



ESPAÑA

CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	464202		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			16 NOV. 1977		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	51-141785		27-11-1976		JAPON.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

54	TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la obtención simultánea de ácido metacrílico y un metacrilato o ácido acrílico y un acrilato.	

71	SOLICITANTE (S)
NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA. (sociedad japonesa).	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
TOKYO (JAPON) Nº 2-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku.	

72	INVENTOR (ES)
1) Masanobu OGAWA. 2) Toshitake KOJIMA. (los dos de nacionalidad japonesa).	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.	

Concedida... la pro-
con los datos... el con-
sente descri... y
tenido de la Memoria adjunta.
UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN. 1978

**POOR
QUALITY**

1 El presente invento se relaciona con un procedimiento pa-
ra la obtención de ácido metacrílico y un metacrilato o
ácido acrílico y un acrilato al mismo tiempo. Más parti-
cularmente, este invento se relaciona con un procedimiento
5 para producir simultáneamente ácido metacrílico y un me-
tacrilato ó ácido acrílico y un acrilato haciendo reaccio-
nar metacroleína o acroleína con un alcohol alifático y
oxígeno molecular en la fase de vapor, aplicando un cata-
lizador comprendiendo (1) paladio, (2) fósforo, (3) anti-
10 monio, (4) X y (5) oxígeno, en que X significa por lo me-
nos un elemento seleccionado del grupo consistente en po-
tasio, sodio, litio, rubidio, cerio, berilio, plomo, mag-
nesio, calcio, estroncio, zinc, bario, torio, bismuto, cro-
mo, hierro, níquel, cobalto, vanadio, manganeso, estaño,
15 uranio y renio.

El procedimiento según el invento puede comprender además
el suministro dentro del sistema de reacción de un ácido
fosfórico o un compuesto de fósforo, capaz de formar áci-
do fosfórico a través de un intercambio químico durante
20 la reacción.

Para la síntesis de ácido metacrílico oxidando metacro-
leína en una fase de vapor, hasta ahora se ha propuesto
un número de catalizadores. La mayoría de estos catali-
25 zadores, sin embargo, tienen bajas actividades. Además,
si la reacción se pone en práctica a una temperatura ele-
vada, con el fin de incrementar la conversión, se produ-
cen grandes cantidades de productos secundarios indesea-
bles, tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono,
30

1 ácido acético, etc., de modo que el rendimiento por paso de ácido metacrílico es muy bajo.

5 Los catalizadores, según se describen en la publicación expuesta de patentes japonesas núms. 67.216/1973 y 61.416/1973, que están mejorados en su actividad catalítica y selectividad, comprenden ácido fosfomolibdico o sus sales como ingredientes principales.

10 Los catalizadores basados en ácido fosfomolibdico tienen la desventaja de que la vida de estos catalizadores es breve. Una vez que pierden actividad no pueden ser restaurados por medio de un simple tratamiento, tal como re-calcinación, por ejemplo. Cuando la temperatura de reacción o calcinación excede de 450°C, los mismos se degradan repentinamente en la actividad catalítica. Así, son térmicamente inestables y no siempre están disponibles para uso comercial.

15 Además, los catalizadores convencionales basados en ácido fosfomolibdico ofrecen una duración de vida catalítica notablemente breve cuando la reacción se ejecuta a una velocidad de espacio particularmente alta.

20 La publicación de exposición de patente japonesa núm. 30.826/1975 describe el procedimiento para producir metil metacrilato, que comprende el someter una mezcla de gas de metacroleína, metanol, oxígeno, vapor de nitrógeno, a la reacción en la fase de vapor en presencia de un catalizador de la serie de molibdeno, vanadio, tungsteno. El procedimiento está lejos de ser comercialmente satisfactorio a causa de que el rendimiento de metil-metacrilato

25

30

1 es muy bajo.

Otras publicaciones relativas a un catalizador, conteniendo paladio, fósforo y oxígeno, se describen en la publicación expositiva de patente japonesa n.ºm. 37.719/19-5

5 Se prepara ácido metacrilato oxidando metacroleína con oxígeno molecular en presencia del catalizador arriba citado. El producto destinado, ácido metacrilato se produce en rendimiento más alto y con mayor selectividad mientras que se requiere una cantidad comparativamente

10 grande de vapor. Cuanto mayor sea la alimentación tanto mayor será el equipo, lo que es indeseable en una escala industrial y es económicamente desventajoso. Puesto que el procedimiento de la solicitud arriba indicada sólo se dirige a la preparación de ácido metacrílico, naturalmente

15 te es imposible preparar al mismo tiempo un éster. Los inventores han hecho investigaciones precisas para evitar los inconvenientes arriba descritos y han conseguido el invento.

20 De acuerdo con el presente invento, metacroleína o acroleína son susceptibles de oxidación a baja temperatura, tal como 160° a 350°C y se producen en altos rendimientos al mismo tiempo, ácido metacrílico y un metacrilato o

25 ácido acrílico y un acrilato. Además se suprime bien la formación de productos secundarios, tal como ácido acético, monóxido de carbono y dióxido de carbono, debido a la degradación. La cantidad de vapor, que debe ser alimentada durante la reacción, puede ser muy pequeña, la

30 que es una de las importantes características del inven-

1 to. En adición, el catalizador de acuerdo con el presente invento, es térmicamente estable y, por lo tanto, tiene una vida de servicio sustancialmente más prolongada, particularmente aún cuando la reacción se ejecute a altas velocidades de espacio.

5 El procedimiento del invento no sólo es económicamente ventajoso sino que industrialmente hace época.

10 El catalizador, que debe ser utilizado en el procedimiento comprende (1) paladio, (2) fósforo, (3) antimonio, (4) X y (5) oxígeno, en que X denota por lo menos un elemento seleccionado del grupo consistente en potasio, sodio, litio, rubidio, cerio, berilio, plomo, magnesio, calcio, estroncio, zinc, bario, sodio, bismuto, cromo, hierro, níquel, cobalto, vanadio, manganeso, estaño, uranio y renio y tiene una prolongada vida de servicio que es significativamente superior a aquellas de los catalizadores anteriores basados en ácido fosfomolibdico.

15 Se ha hallado sorprendentemente que el catalizador es estable a temperaturas elevadas, por ejemplo, a 600°C. Sin embargo, este catalizador como tal no es completamente satisfactorio, porque una parte del fósforo, que es uno de los componentes esenciales del catalizador, aunque en cantidad muy pequeña, deja el sistema catalizador durante la reacción. Por consiguiente, la vida semi-permanente, requerida para catalizadores comerciales no puede ser alcanzada.

20 Los inventores han hallado que, cuando la reacción se ejecuta en presencia de catalizador, el catalizador pue-

25

30

1
5
10
15
20
25
30

de ser estabilizado y su vida de servicio puede prolongarse ulteriormente suplementado de modo continuo o intermitente, fósforo en una cantidad apropiada correspondientemente a aquella del fósforo, que abandona el sistema catalizador.

El procedimiento del presente invento es de los que hace época y es de gran valor para uso comercial, puesto que el ácido metacrílico y un metacrilato o ácido acrílico y un acrilato pueden producirse selectivamente en elevados rendimientos durante largos periodos de tiempo.

El término de " un ácido fosfórico o un compuesto de fósforo capaz de formar ácido fosfórico a través de un intercambio químico a través de la reacción " (al que se hará referencia a continuación como compuesto conteniendo fósforo) que debe suministrarse al sistema de reacción de acuerdo con el presente invento, significa cualesquiera de los ácidos fosfóricos y compuestos de fósforo, capaces de formar un ácido fosfórico a través de una reacción química, tal como hidrólisis, oxidación, etc., incluyendo ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, fosfina, ácidos fosfóricos orgánicos, ácidos fosfóricos sólidos etc.

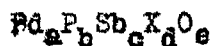
Al sistema de reacción puede suministrarse de cualquier manera adecuada, el compuesto conteniendo fósforo.

Por ejemplo, si el compuesto conteniendo fósforo es soluble en agua, puede ser disuelto uniformemente en agua, para ser usado para la reacción, de modo que se trans-

1 porte dentro del sistema de reacción junto con agua.
Si el compuesto conteniendo fósforo es sólido, por ejem-
plo, un ácido fosfórico sólido, este material sólido pue-
de ser cargado enfrente de la capa catalizadora. Cuando
5 se alimenta vapor y hace contacto con el material cargado
este último genera un ácido fosfórico, que le es trans-
portador a la capa catalizadora junto con el vapor. Ade-
más, si es gaseoso el compuesto conteniendo fósforo, pue-
de alimentarse a la capa catalizadora una mezcla gaseosa
10 del mismo y aire.

La cantidad del compuesto, conteniendo fósforo a sumi-
nistrar puede variar a través de un amplio alcance. En
general, el compuesto conteniendo fósforo se suministra
de modo que la cantidad del fósforo contenido en el com-
15 puesto, sea preferentemente de 5 a 1×10^{-4} por ciento de
peso, más particularmente de 0,5 a 1×10^{-3} por ciento de
peso en base de una cantidad total de agua y un alcohol
alifático, alimentado durante la reacción.

20 Un catalizador preferido de acuerdo con el presente in-
vento tiene la siguiente composición:



25 en que X denota por lo menos un elemento seleccionado del
grupo consistente en potasio, sodio, litio, rubidio, ce-
rio, berilio, plomo, magnesio, calcio, estroncio, zinc,
bario, torio, bismuto, cromo, hierro, níquel, cobalto,
30 vanadio, manganeso, estaño, uranio, y renio, denotando

1 las letras subscriptas a, b, c, d, y e, el número de átomos de Pd, P, Sb, X y O, y en que a es 1, b es 1 hasta 42, c es 0, 1 hasta 15, d es 0,1 hasta 15 y e es un número determinado por las valencias de otros elementos y especialmente desde 3,75 hasta 150,5.

5 Un catalizador más preferido es una composición representada por la fórmula arriba citada, en que la proporción entre a, b, c, d y e está situada en el siguiente alcance: a: b: c: d: e = 1:(1-28): (0,2-10): (0,1-10): (6,4-101).

10 El catalizador según el presente invento puede ser preparado de una manera convencional bien conocida en la técnica, por ejemplo, por los siguientes procedimientos.

15 En un caso, se mezclan compuestos de los respectivos elementos constituyentes y el soporte, si es que se use soporte. La mezcla resultante se evapora a sequedad y después se calcina el producto seco.

20 En otro caso, el soporte sólido es impregnado con compuestos de cada elemento constituyente. Este soporte impregnado se lleva a sequedad y después es calcinado.

25 Todavía en otro caso, un soporte sólido es impregnado con compuestos de algunos elementos constituyentes y después se somete a tratamiento térmico, preferentemente a una temperatura de 200°-700°C. El soporte parcialmente es posteriormente impregnado con compuestos de los otros elementos constituyentes. Este soporte dos veces impregnado es evaporado a sequedad y después calcinado.

30 En cualesquiera de los procedimientos arriba descritos,

1 la temperatura de calcinación está situada preferentemen-
te en el alcance de 300-700°C, más preferentemente de un
alcance de 400-550°C.

5 Si fuera necesario, la calcinación del tratamiento tér-
mico puede ejecutarse en una atmósfera de agente reduc-
tor, tal como hidrógeno, hidrocarburo, etc.

Ejemplos de compuestos de cada elemento constituyente
se enumeran en la lista de más abajo.

10 Ejemplos de compuesto de paladio incluyen cloruro de pa-
ladio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, negro de
paladio y semejantes.

15 Los ejemplos de compuesto de fósforo incluyen ácido or-
tofosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido
pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico
y sales y - análogos.

20 Los ejemplos de compuestos de antimonio incluyen óxidos,
hidróxidos y cloruro de antimonio, tales como dicloruro
de antimonio, pentacloruro de antimonio, trióxido de an-
timonio y análogos.

Los ejemplos de compuestos del constituyente X incluyen
nitratos, hidrocloruros, fosfatos, sulfatos, óxidos, hi-
dróxidos del constituyente X y semejantes.

25 Procedimientos más completos para la preparación del
catalizador de este invento se explican como sigue.

30 A una solución de amoniaco de cualquier sal adecuada de
paladio, por ejemplo, cloruro de paladio, se añade áci-
do ortofosfórico (como solución acuosa al 85%), ácido
fosforoso, ácido hipofosforoso o cualquier otro ácido

1 fosforoso o su sal, produciendo una solución clara. A
esta solución clara se añade además una sal de metal u
óxido de antimonio (tal como trióxido de antimonio) y una
sal de metal u óxido del constituyente X, produciendo una
5 solución acuosa. Cualquiera soporte adecuado es impregna-
do con tal solución acuosa, evaporado a sequedad y des-
pués calcinado al aire a 300°-700°C con preferencia a
400°-550°C durante 5 ó más horas.

10 El soporte, que ha sido impregnado primeramente con una
sal de paladio y tratado térmicamente a una temperatura
de con preferencia 200°-700°C, puede ser impregnado con
ácido fosfórico, trióxido de antimonio y compuesto X y
después calcinado.

15 O bien, el soporte que ha sido impregnado con trióxido
de antimonio y compuesto X y tratado térmicamente, puede
ser impregnado con cloruro de paladio, disuelto en agua
amoniacal y después calcinado al aire y tratado térmi-
camente en una atmósfera de agente reductor, tal como
20 hidrógeno. La sustancia resultante es impregnada con com-
puesto de fósforo y después calcinado.

En todo caso, la actividad del catalizador no queda afec-
tada adversamente.

25 El catalizador puede incluir un soporte para rebajar la
concentración catalizadora, incrementar la fuerza cata-
lizadora o para fomentar la economía del catalizador. Una
cantidad adecuada de un soporte puede ser impregnada con
una pequeña cantidad del catalizador. También puede usar-
se una gran cantidad del soporte.

30

1 Como soporte pueden emplearse sustancias inertes, tales como sal de sílice, gel de sílice, carburo de silicio, α -alúmina, Alundum, gelita, piedra de burbujas de ebullición, polvo de aluminio, gel de sílicehidro y semejantes.

5 El catalizador puede ser usado en la forma de gránulos esféricos, píldoras, partículas trituradas a tamaño adecuado, tabletas, etc.

10 El alcohol alifático, aquí usado, es, por ejemplo, metanol, etanol, propanol y semejantes.

15 El oxígeno molecular, aquí usado, es usualmente aire. El oxígeno puede ser diluido con un gas inerte que no afecte adversamente a la reacción, tal como nitrógeno, dióxido de carbono y semejantes.

20 Al sistema de reacción se alimentan, metacroleína o acroleína y oxígeno en una mezcla de alimentación gaseosa en proporciones tales que la proporción molar de metacroleína y acroleína a oxígeno sea preferentemente de 1:(0,5-30), más preferentemente de 1:(1-8).

25 Cuando se oxidan con oxígeno, metacroleína o acroleína, en presencia del catalizador, según el invento, y en ausencia de un alcohol alifático para producir ácido metacrílico o ácido acrílico, es indispensable la presencia de vapor. Si está ausente el vapor, la oxidación de metacroleína o acroleína a ácido metacrílico o ácido acrílico tiene lugar casi en la última extensión. Puesto que un alcohol alifático está presente de acuerdo con
30 el procedimiento del invento, los productos de destino,

1 ácido metacrílico y metacrilato o ácido acrílico y acrilato, pueden obtenerse en altos rendimientos aún en ausencia del vapor. La selectividad de ácido metacrílico y metacrilato o ácido acrílico o acrilato es muy alto. Sin embargo, introduciendo una pequeña cantidad de vapor, la conversión de metacroleína o acroleína se acelera ulteriormente y al rendimiento de ácido metacrílico y metacrilato o ácido acrílico y acrilato se incrementa ulteriormente.

5
10 El vapor se añade en la mezcla de alimentación gaseosa en proporciones tales que la cantidad de vapor sea preferentemente de 0,1 a 28 moles, más preferentemente de 0,5 a 10 moles por mol de metacroleína o acroleína.

15 El alcohol alifático se alimenta preferentemente en una cantidad de 0,1 a 25 moles, especialmente de 0,3 a 10 moles, por mol de metacroleína o acroleína.

20 La temperatura para ejecutar la operación no es tan crítica. La reacción puede realizarse preferentemente a una temperatura de 180 a 370°C, especialmente de 200° a 300°C.

La reacción puede realizarse a presión atmosférica o a presiones inferiores o superiores. En general es conveniente realizar la reacción a presión atmosférica. Un alcance preferible de presión es de 0,3 a 15 atm.

25 La mezcla de alimentación gaseosa puede ser introducida a cualquier velocidad de espacio deseable, preferentemente a una velocidad de espacio de 300 a 15.000 l-gas/l-cat, hr, especialmente de 700 a 8.000 l-gas/l-cat, hr.

30 De acuerdo con el presente invento se obtienen resultados

1 satisfactorios aún cuando la reacción se realice a velo-
cidades de espacio tan altas como de 2.000 a 8.000 l-gas/
l-cat,hr. Además la vida de servicio del catalizador se
5 mantiene durante un largo periodo de tiempo bajo tales
condiciones.

El catalizador del presente invento puede ser aplicado en
cualquier forma seleccionada, desde un lecho fijo, un le-
cho fluidizado y un lecho móvil.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos del catalizador
10 y del procedimiento del presente invento. En los ejemplos
los términos de conversión de metacroleína o acroleína,
selectividad de ácido metacrílico o ácido acrílico, "se-
lectividad de metacrilato o acrilato", "rendimiento de
15 ácido metacrílico o ácido acrílico, rendimiento de un
metacrilato o acrilato y "velocidad de espacio" se de-
finen como sigue:

Conversión de metacroleína o acroleína

= Moles de metacroleína o acroleína hechos reaccionar
20 x 100%.

Moles de metacroleína o acroleína alimentados

Selectividad de ácido metacrílico o acrílico.

= moles de ácido metacrílico o acrílico producido x 100%

moles de metacroleína o acroleína reaccionados

25 Selectividad de un metacrilato o acrilato

= Moles de metacrilato o acrilato producidos x 100%

Moles de metacroleína o acroleína reaccionados

Rendimiento de ácido metacrílico o acrílico

30 = Moles de ácido metacrílico o acrílico producidos x 100%

1 Moles de metacroleína o acroleína alimentados
Rendimiento de un metacrilato o acrilato
= Moles de metacrilato o acrilato producidos x 100%
Moles de metacroleína o acroleína alimentados

5 Velocidad de espacio (SV)
= El régimen de flujo $\frac{V}{V_0}$ de una mezcla de alimentación
gaseosa (l - gas/hr).
El volumen de un catalizador cargado (l-cat.).
Calculado en una base a la temperatura normal y presión normal.

10 Ejemplo 1:
Mientras se calentó y agitó 16,0 gr. de Aerosil (SiO₂)
se añadieron 0,4 gr. de óxido de antimonio y 0,17 gr. de
fosfato de magnesio (III). La mezcla fue concentrada ca-
lentando, después se evaporó a sequedad y después de ello
se secó a 100°C durante 8 horas. La mezcla seca fue im-
pregnada con una solución acuosa de amoníaco conteniendo
0,44 gr. de cloruro de paladio, se evaporó a sequedad,
después se lavó repetidas veces con 10 litros de agua
destilada y se secó. El producto seco fue sometido a un
tratamiento térmico en el aire a 450°C durante 5 horas
y después se trató térmicamente en una atmósfera de hidró-
geno a 450°C durante 5 horas. El producto fue impregnado
con 6,5 gr. de ácido hipofosforoso (30%), se evaporó a
sequedad. Después de ello el producto secado fue calci-
nado en el aire a 450°C durante 5 horas. El producto así
obtenido se denomina catalizador A, cuya composición es-
tá representada por la fórmula:

30



Un tubo de reacción de acero inoxidable, teniendo un diámetro interno de 20 mm. fue relleno con 10 ml. de un catalizador A y se sumergió en un baño de nitrato fundido. Con el uso de este tubo de reacción relleno con catalizador A, la oxidación de metacroleína se efectuó durante 120 días.

Como compuesto conteniendo fósforo fue usado trimetil fosfato en la forma de una solución al 0,1% (es decir, solución de metanol-agua). Esta solución fue alimentada en una cantidad de 5 cc por hora.

Una mezcla de alimentación gaseosa contenía metacroleína metanol, oxígeno, vapor, nitrógeno y fósforo en una proporción molar relativa de 1:1:2:5,5:18,1:1,8x10⁻³.

La mezcla de alimentación gaseosa fue suministrada a una SV de 1565 l-gas/ota.hr.

Los productos así obtenidos fueron determinados por cromatografía de gas. Los resultados se ilustran en la Tabla 1.

TABLA 1

Tiempo de reacción (día)	Temperatura del baño de nitrato (°C)	Conversión de metacroleína (%)	Selección de ácido metacrilico + metil metacrilato.	Rendimiento de ácido metacrilico (%)	Rendimiento de metil metacrilato (%)
Etapa inicial	285	74.5	89.3	40.0	26.5
40	285	74.7	89.2	40.3	26.3

1	tiempo de reacción (día)	Temperatura del baño de nitrato (°C)	Conversión de metacroleína (%)	Selección de ácido metacrílico + metil metacrilato	Rendimiento de ácido metacrílico (%)	Rendimiento de metil metacrilato (%)
---	--------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	--	--------------------------------------	--------------------------------------

5

120	285	74.7	89.2	40.1	26.5
-----	-----	------	------	------	------

10

A la producción de ácido metacrílico y metil metacrilato de metacroleína y metano se derivaron pequeñas cantidades de productos secundarios, incluyendo 1,0% de ácido acrílico, 0,5% de ácido acético, 2,5% de dióxido de carbono y 4,0% de monóxido de carbono.

Ejemplo 2:

15

Se repitió el ejemplo 1, excepto que el ácido metafosfórico en la forma de una solución al 0,1% (es decir, solución de metano-agua) se usó como compuesto conteniendo fósforo, en lugar de trimetil fosfato.

20

Otras condiciones de reacción fueron las mismas que aquellas del Ejemplo 1. Los resultados se ilustran en la Tabla 2.

TABLA 2

25

Etapa	Tiempo de reacción (día)	Temperatura de baño de nitrato (°C)	Conversión de metacroleína (%)	Selección de ácido metacrílico + metil metacrilato (%)	Rendimiento de ácido metacrílico (%)	Rendimiento de metil metacrilato (%)
-------	--------------------------	-------------------------------------	--------------------------------	--	--------------------------------------	--------------------------------------

30

inicial	285	74.3	88.6	39.8	26.0
40	285	74.4	88.6	39.8	26.1
120	285	74.5	88.5	39.9	26.0

En la producción de ácido metacrílico y metil metacrilato de metacroleína y metanol se derivaron pequeñas cantidades de productos secundarios incluyendo 1,5% de ácido acrílico, 0,7% de ácido acético, 2,0% de dióxido de carbono y 4,3% de monóxido de carbono.

Ejemplo 3:

Un catalizador teniendo la misma composición que aquella del Ejemplo 1, fue preparado de una manera similar a aquella del Ejemplo, 1 excepto que se reemplazó ácido hipofosforoso por ácido fosforoso.

Con el uso del catalizador la reacción fue efectuada de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1. Los resultados se ilustran en la Tabla 3.

Tabla 3

Tiempo de reacción (día)	Temperatura del baño de nitrato (°C)	Conversión de metacroleína (%)	Selectividad de ácido metacrílico + metil metacrilato	Rendimiento de ácido metacrílico (%)	Rendimiento de metil metacrilato (%)
Etapa inicial	281	75.1	88.5	40.2	26.3
40	281	75.0	88.8	40.5	26.1
120	281	75.1	88.3	40.3	26.0

En la producción de ácido metacrílico y metil metacrilato de metacroleína y metanol se derivaron pequeñas cantidades de productos secundarios, incluyendo 1,6% de ácido acrílico, 0,4% de ácido acético, 2,3% de dióxido de carbono y 4,3% de monóxido de carbono.

Ejemplo 4:

1

5

10

15

20

25

30

La reacción descrita en el Ejemplo 1 fue repetida excepto que se usó acroleína en lugar de metacroleína.
Los resultados se ilustran en la Tabla 4

TABLA 4

Tiempo de reacción (día)	Temperatura de baño de nitrato (°C)	Conversión de acroleína (%)	Selección de ácido acrílico + metil acrilato (%)	Rendimiento de ácido acrílico (%)	Rendimiento de metil acrilato (%)
--------------------------	-------------------------------------	-----------------------------	--	-----------------------------------	-----------------------------------

Etapa inicial	280	98.2	95.7	66.5	27.5
40	280	98.3	95.7	66.8	27.3
120	280	98.1	95.6	66.3	27.5

En la producción de ácido acrílico y metil acrilato desde acroleína y metanol se derivaron pequeñas cantidades de productos secundarios, incluyendo 1,0% de ácido acético, 1,5% de monóxido de carbono, 1,2% de dióxido de carbono y 0,5% de acetona.

Ejemplo 5:

La reacción fue efectuada bajo las mismas condiciones que aquellas del ejemplo 1, excepto que el compuesto conteniendo fósforo no fue alimentado en absoluto. Los resultados se ilustran en la Tabla 5.

Ejemplo 6:

La reacción fue realizada bajo las mismas condiciones que aquellas del Ejemplo 4, excepto que no se alimentó en absoluto el compuesto conteniendo fósforo. Los resultados se ilustran en la Tabla 5.

TABLA 5

Ejem- No.	Tiem- po de reac- ción (día)	Tempe- ra del baño de ni- trato (°C)	Conver- sión de meta- crolei- na (%)	Selecc- ión de ácido meta- acrílico + metil metacri- lato.	Rendi- miento de áci- do me- taacri- lico (%)	Rendimiento de metil me- taacrilato (%)
--------------	--	---	---	---	---	--

5	Etapas inicial	287	74.7	88.8	40.0	26.3
---	-------------------	-----	------	------	------	------

	10	287	70.1	90.2	39.1	24.1
--	----	-----	------	------	------	------

Ejem- No.	Tiem- po de reac- ción (día)	Tempe- ra de baño de nitra- to (°C)	Conver- sión de acrolei- na (%)	Selecc- ión de ácido acrí- lico + acrí- lico + acrí- lico (%)	Rendi- miento de áci- do acrílico (%)	Rendimiento de metil acrilato (%)
--------------	--	--	---	---	--	--

6	Etapas inicial	281	98.0	94.5	66.2	26.4
---	-------------------	-----	------	------	------	------

	10	281	92.0	93.7	63.1	23.1
--	----	-----	------	------	------	------

Ejemplos 7-80:

Los catalizadores teniendo las composiciones ilustradas en la Tabla 6, fueron preparados de una manera similar a aquella descrita en el ejemplo 1, si fuera necesario usando sales del constituyente X, metavanadato de amonio y cloruro de renio, etc. Con el uso de estos catalizadores se realizaron las reacciones bajo las mismas condiciones que aquellas del Ejemplo, excepto que no se calentó en absoluto el compuesto conteniendo fósforo. Los resultados se ilustran en la Tabla 6.

Tabla 6

Ejem- plo Nº.	Composición cataliza- dora.	Tempe- ratura del ba- ño de nitra- to (°C)	Con- ver- sión de me- tacro- leína (%)	Ren- di- mien to de sci- do meta- crili- co (%)	Ren- Di- mien to de meta- cri- lato (%)	Selec- tivi- dad de de ácie- do me- ta- cri- li- co + me- til me- ta- cri- le- to (%)
7	Pd ₁ P ₁ Mg _{0.5} Sb ₁ O _{5.5}	270	75.5	35.1	13.8	64.8
8	Pd ₁ P ₅ Mg ₁ Sb ₁ O ₁₆	273	75.6	35.5	14.0	65.5
9	Pd ₁ P ₉ Mg ₂ Sb ₁ O ₂₇	276	75.1	40.7	23.7	83.7
10	Pd ₁ P ₁₆ Mg ₅ Sb ₇ O _{56.5}	279	70.5	40.2	20.8	86.5
11	Pd ₁ P ₂₇ Mg ₁₀ Sb ₁₀ O _{93.5}	288	71.0	38.5	20.4	83.0
12	Pd ₁ P ₈ Mg _{0.1} Sb _{0.2} O _{21.4}	276	74.0	35.7	15.9	70.0
13	Pd ₁ P ₁₂ Ba ₁ Sb ₁ O _{33.5}	276	72.5	38.5	24.5	86.9
14	Pd ₁ P ₆ Ba _{0.5} Sb ₂ O _{19.5}	272	75.5	35.7	18.6	71.9
15	Pd ₁ P ₁₉ Ba ₃ Sb ₁ O ₅₃	286	72.7	37.5	23.2	83.5
16	Pd ₁ P ₂₃ Ba ₁ Sb ₃ O ₆₄	296	73.5	36.5	20.7	77.8
17	Pd ₁ P ₁₂ Ca ₁ Sb ₁ O _{33.5}	279	74.5	39.1	22.8	83.1
18	Pd ₁ P ₂₁ Ca ₁ Sb ₂ O _{57.5}	281	73.5	40.5	20.3	82.7
19	Pd ₁ P ₅ Ca _{0.5} Sb ₁ O _{15.5}	271	75.7	35.6	21.1	74.9
20	Pd ₁ P ₂₇ Ca ₆ Sb ₇ O ₈₅	295	72.5	34.5	18.9	73.7
21	Pd ₁ P ₁₂ K ₁ Sb ₁ O ₃₃	272	73.5	40.1	21.3	83.5
22	Pd ₁ P ₁₆ K ₃ Sb ₂ O _{45.5}	274	72.5	38.5	20.5	81.4

Ejem- plo Nº.	Composición catali- zadora.	Tempe- ratura ver- del ba- ño de nitra- to(°C)	Con- ver- sión de me- taoro- leina (%)	Ren- di- mien to de ácido meta- ofili- co (%)	Ren- di- mien to de ácido meta- cri- lato (%)	Selec- tivi- dad de ácido meta- cri- lico + metil meta- cri- lato (%)
23	$Pd_1P_{23}K_1Sb_3O$	285	70.5	35.7	18.5	76.9
24	$Pd_1P_3K_{0.3}Sb_{0.5}O$	270	76.6	33.6	19.4	69.2
25	$Pd_1P_{12}Na_1Sb_1O$	270	74.5	38.5	23.1	82.7
26	$Pd_1P_{22}Na_2Sb_2O$	280	73.3	40.1	22.7	85.7
27	$Pd_1P_3Na_5Sb_7O$	268	74.7	35.4	15.7	68.4
28	$Pd_1P_{13}Rb_1Sb_1O$	273	75.3	41.1	23.5	85.8
29	$Pd_1P_{20}Rb_3Sb_2O$	286	73.5	39.7	21.4	83.1
30	$Pd_1P_6Rb_{0.2}Sb_{0.5}O$	270	74.7	35.5	17.3	70.7
31	$Pd_1P_{12}Sn_{0.5}Sb_1O$	276	75.6	40.7	23.8	85.3
32	$Pd_1P_{22}Sn_2Sb_3O$	290	72.5	39.7	20.5	83.0
33	$Pd_1P_3Sn_{0.2}Sb_4O$	271	74.5	36.7	17.7	73.0
34	$Pd_1P_{11}Zn_1Sb_1O$	273	74.7	39.9	24.1	85.7
35	$Pd_1P_{21}Zn_4Sb_2O$	288	73.5	38.5	23.3	84.1
36	$Pd_1P_4Zn_{0.6}Sb_{0.2}O$	269	75.6	35.7	18.2	71.3
37	$Pd_1P_{12}Ce_1Sb_1O$	277	76.5	39.7	23.5	82.6
38	$Pd_1P_{24}Ce_3Sb_2O$	291	74.5	37.8	22.3	80.7
39	$Pd_1P_3Ce_6Sb_8O$	267	76.4	34.7	20.3	72.0
40	$Pd_1P_{13}Th_1Sb_1O$	273	74.5	40.0	19.5	79.9
41	$Pd_1P_{23}Th_4Sb_4O$	287	73.3	39.7	17.5	78.0
42	$Pd_1P_2Th_{0.1}Sb_3O$	266	76.9	34.5	18.8	69.3

1	Eje- plo Nº.	Composición catali- zadora.	Tempe- ratura del ba- ño de nitra- to (°C)	Con- ver- sión de me- tacro- leina (%)	Ren- di- ción de ácido meta- cristi- co(%)	Ren- di- ción de ácido meta- cristi- co(%)	Ren- di- ción de ácido meta- cristi- co(%)	Selecc- tividad de áci- do me- tác- til me- lico + metil meta- cristi- to (%)
5								
	43	$Pd_1P_{12}Sr_1Sb_1O_{33.5}$	271	74.5	40.5	20.7	82.1	
	44	$Pd_1P_{23}Sr_3Sb_2O_{64.5}$	289	72.5	38.9	19.5	80.6	
10	45	$Pd_1P_5Sr_{0.3}Sb_1O_{15.3}$	262	73.5	35.8	19.2	74.8	
	46	$Pd_1P_{13}Bi_2Sb_2O_{39.5}$	277	74.8	39.7	24.5	85.8	
	47	$Pd_1P_{22}Bi_3Sb_1O_{62}$	292	73.5	37.5	21.3	80.0	
	48	$Pd_1P_6Bi_{0.5}Sb_6O_{25.8}$	272	75.5	35.0	17.9	70.1	
	49	$Pd_1P_{12}Ni_1Sb_1O_{33.5}$	273	75.5	39.9	19.9	79.2	
15	50	$Pd_1P_{24}Ni_2Sb_4O_{69}$	286	74.4	39.8	19.0	79.0	
	51	$Pd_1P_6Ni_{0.7}Sb_{0.2}O_{17}$	265	76.5	35.7	16.1	67.7	
	52	$Pd_1P_{13}Fe_1Sb_{0.5}O_{35.8}$	271	74.6	40.0	21.5	82.4	
	53	$Pd_1P_{20}Fe_2Sb_4O_{60}$	285	73.5	38.7	20.3	80.3	
20	54	$Pd_1P_{27}Fe_4Sb_8O_{86.5}$	300	75.5	39.9	17.1	75.5	
	55	$Pd_1P_{12}Co_2Sb_1O_{34.5}$	276	75.2	39.6	22.5	82.6	
	56	$Pd_1P_{24}Co_1Sb_3O_{66.5}$	281	73.6	37.5	21.7	80.4	
	57	$Pd_1P_2Co_{0.3}Sb_1O_{7.8}$	261	76.7	34.3	19.3	69.9	
	58	$Pd_1P_{12}Cr_1Sb_1O_{34}$	273	76.5	41.3	23.0	84.0	
25	59	$Pd_1P_{21}Cr_2Sb_2O_{39.5}$	294	75.3	40.0	18.5	77.7	
	60	$Pd_1P_4Cr_{0.7}Sb_1O_{13.6}$	263	76.7	35.7	17.8	69.8	
	61	$Pd_1P_{12}Mn_1Sb_1O_{33.5}$	269	75.8	43.1	18.7	81.5	
	62	$Pd_1P_{19}Mn_3Sb_4O_{57.5}$	273	75.1	40.0	16.2	74.8	
30	63	$Pd_1P_3Mn_{0.5}Sb_1O_{10.5}$	259	74.5	38.5	15.6	72.6	

Ejemplo No.	Composición catalizadora	Temperatura del baño de nitrato (°C)	Conversion de la leína (%)	Rendimiento de ácido metacrílico (%)	Rendimiento de metacrilato (%)	Selectividad de ácido metacrílico + metacrilato (%)
64	Pd ₁ P ₁₃ U ₁ Sb ₁ O ₃₇	273	73.1	39.7	20.5	82.4
65	Pd ₁ P ₂₅ U ₃ Sb ₂ O _{72.5}	299	72.5	38.5	18.7	78.9
66	Pd ₁ P ₂ U _{0.5} Sb ₆ O ₁₆	265	75.5	37.9	16.5	72.1
67	Pd ₁ P ₁₂ Re ₁ Sb ₁ O _{34.5}	265	75.7	41.5	23.5	85.9
68	Pd ₁ P ₂₁ Re ₃ Sb ₂ O _{62.5}	268	74.3	39.7	22.7	84.0
69	Pd ₁ P ₅ Re ₁ Sb _{0.5} O _{16.3}	251	73.8	39.0	18.5	77.9
70	Pd ₁ P ₁₂ Be _{0.5} Sb ₁ O ₃₃	273	74.5	38.5	23.1	82.7
71	Pd ₁ P ₂₂ Be ₂ Sb ₁ O _{59.5}	296	73.7	37.0	21.5	79.4
72	Pd ₁ P ₇ Be ₆ Sb ₁₀ O _{39.5}	267	75.7	36.3	17.5	71.1
73	Pd ₁ P ₁₂ Pb ₁ Sb ₁ O _{33.5}	275	75.1	40.0	23.6	84.7
74	Pd ₁ P ₂₁ Pb ₂ Sb ₂ O _{58.5}	287	75.2	39.5	22.9	83.0
75	Pd ₁ P ₅ Pb _{0.3} Sb _{0.5} O _{14.6}	270	75.3	37.0	18.5	73.7
76	Pd ₁ P ₁₂ V ₁ Sb ₁ O ₃₅	273	76.1	39.0	23.3	81.9
77	Pd ₁ P ₁₉ V ₂ Sb ₃ O ₅₈	285	74.5	38.7	21.5	80.8
78	Pd ₁ P ₂₅ V ₅ Sb ₅ O _{83.6}	291	73.1	36.6	17.6	74.1
79	Pd ₁ P ₁₂ Li ₁ Sb _{0.6} O _{32.4}	273	74.7	40.0	23.1	84.5
80	Pd ₁ P ₂₁ Li ₂ Sb ₁ O _{56.0}	280	73.5	39.9	21.3	83.3

Ejemplos 8 - 102:

Se efectuaron reacciones usando los catalizadores de dichos ejemplos bajo las mismas condiciones que aquellas

1 del Ejemplo 1.

Los resultados se ilustran en la Tabla 7.

Tabla 7

5	Ejem- plo Nº.	Ejem- plo Nº.	Tiem- po de reac- ción (días)	Tem- pera- tura del baño de nitra- to (°C)	Conver- sión de me- tano (%)	Ren- di- miento de ácido meta- crílico (%)	Render- miento de me- til me- tacri- lato (%)	Selectividad de ácido me- ta-crílico + metil meta- acrilato (%)
10	81	13	0	276	72.5	38.5	24.5	86.9
			40	276	72.6	38.4	24.5	86.6
			120	276	72.5	38.3	24.4	86.5
15	82	17	0	279	74.5	39.1	22.8	83.1
			40	279	74.3	39.0	22.5	82.8
			120	279	74.6	39.2	22.6	82.3
20	83	21	0	272	73.5	40.1	21.3	83.5
			40	272	73.5	40.0	21.4	83.5
			120	272	73.5	40.2	21.2	83.5
25	84	25	0	270	74.5	38.5	23.1	82.7
			40	270	74.4	38.3	23.3	82.8
			120	270	74.7	38.3	23.3	82.5
30	85	28	0	273	75.3	41.1	23.5	85.8
			40	273	75.2	40.9	23.6	85.8
			120	273	75.2	41.0	23.7	86.0
30	86	31	0	276	75.6	40.7	23.8	85.3
			40	276	75.5	40.5	23.6	84.9
			120	276	75.5	40.6	23.9	85.4
30	87	34	0	273	74.7	39.9	24.1	85.7
			40	273	74.6	39.9	24.1	85.8
			120	273	74.7	39.9	24.2	85.8
30	88	37	0	277	76.5	39.7	23.5	82.6
			40	277	76.3	39.8	23.6	83.1
			120	277	76.5	39.8	23.6	82.9

1	Ejem- plo Nº.	Ejem- plo Nº. de Cata- liza- dor usa- do.	Tiem- po de rea- cción (dia)	Tem- pera- tura del baño de nitra- to (°C)	Conver- sión de me- tacro- leina (%)	Ren- di- mien- to de ácido meta- acri- lico (%)	Rendi- miento de me- til me- tacro- lato (%)	Selectividad de ácido meta- acrilico + me- til metacri- lato (%)
5	89	40	0	273	74.5	40.0	19.5	79.9
			40	273	74.5	39.7	20.5	80.8
			120	273	74.4	39.7	20.6	81.0
10	90	43	0	271	74.5	40.5	20.7	82.1
			40	271	74.3	40.2	20.7	82.0
			120	271	74.6	40.4	20.8	82.0
15	91	46	0	277	74.8	39.7	24.5	85.8
			40	277	74.6	39.7	24.2	85.7
			120	277	74.7	39.7	24.2	85.5
20	92	49	0	273	75.5	39.9	19.9	79.2
			40	273	75.6	40.0	19.9	79.2
			120	273	75.6	40.0	20.0	79.4
25	93	52	0	271	74.6	40.0	21.5	82.4
			40	271	74.5	39.9	21.6	82.6
			120	271	74.4	40.0	21.4	82.5
30	94	55	0	276	75.2	39.6	22.5	82.6
			40	276	75.1	40.0	22.1	82.7
			120	276	75.3	39.8	22.2	82.3
30	95	58	0	273	76.5	41.3	23.0	84.0
			40	273	76.5	41.4	23.1	84.3
			120	273	76.5	41.3	23.1	84.2
30	96	61	0	269	75.8	43.1	18.7	81.5
			40	269	75.7	43.0	18.8	81.6
			120	269	75.7	43.0	18.8	81.6
30	97	64	0	273	73.1	39.7	20.5	82.4
			40	273	73.0	39.7	20.7	82.7
			120	273	73.1	39.8	20.5	82.5

1	Ejem- plo No.	Ejem- plo No. de Cata- liza- dor usa- do.	Tiem- po de rea- cción (días)	Tem- pera- tura del baño de nitra- to (°C)	Conver- sión de me- tacro- leína (%)	Ren- di- miento de ácido meta- acri- lico (%)	Rendi- miento de me- til me- tacrilo (%)	Selectividad de ácido me- tacrílico + metil metacri- lato (%)
5	98	67	0 40 120	265 265 265	75.7 75.5 75.7	41.5 41.5 41.6	23.5 23.4 23.4	85.9 86.0 85.9
10	99	70	0 40 120	273 273 273	74.5 74.4 74.6	38.5 38.6 38.5	23.1 23.0 23.1	82.7 82.8 82.6
15	100	73	0 40 120	275 275 275	75.1 75.0 74.9	40.0 40.2 40.0	23.6 23.5 23.4	84.7 84.9 84.6
20	101	76	0 40 120	273 273 273	76.1 76.0 76.0	39.0 39.1 39.1	23.3 23.4 23.3	81.9 82.2 82.1
25	102	79	0 40 120	273 273 273	74.7 74.5 74.5	40.0 40.0 40.1	23.1 23.2 23.2	84.5 84.8 84.9
30	<u>Ejemplos 103 - 104:</u>							
	<p>Se prepararon los catalizadores teniendo las composicio- nes ilustradas en la Tabla 8, de una manera similar a los ejemplos 7 - 80. Con el único de estos catalizadores se efectuaron las reacciones bajo las mismas condiciones que aquellas del Ejemplo 1. Los resultados se ilustran en la Tabla 8.</p>							

Tabla 8

Ejem- plo Nº.	Composición catali- zadora.	Tiem- po de re- acción (día)	Tem- pe- ra- tura del bado de nitro (°C)	Con- ver- sión de meta- cro- lei- na (%)	Ren- di- mien- to de meta- cro- li- co (%)	Ren- di- mien- to de meta- cri- lato (%)	Se- lec- ti- dad de ácido meta- cri- lico + metil- meta- cri- lato (%)
---------------------	--------------------------------	---------------------------------------	--	---	--	---	--

103	Pd ₁ P _{12.3} Sb ₁ Mg _{0.5} Rb _{0.5}	0	275	70.6	40.1	19.9	85.0
		40	275	70.1	40.0	19.6	85.9
		120	275	70.5	40.0	19.9	85.0

104	Pd ₁ P ₁₂ Sb _{0.7} V _{0.5}	0	272	75.5	39.0	21.0	79.5
		40	272	75.4	39.1	20.8	79.4
	K _{0.2} O _{33.4}	120	272	75.4	39.1	20.9	79.6

Ejemplos 105 - 126:

Se repitieron las reacciones descritas en el Ejemplo 4, excepto que los catalizadores en la Tabla 9 preparadas de la misma manera que en los Ejemplos 7-80 y no se ali-mentó en absoluto el compuesto conteniendo fósforo.

Los resultados se ilustran en la Tabla 9.

T a b l a 9

Ejem- plo Nº.	Composición catali- zadora	Tem- pera- tura del baño de ni- trato (°C)	Con- ver- sión de acri- lo (%)	Ren- di- to de aci- do acri- lico (%)	Ren- di- to de acri- lico (%)	Selecti- vidad de ácido acrí- lico + me- til acrí- lico (%)
	105 Pd ₁ P ₁₂ Na ₁ Sb ₁ O ₁ 33.5	281	97.7	66.3	26.1	94.5
	106 Pd ₁ P ₁₂ Ca ₁ Sb ₁ O ₁ 33.5	279	96.1	65.2	25.4	94.3
5	107 Pd ₁ P ₁₆ K ₃ Sb ₂ O ₄ 5.5	286	92.3	63.1	23.3	93.6
10	108 Pd ₁ P ₂₂ Na ₂ Sb ₂ O ₆ 60	276	92.5	64.3	23.1	94.5
	109 Pd ₁ P ₁₃ Rb ₁ Sb ₁ O ₁ 35.5	283	98.2	66.3	26.2	94.2
	110 Pd ₁ P ₁₂ Sn _{0.5} Sb ₁ O ₁ 33.3	274	91.3	61.1	22.6	91.7
	111 Pd ₁ P ₁₁ Zn ₁ Sb ₁ O ₁ 31	280	95.7	64.9	25.3	94.3
15	112 Pd ₁ P ₁₂ Co ₁ Sb ₁ O ₁ 33	282	93.7	64.5	24.2	94.7
	113 Pd ₁ P ₁₃ Th ₁ Sb ₁ O ₁ 37	285	98.0	65.3	25.7	92.9
	114 Pd ₁ P ₂₃ Sr ₃ Sb ₂ O ₆ 4.5	275	92.1	64.6	24.1	96.3
	115 Pd ₁ P ₁₃ Bi ₂ Sb ₂ O ₂ 39.5	286	93.7	64.7	25.1	95.8
20	116 Pd ₁ P ₁₂ Ni ₁ Sb ₁ O ₁ 33.5	277	95.1	65.1	24.6	94.3
	117 Pd ₁ P ₁₃ Fe ₁ Sb _{0.5} O _{0.5} 35.8	281	94.1	62.3	25.1	92.9
	118 Pd ₁ P ₁₂ Co ₂ Sb ₁ O ₁ 34.5	282	95.2	63.3	24.7	92.4
	119 Pd ₁ P ₁₂ Cr ₁ Sb ₁ O ₁ 34	278	92.7	61.5	24.3	92.6
	120 Pd ₁ P ₁₉ Mn ₃ Sb ₄ O ₅ 57.5	271	95.5	62.1	23.7	99.8
25	121 Pd ₁ P ₁₃ U ₁ Sb ₁ O ₁ 37	277	93.1	60.7	24.1	91.1
	122 Pd ₁ P ₁₂ Re ₁ Sb ₁ O ₁ 34.5	272	98.3	67.3	26.0	94.9
	123 Pd ₁ P ₁₂ Be _{0.5} Sb ₁ O ₁ 33	278	95.7	61.5	24.5	89.9
	124 Pd ₁ P ₁₂ Pb ₁ Sb ₁ O ₁ 33.5	274	96.1	66.8	24.9	95.4
30	125 Pd ₁ P ₁₂ V ₁ Sb ₁ O ₁ 35	273	97.0	65.9	23.9	92.6

Ejem- plo Nº.	Composi- ción zadora	catali- Tem- para- tura del baño de trato (°C)	Tem- pera- tura del baño de trato (°C)	con- ver- sión de acri- leína (%)	Ren- di- mien- to de acri- lico (%)	Ren- di- mien- to de acri- lico (%)	Ren- di- mien- to de acri- lico (%)	Selecti- vidad de ácido acrí- lico + me- til acrí- lico (%)
---------------------	----------------------------	--	---	---	--	--	--	---

126	Pd ₁ P ₁₂ Li ₁ Sb _{0.6} O _{32.4}	277	92.1	61.3	24.0	92.7		
-----	---	-----	------	------	------	------	--	--

Ejemplo 127:

Se efectuaron las reacciones descritas en el Ejemplo A durante 120 días usando los mismos catalizadores que en los ejemplos 105-126. Los resultados obtenidos después de 120 días fueron aproximadamente los mismos que aquellos obtenidos en la etapa inicial. Los rendimientos de ácido acrílico y metil acrilato, no disminuyeron durante 120 días.

Ejemplo 128:

Se repitieron los ejemplos 1 y 4, excepto que ácido fosfórico sólido (celita/fósforo=50/50) tratados térmicamente a 550°C se usó como compuesto conteniendo fósforo en lugar de trimetil-fosfato.

En la cara superior de la capa catalizadora consistente en 10 ml. de catalizador A se colocaron 5 ml. de ácido fosfórico sólido.

Los resultados fueron aproximadamente los mismos que aquellos de los Ejemplos 1 y 4.

Ejemplo 129:

Se repitieron los ejemplos 61 - 104 y 127, excepto que se usó ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, ácido

1 pirofosfórico y ácido fosfórico sólido como compuesto con
teniendo fósforo en lugar de trimetil fosfato, respecti-
vamente, en cada caso.

5 Se encontró que los resultados fueron casi los mismos que
aquellos de los Ejemplos 81 - 104 y 127.

Ejemplo 130:

Se repitieron los ejemplos 1 y 4 excepto que la cantidad
del compuesto conteniendo fósforo fue variada.

10 La cantidad de fósforo, contenida en el compuesto, fue
variada en el alcance de 0,5% de peso a 1×10^{-3} % de pe-
so, basado en la cantidad total de agua y metanol que se
habían alimentado. Los resultados fueron casi los mismos
que aquellos de los Ejemplos 1 y 4.

Ejemplo 131:

15 Se preparó un catalizador siguiendo el procedimiento ane-
tado en el Ejemplo 1, excepto que se varió el orden de
impregnación de paladio y fósforo. Usando este cataliza-
dor las reacciones fueron efectuadas de la misma manera
20 que en los Ejemplos 1 y 4. Los resultados fueron casi
los mismos que aquellos de los Ejemplos 1 y 4.

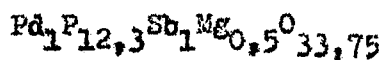
Ejemplo 132:

25 Se preparó un catalizador siguiendo el procedimiento ane-
tado en el Ejemplo 1, excepto que el paladio y fósforo
fueron impregnados al mismo tiempo.

Usando este catalizador, las reacciones fueron efectua-
das de la misma manera que en los ejemplos 1 y 4. Los
resultados fueron casi los mismos que aquellos de los
30 Ejemplos 1 y 4.

Ejemplo 133:

16,0 gr. de Aerosil, 0,4 g. de trióxido de antimonio, 0,17 gr. de fosfato de magnesio, 6,5 g. de ácido hipofosfórico y 10 cc de una solución acuosa de amoníaco, conteniendo 0,44 g. de cloruro de paladio se mezclaron entre sí. La mezcla fue evaporada a sequedad. El producto seco fue calcinado en el aire a 450°C durante 5 horas. El catalizador así obtenido tuvo una composición representada por la fórmula:



Usando este catalizador las reacciones fueron efectuadas de la misma manera que en los Ejemplos 1 y 4. Los resultados fueron casi los mismos que aquellos de los Ejemplos 1 y 4.

Ejemplo 134:

El ejemplo 1 fue repetido excepto que la mezcla gaseosa alimentada fue suministrada a una SV de 4.000 l-gas/l-cat.hr. Los resultados se ilustran en la Tabla 10.

TABLA 10

Tiempo de reacción (día)	Temperatura del baño de nitrato (°C)	Conversión de metacroleína (%)	Selektividad de ácido + metil metaacrilato (%)	Rendimiento de ácido metaacrilico (%)	Rendimiento de metil metacrilato (%)
Etapa inicial	296	67.7	89.5	37.2	23.4
40	296	67.6	89.3	37.4	23.0
120	296	67.6	89.4	37.4	23.0

1

Ejemplo 135:

Se repitió el ejemplo 4, excepto que la mezcla de alimentación gaseosa fue suministrada a una SV de 4.000 l-gas/c-cat.hr.

5

Los resultados se ilustran en la Tabla 11.

Tabla 11

10

Tiempo de reacción (día)	Temperatura del baño de nitrato (°C)	Conversión de metacroleína (%)	Selección de metacrilico + metil metacrilato (%)	Rendimiento de metacrilico (%)	Rendimiento de metil metacrilato (%)
Etapa inicial	287	91.6	93.6	62.1	23.6
40	287	91.4	93.7	62.3	23.3
120	287	91.3	93.9	62.4	23.3

15

Ejemplos 136 - 139:

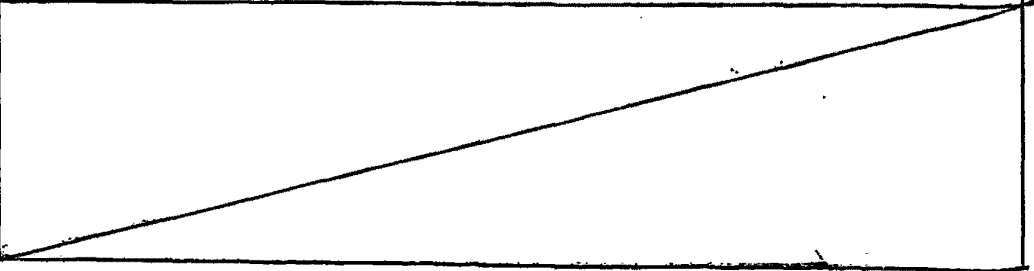
20

La reacción descrita en el Ejemplo 1 fue repetida en presencia del catalizador A con una proporción molar variada entre reactivos en una mezcla de alimentación gaseosa. Los resultados se ilustran en la Tabla 12.

En la Tabla 12, las mezclas de alimentación gaseosa B-E tienen las siguiente proporción molar relativa.

25

30



Mezcla gaseosa de alimentación.	Meta-croleína:	Metanol:	Oxígeno:	Vapor:	Nitrógeno:	Fósforo:
B	1	1	2	0	18.1	1.8×10^{-3}
C	1	2	4	5.5	13.6	1.8×10^{-3}
D	1	1	3	8.0	15.9	3.6×10^{-3}
E	1	4	8	13.0	25.0	1.8×10^{-3}

Tabla 12

Ejemplo No.	Mezcla gaseosa de alimentación.	Temperatura del baño de nitrato (°C)	Conversión de metacroleína (%)	Selección de metacroleína + metacrilato (%)	Rendimiento de metacroleína (%)	Rendimiento de metacrilato (%)
136	B	300	66.5	88.7	37.5	21.5
137	C	276	76.5	83.1	35.2	28.4
138	D	277	77.6	80.2	40.0	22.2
139	E	273	63.5	87.8	39.6	16.2

Ejemplo 140 - 143:

La reacción descrita en el Ejemplo 4 fue repetida en presencia del catalizador A con una proporción molar variada entre reactivos en la mezcla de alimentación gaseosa. Los resultados se ilustran en la Tabla 13.

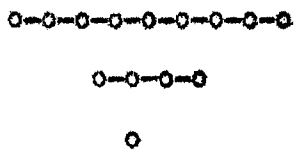
En la Tabla 13, las mezclas de alimentación gaseosas, F - I tienen las siguientes proporciones molares relativas:

Mezcla gaseosa de alimentación	Acroleína:	Metanol:	Oxígeno:	Vapor:	Nitrógeno:	Fósforo:
F	1	1.5	2	0	18.1	1.8×10^{-3}
G	1	2	4	7.5	13.6	3.6×10^{-3}
H	1	1	8	12.5	21.6	1.8×10^{-3}
I	1	4	5	3	12.3	5.4×10^{-3}

Table 13

Ejemplo No.	Mezcla gaseosa de alimentación.	Temperatura de baño de nitrato(°C)	Conversión de acroleína (%)	Selección de ácido acrílico + metil acrilato.	Rendimiento de ácido acrílico (%)	Rendimiento de metil acrilato (%)
140	F	287	94.8	91.7	58.1	28.8
141	G	272	98.8	93.0	64.9	27.0
142	H	270	98.7	90.2	67.3	21.7
143	I	282	95.1	92.7	60.1	28.1

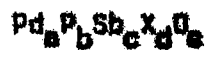
La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.



REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1 - Procedimiento para la obtención simultánea de ácido - metacrílico y un metacrilato o ácido acrílico y un acrilato, caracterizado porque se hace reaccionar metacroleína o acroleína con un alcohol alifático y oxígeno molecular en la fase de vapor aplicando un catalizador teniendo la siguiente composición:



en que X denota por lo menos un elemento seleccionado del grupo consistente en potasio, sodio, litio, rubidio, cerio, berilio, plomo, magnesio, calcio, estroncio, zinc, bario, torio, bismuto, cromo, hierro, níquel, cobalto, vanadio, manganeso, estaño, uranio y renio, denotando los signos subscritos a, b, c, d, y e, el número de átomos de Pd, P, Sb, X y O, y en que a es 1, b es 1 hasta 42, c es 0,1 a 15, d es 0,1 a 15 y e es un número determinado por las valencias de otros elementos, usualmente desde 3,75 a 150,5.

2 - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un ácido fosfórico o un compuesto de fósforo - capaz de formar un ácido fosfórico por medio de intercambio químico durante la reacción, se suministra concurrentemente al sistema de reacción.

3 - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a es 1, b es 1 hasta 28, c es 0,2 hasta 10, d es 0,1 hasta 10 y e es 6,4 hasta 101.

4 - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho alcohol alifático es metanol.

1 5 - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho ácido fosfórico es ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico ó ácido metafosfórico.

5 6 - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho compuesto de fósforo, capaz de formar un ácido fosfórico con intercambio químico durante la reacción, es ácido fosfórico sólido o ácido fosfórico orgánico.

7 - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un reactivo es metacroleína.

10 8 - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un reactivo es acroleína.

9 - Procedimiento para la obtención simultánea de ácido metacrílico y un metacrilato o ácido acrílico y un acrilato.

15 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de treinta y cinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20 Madrid, a 16 de Noviembre de 1977.

25

30

CARLOS ROEB
P. F.



Fdo.: Pedro Matamoros

