor de 20 cc, de lecho fijo, consistente en una longitud de 1,3 cm de tubo de acero inoxidable provista de una vaina de termopar axial, de 0,3 cm, en toda su longitud. El reactor se calentó a la temperatura de reacción con flujo de aire, y una alimentación de metacroleína/aire/vapor de agua, 1/6,2/5,2, se introdujo sobre el catalizador con un tiempo de contacto aparente de 4,5 a 5 segundos. El reactor trabajó bajo las condiciones de reacción durante 1 a 5 horas, y el producto se recogió por lavado de los gases de salida del reactor en dos series de lavadores con agua. Los contenidos de los lavadores se reunieron y diluyeron hasta 1100cc para análisis y filtración para determinar el contenido de ácido. Los gases fijados lavados se secaron y analizaron en un sistema usual de columna Houdry escindida.

10 Los resultados se presentan en los siguientes términos:

Rendimiento en paso único =

$$20 \quad = \frac{\text{Moles de ácido metacrílico recuperados}}{\text{Moles de metacroleína en la alimentación}} \times 100$$

Conversión total =

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

25 Selectividad =

$$= \frac{\text{Rendimiento en paso único}}{\text{Conversión total}} \times 100$$

Los resultados experimentales se muestran en la siguiente

30

TABLA

PREPARACION DE ACIDO METACRILICO USANDO  
DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVENCIÓN

Ejemplos 34 a 103

Ejemplo	Catalizador	Temp. de reacción, °C	Resultados, %		
			Conversión total	Rendimiento en paso único	Selectividad
34	In <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	85,5	62,0	71,3
35	In <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Ko <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	357	93,5	65,5	70,5
36	Ni <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	90,0	67,0	68
37	Ni <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Ko <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	357	90,7	66,7	72,3
38	U <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	90,4	64,0	67,3
39	U <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Ko <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	357	90,0	62,0	66,4
40	Cd <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	90,0	58,2	64,7
41	As <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	72,3	52,0	70,1
42	As <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Ko <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	371	88,4	62,8	72,3
43	Sn <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	92,1	62,8	65,6
44	Sn <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Ko <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	329	92,0	62,5	65,5
45	Sn <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	87,5	60,0	68,0
46	Tl <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	92,2	58,4	60,4
47	Tl <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Ko <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	87,4	56,2	61,2
48	Ko <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	86,4	62,4	70,1
49	Ko <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Ko <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	329	83,4	60,2	72,2
50	Ce <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	84,9	54,1	61,8
51	Vo <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	81,4	61,4	76,2
52	Vo <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Ko <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	371	90,2	66,2	74,0
53	Ce <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	82,6	48,8	56,7
54	W <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	82,7	56,9	68,2

5

10

20

25

30

## TABLA

## PREPARACION DE ACIDO METACRILICO USANDO DIVERSOS

5 Ejemplos 34 a 103

	<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Temp. de reac- ción, °C</u>	<u>Convers total</u>
10	34	$\text{In}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	85,5
	35	$\text{In}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	357	93,5
	36	$\text{Ni}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	90,0
	37	$\text{Ni}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	357	90,7
	38	$\text{U}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	90,4
15	39	$\text{U}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	357	90,0
	40	$\text{Cd}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	90,0
	41	$\text{As}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	72,3
	42	$\text{As}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	371	88,4
	43	$\text{Sn}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	92,1
20	44	$\text{Sn}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	329	92,0
	45	$\text{Sn}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	316	87,5
	46	$\text{Tl}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	92,1
	47	$\text{Tl}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	316	87,4
	48	$\text{K}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	86,4
25	49	$\text{K}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	329	83,4
	50	$\text{Ca}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	84,9
	51	$\text{V}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	81,4
	52	$\text{V}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	371	90,1
	53	$\text{Ce}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	82,7
30	54	$\text{W}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	82,7

## TABLA

## GRUPO USANDO DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVENCION

emp. de reac- ción, °C	Resultados, %		
	Conversión total	Rendimiento en paso único	Selectividad
343	85,5	62,0	71,3
357	93,5	65,5	70,5
343	90,0	67,0	68
357	90,7	66,7	72,3
343	90,4	64,0	67,3
357	90,0	62,0	66,4
343	90,0	58,2	64,7
343	72,3	52,0	70,1
371	88,4	62,8	72,3
343	92,1	62,8	65,6
329	92,0	62,5	65,5
316	87,5	60,0	68,0
343	92,2	58,4	60,4
316	87,4	56,2	61,2
343	86,4	62,4	70,1
329	83,4	60,2	72,2
343	84,9	54,1	61,8
343	81,4	61,4	76,2
371	90,2	66,2	74,0
343	82,6	48,8	56,7
343	82,7	56,9	68,2

TABLA (Continuación)

## PREPARACION DE ACIDO METACRILICO USANDO DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVENCIÓN

## Ejemplos 34 a 103

Ejemplo	Catalizador	Temp. de reacción, °C	Conversión total	Resultados, %	
				Rendimiento en paso único	Selectividad
55	W <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	357	90,2	62,4	67,7
56	Zr <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	93	59,8	64,3
57	Zr <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	77,7	53,6	68,7
58	Ba <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	84,4	55,0	62,6
59	Ba <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	70,2	47,2	65,4
60	Fe <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	92,8	59,1	60,0
61	Fe <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	90,6	62,1	66,6
62	Rh <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	90,1	57,4	63,5
63	Rh <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	77,8	63,9	82,1
64	K <sub>2</sub> O <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	97,4	64	65,7
65	Mn <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	329	96,1	68,2	72,3
66	K <sub>2</sub> O <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	87,7	63,3	72,2
67	Re <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	100	67,5	69,5
68	Re <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	329	96	62,1	64,8
69	Re <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	87	63,4	72,9
70	Ru <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	100	69,5	72,3
71	Ru <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	92,0	64,0	72,0
72	Ru <sub>0,05</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	288	52,4	31,3	57,5
73	Fe <sub>0,25</sub> Sn <sub>0,025</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	343	97,6	66,1	67,7
74	Fe <sub>0,25</sub> Sn <sub>0,025</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	329	95,0	67,3	69,8
75	Fe <sub>0,25</sub> Sn <sub>0,025</sub> Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O <sub>x</sub>	316	90,0	61,3	68,1

TABLA (Contin

PREPARACION DE ACIDO METACRILICO USANDO DIVERSOS5 Ejemplos 34 a 103

	<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Temp. de reac-</u> <u>ción, °C</u>	<u>Conve-</u> <u>to</u>
10	55	$W_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	357	90
	56	$Zr_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	93
	57	$Zr_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	77
	58	$Ba_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	84
	59.	$Ba_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	70
15	60	$Fe_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	92
	61	$Fe_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	90
	62	$Rh_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	90
	63	$Rh_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	77
	64	$Mn_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	97
20	65	$Mn_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	96
	66	$Mn_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	87
	67	$Re_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	100
	68	$Re_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	96
	69	$Re_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	87
25	70	$Ru_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	100
	71	$Ru_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	92
	72	$Ru_{0,05}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}$	288	52
	73	$Fe_{0,25}Sn_{0,025}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	97
	74	$Fe_{0,25}Sn_{0,025}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	95
30	75	$Fe_{0,25}Sn_{0,025}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	90

TABLA (Continuación)

BTACRILICO USANDO DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVENCION

Temp. de reac- ción, °C	Resultados, %		
	Conversión total	Rendimiento en paso único	Selectividad
357	90,2	62,4	67,7
343	93	59,8	64,3
316	77,7	53,6	68,7
343	84,4	55,0	62,6
316	70,2	47,2	65,4
343	92,8	59,1	60,0
316	90,6	62,1	66,6
343	90,1	57,4	63,5
316	77,8	63,9	82,1
343	97,4	64	65,7
329	96,1	68,2	72,3
316	87,7	63,3	72,2
343	100	67,5	69,5
329	96	62,1	64,8
316	87	63,4	72,9
343	100	69,5	72,3
316	92,0	64,0	72,0
288	52,4	31,3	57,5
343	97,6	66,1	67,7
329	95,0	67,3	69,8
316	90,0	61,3	68,1

(Continuación)

PREPARACION DE ACIDO METACRILICO USANDO DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVERSION

Ejemplos 34 a 103

5

TABLA

Ejemplo	Catalizador	Temp. de reacción, °C	Conversión total	Rendimiento en paso único, %	Selectividad
76	Fe <sub>0</sub> , 025 <sup>Mn</sup> O, 025 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	343	94,9	63,8	65,2
77	Fe <sub>0</sub> , 025 <sup>Mn</sup> O, 025 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	94,3	65,0	67,5
78	Fe <sub>0</sub> , 1 <sup>Mn</sup> O, 1 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	343	93,1	63,9	66,6
79	Fe <sub>0</sub> , 1 <sup>Mn</sup> O, 1 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	92,7	65,7	69,4
80	Fe <sub>0</sub> , 1 <sup>Mn</sup> O, 1 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	316	85,9	61,8	70,5
81	Fe <sub>0</sub> , 1 <sup>Ni</sup> C, 1 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	343	89,2	63,0	67,4
82	Fe <sub>0</sub> , 1 <sup>Ni</sup> O, 1 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	88,8	59,7	65,2
83	Fe <sub>0</sub> , 1 <sup>Ni</sup> O, 1 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	316	78,9	57,2	69,1
84	Fe <sub>0</sub> , 25 <sup>Mn</sup> O, 25 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	89,2	58,2	65,2
85	Fe <sub>0</sub> , 25 <sup>Mn</sup> O, 25 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	316	82,5	53,2	64,5
86	Sn <sub>0</sub> , 25 <sup>Mn</sup> O, 25 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	91,7	57,1	70,6
87	Sn <sub>0</sub> , 25 <sup>Mn</sup> O, 25 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	84,5	66,6	73,6
88	Sn <sub>0</sub> , 25 <sup>Mn</sup> O, 25 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	343	88,6	56,2	71,2
89	Co <sub>0</sub> , 25 <sup>Fe</sup> O, 025 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	343	90,7	63,8	67,0
90	Co <sub>0</sub> , 25 <sup>Fe</sup> O, 025 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	85,0	61,7	68,8
91	Co <sub>0</sub> , 25 <sup>Fe</sup> O, 025 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	316	76,0	56,0	70,9
92	Fe <sub>0</sub> , 015 <sup>Sn</sup> O, 035 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	343	88,4	57,1	59,2
93	Fe <sub>0</sub> , 015 <sup>Sn</sup> O, 035 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	96,4	67,4	69,9
94	Fe <sub>0</sub> , 015 <sup>Sn</sup> O, 035 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	316	89,7	59,8	66,7
95	Fe <sub>0</sub> , 035 <sup>Sn</sup> O, 015 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	343	97,3	62,8	64,5
96	Fe <sub>0</sub> , 035 <sup>Sn</sup> O, 015 <sup>Rb</sup> O, 5 <sup>Mo</sup> P <sub>3</sub> O, 33 <sup>O</sup> x	329	96,3	62,9	65,3

10

15

20

25

30

TABLA

(Conti

PREPARACION DE ACIDO METACRILICO USANDO DIVERS

5 Ejemplos 34 a 103

	<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Temp. de reac ción, °C</u>	<u>Conv t</u>
10	76	$Fe_{0,025}Mn_{0,025}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	9
	77	$Fe_{0,025}Mn_{0,025}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	9
	78	$Fe_{0,1}Mn_{0,1}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	9
	79	$Fe_{0,1}Mn_{0,1}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	9
	80	$Fe_{0,1}Mn_{0,1}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	8
15	81	$Fe_{0,1}Ni_{0,1}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	8
	82	$Fe_{0,1}Ni_{0,1}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	8
	83	$Fe_{0,1}Ni_{0,1}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	7
	84	$Fe_{0,25}Mn_{0,25}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	8
	85	$Fe_{0,25}Mn_{0,25}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	8
20	86	$Sn_{0,25}Mn_{0,25}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	9
	87	$Sn_{0,25}Mn_{0,25}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	8
	88	$Sn_{0,25}Mn_{0,25}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	8
	89	$Co_{0,25}Fe_{0,025}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	9
	90	$Co_{0,25}Fe_{0,025}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	8
25	91	$Co_{0,25}Fe_{0,025}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	7
	92	$Fe_{0,015}Sn_{0,035}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	8
	93	$Fe_{0,015}Sn_{0,035}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	9
	94	$Fe_{0,015}Sn_{0,035}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	316	8
	95	$Fe_{0,035}Sn_{0,015}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	343	9
30	96	$Fe_{0,035}Sn_{0,015}Rb_{0,5}Mo_3P_{0,33}O_x$	329	9

TABLA (Continuación)

ACRILICO USANDO DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVERSION

Temp. de reacción, °C	Resultados, %		
	Conversión total	Rendimiento en paso único	Selectividad
343	94,9	63,8	65,2
329	94,3	65,0	67,5
343	93,1	63,9	66,6
329	92,7	65,7	69,4
316	85,9	61,8	70,5
343	89,2	63,0	67,4
329	88,8	59,7	65,2
316	78,9	57,2	69,1
329	89,2	58,2	65,2
316	82,5	53,2	64,5
329	91,7	57,1	70,6
329	84,5	66,6	73,6
343	88,6	56,2	71,2
343	90,7	63,8	67,0
329	85,0	61,7	68,8
316	76,0	56,0	70,9
343	88,4	57,1	59,2
329	96,4	67,4	69,9
316	89,7	59,8	66,7
343	97,3	62,8	64,5
329	96,3	62,9	65,3

(Continuación)

DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVERSIÓN

TABLA

PREPARACION DE ACIDO METACRILICO USANDO

Ejemplos 34 a 103

Ejemplo	Catalizador	Temp. de reacción, °C	Resultados, %		
			Conversión total	Rendimiento en peso único	Selectividad
97	Fe <sub>0,035</sub> Sn <sub>0,015</sub> Rb <sub>0,5</sub> P <sub>0,33</sub> O	316	92,0	63,2	68,6
98	Sn <sub>0,025</sub> Ni <sub>0,025</sub> Rb <sub>0,5</sub> P <sub>0,33</sub> O	343	98,0	63,6	66,9
99	Sn <sub>0,025</sub> Ni <sub>0,025</sub> Rb <sub>0,5</sub> P <sub>0,33</sub> O	316	88,7	59,8	70,9
100	Fe <sub>0,025</sub> In <sub>0,025</sub> Sn <sub>0,025</sub> Rb <sub>0,5</sub> P <sub>0,33</sub> O	343	91,5	58,0	60,9
101	Fe <sub>0,025</sub> In <sub>0,025</sub> Sn <sub>0,025</sub> Rb <sub>0,5</sub> P <sub>0,33</sub> O	329	92,4	60,0	63,1
102	Fe <sub>0,025</sub> In <sub>0,025</sub> Sn <sub>0,025</sub> Rb <sub>0,5</sub> P <sub>0,33</sub> O	316	88,8	56,9	61,6
103	Sn <sub>0,125</sub> Cu <sub>0,5</sub> Rb <sub>0,5</sub> P <sub>0,33</sub> O	329	47,7	13,6	28,5

TABLA

(Continuación)

PREPARACION DE ACIDO METACRILICO USANDO DIVERSOS CAT

5 Ejemplos 34 a 103

	<u>Ejemplo</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Temp. de reacción, °C</u>	<u>Conversión total</u>
10	97	$\text{Fe}_{0,035}\text{Sn}_{0,015}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	316	92,0
	98	$\text{Sn}_{0,025}\text{Ni}_{0,025}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	98,0
	99	$\text{Sn}_{0,025}\text{Ni}_{0,025}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	316	88,7
	100	$\text{Fe}_{0,025}\text{Mn}_{0,025}\text{Sn}_{0,025}$ $\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	343	91,5
15	101	$\text{Fe}_{0,025}\text{Mn}_{0,025}\text{Sn}_{0,025}$ $\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	329	92,4
	102	$\text{Fe}_{0,025}\text{Mn}_{0,025}\text{Sn}_{0,025}$ $\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	316	88,8
	103	$\text{Sn}_{0,125}\text{Cu}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$	329	47,7

20

25

30

TABLA

(Continuación)

ACRILICO USANDO DIVERSOS CATALIZADORES DE LA INVERSION

Temp. de reacción, °C	Resultados, %		
	Conversión total	Rendimiento en paso único	Selectividad
316	92,0	63,2	68,6
343	98,0	63,6	66,9
316	88,7	59,8	70,9
343	91,5	58,0	60,9
329	92,4	60,0	63,1
316	88,8	56,9	61,6
329	47,7	13,6	28,5

1

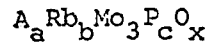
REIVINDICACIONES

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 preparado para preparar una composición catalítica descrita por la fórmula



15

donde A es al menos un elemento elegido del grupo que consta de arsénico, cadmio, indio, estaño, talio, potasio, calcio, vanadio, uranio, cerio, wolframio, níquel, zirconio, bario, hierro, rodio, manganeso, renio, rutenio, cobalto, y cobre, y donde a es un número positivo menor que aproximadamente 20, b es aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3, c es un número positivo menor que aproximadamente 2, y x es el número de oxígenos requerido por los estados de valencia de los otros elementos presentes, las operaciones de cuyo procedimiento comprende/formar una suspensión o solución acuosa de molibdeno, fósforo y los demás componentes de la composición catalítica, evaporar esta mezcla acuosa o bien calentarla hasta sequedad, y calcinar la composición catalítica resultante.

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

donde A es al menos un elemento elegido del grupo que consta de arsénico, cadmio, indio, talio y estaño.

30

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

1 donde A es al menos un elemento elegido del grupo que consta de potasio, calcio, vanadio, uranio, cerio, wolframio, níquel, circonio, bario, hierro, rodio, estaño, manganeso, renio, rutenio, cobalto y cobre.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde a es un número positivo menor que aproximadamente 12.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde b es aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde c es aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,75.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la temperatura de reacción es aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C.

15 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el catalizador es  $\text{In}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_0,33\text{O}_x$ .

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el catalizador es  $\text{Ni}_{0,05}\text{Rb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_0,33\text{O}_x$ .

10ª.- PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION CATALITICA.

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

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

MADRID, 17. NOV. 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.