



ESPAÑA

05 FEB. 1979

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

| | |
|-----------------------|---------------|
| NUMERO | 47 2476 |
| FECHA DE PRESENTACION | 10. AGO. 1978 |

A1

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 50 PRIORIDADES: | | |
| 51 NUMERO | 52 FECHA | 53 PAIS |
| 733.735 | 19-10-76 | EE.UU. |
| 733.737 | 19-10-76 | " " |
| 733.738 | 19-10-76 | " " |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | BOIJ;COYC | No 463.326 |
| 54 TITULO DE LA INVENCION | | |
| "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR PARA LA OBTENCION DE ACIDO ACRILICO Y ACIDO METACRILICO" | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | |
| THE STANDARD OIL COMPANY | | File Div.V |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| James Ferguson White, Wilfrid Garside Shaw y Michael Duane Applequist | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ | | (P.-69.379) |

MCG.

BAD ORIGINAL

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

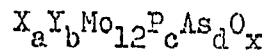
Se conocen varios catalizadores que son eficaces para la oxidación de acroleína o metacroleína, a ácido acrílico o ácido metacrílico, respectivamente. Sin embargo, los rendimientos obtenidos utilizando los catalizadores para la preparación de ácido metacrílico, son bajos. La patente provisional de Alemania Occidental número 2.046.620 describe catalizadores que contienen los óxidos de molibdeno, fósforo y arsénico, para la oxidación de metacroleína y acroleína a ácido metacrílico y ácido acrílico, respectivamente. La patente de Estados Unidos número 3.761.516 describe catalizadores que contienen óxidos de molibdeno, arsénico y fósforo, sobre un soporte, especialmente Al_2O_3 , que tiene macroporos externos y una superficie no mayor de $2 m^2/g$.

La presente invención es el resultado de una investigación para buscar catalizadores más eficaces y deseables, para la producción de ácido acrílico y ácido metacrílico. Inesperadamente, se obtienen rendimientos más elevados y mayores selectividades para ácido acrílico y ácido metacrílico, mediante la oxidación en fase de vapor de acroleína y metacroleína respectivamente, con oxígeno molecular, en presencia de catalizadores nuevos y útiles de la presente invención.

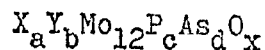
RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto, en el procedimiento para la preparación de ácido acrílico o ácido metacrílico mediante oxidación de acroleína o metacroleína respectivamente, con oxígeno molecular, en fase de vapor, a una temperatura de reacción

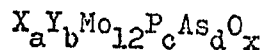
1 de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C, en pre-
 5 sencia de un catalizador de óxido y, opcionalmente, en --
 presencia de vapor de agua, la mejora que comprende utili-
 zar como catalizador, un catalizador descrito por la fór-
 mula



10 en la que X es un elemento de las tierras raras o una mez-
 cla de los mismos; Y es por lo menos uno de entre plata,
 talio, rodio, paladio, rutenio, platino, cadmio, aluminio,
 15 oro, cobre metal alcalino-térreo, cloro y NH_4 ; en la que
 a es de 0,001 a 10; b es de 0 a 10; c es de 0,01 a 5; d
 es de 0,01 a 5; x es el número de oxígenos necesario para
 satisfacer los estados de valencia de los otros elementos
 presentes; o utilizar, como catalizador, un catalizador
 descrito por la fórmula



20 en la que x es por lo menos un elemento seleccionado del
 grupo consistente en uranio, titanio, niobio, renio, plo-
 mo, zinc y galio; Y es cobre, un elemento de las tierras
 raras, plata, tántalo, indio, torio, cadmio, talio, un me-
 tal alcalino-térreo, NH_4 , cloro, níquel, aluminio y germa-
 25 nio; y en la que a es de 0,001 a 10; b es de 0 a 10; c
 es de 0,01 a 5; d es de 0,01 a 5; x es el número de oxí-
 genos necesario para satisfacer los estados de valencia de
 los otros elementos presentes; o utilizar como cataliza-
 dor, un catalizador descrito por la fórmula



30 en la que X es por lo menos un elemento seleccionado del
 grupo consistente en plata, rodio, rutenio y oro; Y es --
 por lo menos uno de entre cadmio, talio, paladio, alumi-

1 nio, germanio, cobre, platino, níquel, metal alcalino-tér-
rrco, NH_4 y cloro; y en la que a es de 0,001 a 10; b es
de 0 a 10; c es de 0,01 a 5; d es de 0,01 a 5; x es el
5 número de oxígenos necesario para satisfacer los estados
de valencia de los otros elementos presentes.

Los catalizadores sorprendentemente ventajosos
de esta invención proporcionan rendimientos mejorados de
ácido acrílico y de ácido metacrílico, a partir de acro-
leína y metacroleína respectivamente, de una manera efí-
10 caz, conveniente y económica, a una temperatura relativa-
mente baja. La exotermicidad de la reacción es baja, per-
mitiendo de este modo un fácil control de la reacción.

El aspecto más significativo de la presente in-
vención es el catalizador empleado. El catalizador puede
15 ser cualquiera de los catalizadores representados por las
fórmulas I a III. Los catalizadores pueden prepararse --
por cierto número de técnicas diferentes descritas en la
bibliografía de la especialidad, tales como coprecipita-
ción de sales solubles y calcinación del producto resul-
20 tante. Los catalizadores de la invención tienen limita-
ciones preferidas sobre su composición.

Cuando se emplean catalizadores dentro de la ---
fórmula I, se prefieren los catalizadores en los que a es
de 0,001 a 3, los catalizadores en los que b es de 0,001
25 a 3, y los catalizadores en los que b es cero. Especial-
mente preferidos son los catalizadores en los que X repre-
senta cerio, erbio, o una mezcla de elementos de las tie-
rras raras, consistente esencialmente en cerio, lantano,
neodimio y praseodimio. Se describen catalizadores de in-
30 terés particular, en los que Y es plata, talio o cobre.

1 Cuando se emplean catalizadores dentro de la fórmula II, se prefieren los catalizadores en los que a es de 0,001 a 3, los catalizadores en los que b es de 0,001 a 3; y los catalizadores en los que b es cero. Especialmente --
5 preferidos son los catalizadores en los que cada uno de -- los elementos descritos por X, es incorporado separadamente en el catalizador. Esto se lleva a efecto, convenientemente, ajustando X independientemente, igual para los diversos elementos. Se describen catalizadores de interés --
10 particular, en los que Y es por lo menos un elemento seleccionado del grupo consistente en un elemento de las tierras raras, aluminio, plata y cobre.

15 Cuando se emplean catalizadores dentro de la fórmula III, se prefieren los catalizadores en los que a es de 0,001 a 3, los catalizadores en los que b es de 0,001 a 3, y los catalizadores en los que b es cero. Se prefieren especialmente los catalizadores en los que cada uno de los elementos descritos por X, se incorpora separadamente en el catalizador. Esto se lleva a efecto, convenientemente, ajustando X independientemente, igual para los diversos elementos. También se prefieren catalizadores en los que Y es por lo menos uno de entre cadmio, talio, cobre, NH_4 y cloro.

20 En las preparaciones de catalizador, se combinan los diversos elementos del catalizador, y el producto final se calcina para obtener el catalizador. Los expertos en la técnica conocen varios métodos de combinar los elementos del catalizador y de calcinar el producto resultante. En el concepto general de la invención, el método particular de preparación de los catalizadores, no es esencial.

30 Sin embargo, existen métodos de preparar los ca-

1 catalizadores, que se han encontrado preferibles. Una pre-
paración preferida implica la preparación de los cataliza-
dores en una suspensión o solución acuosa de componentes
que contienen molibdeno, arsénico y/o fósforo, y adición
5 de los componentes restantes; evaporación de esta mezcla
acuosa; y calcinación de los catalizadores resultantes.
Compuestos de molibdeno adecuados que pueden ser emplea-
dos en la preparación de los catalizadores representados
por la fórmula anterior, incluyen trióxido de molibdeno,
10 ácido fosfomolibdico, ácido molibdico, heptamolibdato de
amonio y similares. Compuestos de fósforo adecuados que
pueden emplearse en la preparación de los catalizadores,
incluyen ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, ácido
trifosfórico, y halogenuros u oxihalogenuros de fósforo.
15 Los restantes componentes de los catalizadores, se pueden
añadir como óxido, acetato, formiato, sulfato, nitrato,
carbonato, oxihalogenuro o halogenuro, y similares.

Se obtienen excelentes resultados, sometiendo a
reflujo, ácido fosfórico, un compuesto que contiene arsé-
nico y trióxido de molibdeno, o heptamolibdato amónico,
20 en agua, durante aproximadamente media hora a 3 horas, pe-
ro se puede utilizar con eficacia el ácido fosfomolibdico
comercial; adición de los restantes componentes a la sus-
pensión acuosa, y ebullición hasta obtener una pasta espe-
sa; secado a 110°C-120°C en aire; y calcinación de los
25 catalizadores resultantes.

La calcinación del catalizador se lleva a efec-
to, usualmente, calentando los componentes catalíticos se-
cos a una temperatura de unos 200°C a unos 700°C. El méto-
do preferido de la invención, es aquel en el que el cata-
30

1 lizador se calcina a una temperatura de 325°C a 425°C.

Los reaccionantes de la reacción de la invención son metacroleína o acroleína y oxígeno. El oxígeno molecular se suministra normalmente a la reacción, en forma de
5 aire, pero se podría emplear también gas oxígeno. Normalmente, se añaden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 moles de oxígeno por mol de metacroleína.

La temperatura de reacción puede variar si se emplean catalizadores diferentes. Normalmente, se emplean tem-
10 peraturas de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C, prefiriéndose la temperatura de 250°C a 370°C.

El catalizador puede ser utilizado solo, o se podría emplear un soporte. Los soportes adecuados incluyen sílice, alúmina, Alundum, carburo de silicio, fosfato de boro, óxido de zirconio y óxido de titanio. Los catalizadores
15 se utilizan convenientemente en un reactor de lecho fijo, utilizando tabletas, pellas o similares, o en un reactor de lecho fluidificado, utilizando un catalizador que tiene un tamaño de partícula inferior a unas 300 micras. Cuando se
20 emplea un reactor de lecho fluidificado, los catalizadores preferidos están en forma de partículas microesferoidales.

El tiempo de contacto puede ser tan pequeño como de una fracción de segundo, o tan grande como de 20 segundos o más. La reacción puede conducirse a presión atmosférica, superior a la atmosférica o inferior a la atmosférica,
25 ca, prefiriéndose presiones absolutas de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 atmósferas.

Se obtienen excelentes resultados utilizando un catalizador recubierto consistente esencialmente en un material de soporte inerte que tiene un diámetro de 20 mi-
30

1 cras por lo menos y una superficie externa, y un recubri-
miento continuo de dicho catalizador activo sobre dicho
soporte inerte, fuertemente adherente a la superficie ex-
terna de dicho soporte. El catalizador recubierto espe-
5 cial consiste en un material de soporte interno, que tie-
ne una superficie exterior, y un recubrimiento del mate-
rial catalítico activo sobre esta superficie exterior. Es-
tos catalizadores se pueden preparar por cierto número de
métodos diferentes.

10 El material de soporte para el catalizador for-
ma el núcleo interno del catalizador. Este es un soporte
esencialmente inerte, y puede tener sustancialmente cual-
quier tamaño de partícula, aunque se prefiere un diámetro
de más de 20 micras. Especialmente preferidos en la pre-
15 sente invención, para utilizarlos en un reactor comercial,
son aquellos soportes que son esféricos y que tienen un
diámetro de aproximadamente 0,2 cm a aproximadamente 2 cm.
Ejemplos adecuados de materiales de soporte esencialmente
inertes incluyen: Alundum, sílice, alúmina, alúmina-sílice,
20 ce, carburo de silicio, óxido de titanio y óxido de zirco-
nio. Especialmente preferidos entre estos soportes son,
Alundum, sílice, alúmina y alúmina-sílice.

25 Los catalizadores pueden contener esencialmente
cualquier proporción de soporte y de material catalítica-
mente activo. Los límites de esta relación, vienen impues-
tos solamente por la aptitud relativa del catalizador y
del material de soporte para acomodarse uno al otro. Los
catalizadores preferidos contienen de aproximadamente 10
a aproximadamente 100% en peso de material catalíticamente
30 activo, con relación al peso del soporte.

1 La preparación de estos catalizadores recubier-
tos, puede llevarse a cabo por diversas técnicas. En el
método fundamental de preparación de catalizadores, es --
por humedecimiento parcial del material de soporte con un
5 líquido y, seguidamente, por contacto del material de so-
porte con un polvo del material catalíticamente activo,
y agitación suave de la mezcla hasta que el catalizador
se forma. La agitación suave se lleva a cabo de la mane-
ra más conveniente, colocando el soporte parcialmente hu-
medecido, en un tambor o recipiente rotatorio y añadiendo
10 el material catalítico activo pulverizado.

Utilizando los catalizadores de la invención pa-
ra la preparación del ácido metacrílico o del ácido acrí-
lico, se obtienen excelentes rendimientos en una reacción
15 conveniente, con pequeñas cantidades de productos secunda-
rios.

REALIZACIONES ESPECIFICAS

Ejemplos comparativos A a D y ejemplos 1 a 80:

20 Comparación de los catalizadores que contienen agentes fa-
vorecedores, de la invención, con el catalizador base, en
la preparación de ácido metacrílico.

Se construyó un reactor de lecho fijo, de 20 --
cm³, con un tubo de acero inoxidable de 1,3 cm. En el --
reactor se cargaron los catalizadores preparados como se
25 describe a continuación, y se calentaron hasta la tempera-
tura de reacción, bajo una corriente de aire, y se aliment-
tó, sobre el catalizador, una alimentación de metacroleí-
na/aire/nitrógeno/vapor de agua, de 1/5,7/4,6/8,7, con un
tiempo de contacto aparente de 2 a 4 segundos. El reactor
30 se hizo funcionar en las condiciones de reacción, durante

1 a 6 horas, y el producto se recogió y se analizó.

Ejemplo comparativo A

25% $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ + 75% Alundum

5 Se preparó una solución consistente en 211,88 g de heptamolibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (1,2 moles Mo), 500 ml de agua destilada a 60°C y 7,94 g de arseniato amónico $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, (0,05 moles As) en forma de solución en 25 ml de agua destilada. Se formó un precipitado blanco, el cual se calentó hasta unos 100°C durante 2 ho-
10 ras. A esta mezcla se añadieron 11,53 g de solución de ácido fosfórico al 85% (0,10 moles P). Media hora más tarde, se añadieron 5,0 g de hidrato de hidrazina. La suspensión se evaporó hasta el estado de una pasta espesa, se secó durante la noche en una estufa a 110-120°C, y se
15 molió y tamizó hasta un tamaño de partícula inferior a malla 80. Este polvo se aplicó como recubrimiento sobre bolas Norton, de Alundum, de 3,18 mm, SA 5225, recogiendo 50 g de Alundum, humedeciendo parcialmente el Alundum con 1,8 g de agua, y añadiendo 16,7 g de catalizador activo
20 preparado arriba, en 5 porciones iguales. Durante cada una de las adiciones, y después de ellas, el Alundum se sometió a rotación en un recipiente de vidrio. El polvo recubrió uniformemente la superficie del Alundum, y el producto final se secó. Se obtuvo un material uniforme y
25 duro, que consistía en un núcleo interior del soporte de Alundum con el recubrimiento continuo y fuertemente adherente del polvo sobre la superficie exterior del soporte. Seguidamente, se calcinó el material durante una hora a 370°C, en una corriente de aire de 40 ml/minuto, para formar el catalizador activo.
30

Ejemplos 1 a 9

Se prepararon diversos catalizadores dentro de la fórmula I, de la manera siguiente:

Ejemplo 1

25% (mezcla de tierras raras) $0,25\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{As}_{0,5}\text{O}_x$ +
75% Alundum.

Se preparó una solución consistente en 105,9 ---
gramos de heptamolibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,6
moles de Mo), 700 ml de agua destilada a 60°C y 4,0 gramos
de arseniato amónico $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, (0,025 moles As), en for-
ma de solución en 25 ml de agua. Se formó un precipita-
do blanco, que se calentó a 100°C durante media hora apro-
ximadamente. A esta mezcla se añadieron 4,4 gramos de ---
una mezcla de cloruro de tierras raras de la Moly Corp.
(código de producto número 4700), consistente en 48% de
 CeO_2 , 33% de La_2O_3 , 13% de Nd_2O_3 , 4,5% de Pr_6O_{11} y 1,5% de
otros elementos de las tierras raras calculados como óxi-
dos. A esta solución se añadieron 5,8 gramos de una so-
lución al 85% de ácido fosfórico, H_3PO_4 (0,05 moles P).
Media hora más tarde, se añadieron 2,5 gramos de hidrato
de hidrazina. La suspensión se evaporó hasta el estado
de una pasta espesa, se secó durante la noche en una estu-
fa a 110-120°C, y se molió y tamizó hasta un tamaño de ---
partícula inferior a malla 80. Seguidamente, el cataliza-
dor se aplicó como recubrimiento, hasta una concentración
de material activo de 25%, sobre bolas de Alundum, de ---
3,18 mm, SA 5223. La calcinación fue la misma que en el
Ejemplo comparativo A.

Ejemplos 2 a 7

Preparación de los catalizadores

1 25% $X_a Y_b Mo_{12} P_1 As_{0,5} O_x$ + 75% Alundum

Se prepararon diversos catalizadores de la invención. Los catalizadores se prepararon de acuerdo con el método del Ejemplo 1, utilizando 105,9 g de molibdato amónico, 700 ml de agua destilada a 60°C, y 4,0 g de arseniato amónico en solución en 25 ml de agua. Los componentes catalíticos representados por X y/o Y se añadieron inmediatamente antes de la adición de 5,8 gramos de ácido fosfórico al 85% y 2,5 g de hidrato de hidrazina. Para preparar los catalizadores, se utilizaron los siguientes compuestos y cantidades:

| <u>Ejemplo</u> | <u>Elemento</u> | <u>Compuesto</u> | <u>Cantidad, g.</u> |
|----------------|---|--|---------------------|
| 2 | Ce _{0,25} | Acetato de cerio | 4,31 |
| 3 | Ce _{0,1} | Acetato de cerio | 1,72 |
| 15 | 4 Er _{0,25} | Acetato de erbio | 5,21 |
| 5 | Mezcla de tierras raras _{0,1} | Mezcla de cloruros de tierras raras (Moly Corp. Nº 4700) | 1,77 |
| | Cu _{0,25} | Acetato de cobre | 2,48 |
| 20 | 6 Mezcla de tierras raras _{0,25} | Mezcla de cloruros de tierras raras | 4,43 |
| | Tl _{0,05} | Acetato de talio | 0,66 |
| 7 | Ce _{0,15} | Acetato de cerio | 2,59 |
| | Ag _{0,1} | Acetato de plata | 0,85 |

Ejemplo 8

25 25% mezcla tierras raras_{0,25} Cu_{0,05} Mo₁₂ P₁ As_{0,5} O_x + 75% Alundum

Este catalizador se preparó en la misma manera descrita en el Ejemplo 1, a excepción de que se emplearon 34,25 g de heptamolibdato amónico, 1,28 g de arseniato amónico, 1,43 gramos de mezcla de cloruros de tierras ra-

1 ras, 0,161 g de acetato de cobre, 1,88 g de ácido fosfórico al 85%, y 0,8 gramos de hidrato de hidrazina.

Ejemplo 9

25% mezcla tierras raras $0,25^{Ag}0,1^{Mo}12^{P}As0,5^{O}x +$

5 75% Alundum

Este catalizador se preparó de la misma manera descrita en el Ejemplo 8, a excepción de que se emplearon 0,269 gramos de acetato de plata.

Ejemplos comparativos B. C y Ejemplos 10 a 20

10 Los resultados de los experimentos realizados con el uso de catalizadores dentro de la fórmula I, en la oxidación de metacroleína, para producir ácido metacrílico, se muestran en la Tabla I. Se utilizan las siguientes definiciones para medir los átomos de carbono en la alimentación y en los productos.

15

% de rendimiento en un solo paso = $\frac{\text{Moles de ácido metacrílico recuperado}}{\text{Moles de metacroleína en la alimentación}} \times 100$

20

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

Selectividad = $\frac{\text{Rendimiento en un solo paso}}{\text{Conversión total}} \times 100$

25

30

07117

TABLA I

Comportamiento de los catalizadores comprendidos en la fórmula I, que contienen agentes favorecedores, de la invención, en comparación con el catalizador base en la preparación de ácido metacrílico.

| Ejemplo | Catalizador | Temperatura de reacción °C | Resultados, % | | | |
|---------|---|----------------------------|--------------------|---------------|-------------------------------|------|
| | | | Acido me-tacrílico | Acido acético | Conversión total Selectividad | |
| Comp. B | 25%Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ O _x + 75% Alundum | 326 | 19,6 | 0,5 | 26,0 | 75,0 |
| C | 25%Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ O _x + 75% Alundum | 350 | 43,0 | 1,9 | 56,0 | 76,0 |
| 10 | 25%T.R.O, 25%Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ O _x + 75% Alundum | 327 | 55,0 | 4,5 | 77,0 | 72,0 |
| 11 | 25%CeO ₂ , 25%Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ O _x + 75% Alundum | 338 | 54,3 | 5,0 | 76,0 | 72,0 |
| 12 | 25%CeO ₂ , 1%Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ O _x + 75% Alundum | 350 | 54,0 | 5,1 | 78,0 | 70,0 |
| 13 | 25%ErO ₃ , 25%Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ O _x + 75% Alundum | 322 | 60,0 | 5,6 | 83,4 | 71,8 |
| 14 | 25%T.R.O, 1%Cu ₂ O, 25%Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ O _x + 75% Alundum | 321 | 71,4 | 3,7 | 85,7 | 83,3 |

TABLA I (cont.)

Comportamiento de los catalizadores comprendidos en la fórmula I, que contienen agentes favorecedores, de la invención, en comparación con el catalizador base en la preparación de ácido metacrílico.

| Ejemplo | Catalizador | Temperatura de reacción °C | Resultados. % | | | |
|---------|--|----------------------------------|-------------------------|------------------|----------------------------------|------|
| | | | Acido me- taacrílico | Acido acético | Conversion Selectividad total | |
| 15 | 25%T.R.O, 1CuO, 25Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 329 | 73,7 | 4,8 | 91,5 | 80,6 |
| 16 | 25%T.R.O, 1CuO, 25Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 343 | 70,4 | 6,3 | 93,6 | 75,3 |
| 17 | 25%T.R.O, 25Tl ₂ O, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 353 | 55,4 | 4,4 | 76,1 | 72,7 |
| 18 | 25%CeO ₂ , 15AsO ₅ x, 1Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 358 | 56,4 | 6,8 | 85,7 | 66 |
| 19 | 25%T.R.O, 25CuO, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 330 | 56,8 | 4,7 | 79,3 | 71,6 |
| 20 | 25%T.R.O, 25AsO ₅ x, 1Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 307 | 54,1 | 5,1 | 74,6 | 72,5 |

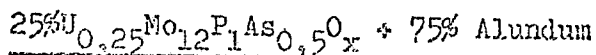
1

Ejemplos 21 a 43

Se prepararon de la manera siguiente varios catalizadores comprendidos en la fórmula II:

Ejemplo 21

5



10

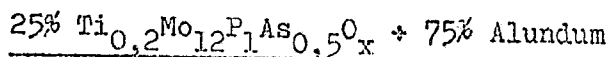
Se preparó una solución consistente en 105,9 gramos de heptamolibdato amónico $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,6 moles de Mo), 700 ml de agua destilada a 60°C, y 4,0 gramos de arseniato amónico $\text{NH}_4 \text{H}_2 \text{AsO}_4$ (0,025 moles As), en forma de solución en 25 ml de agua. Se formó un precipitado blanco, que se calentó a 100°C durante aproximadamente media hora. A esta mezcla se añadieron 5,3 g de acetato de uranilo (0,0125 moles U), seguidos por la adición de 5,8 gramos de solución de ácido fosfórico al 85% (0,05 moles P). Media hora más tarde se añadieron 2,5 g de hidrato de hidrazina. La suspensión se evaporó hasta el estado de una pasta espesa, se secó durante la noche en una estufa a 110°C-120°C, y se molió y tamizó hasta un tamaño de partícula inferior a malla 80. El catalizador se aplicó seguidamente como recubrimiento, hasta una concentración de material activo del 25%, sobre bolas de Alundum SA 5223, de 3,18 mm. La calcinación fue la misma que en el Ejemplo comparativo A.

15

20

Ejemplo 22

25



30

Este catalizador se preparó de la misma manera descrita en el Ejemplo 21, a excepción de que se emplearon 7,72 gramos de solución de tricloruro de titanio al 20% y se omitió el hidrato de hidrazina en la preparación del catalizador.

1

Ejemplo 23

25% (mezcla tierras raras)_{0,2Ti,0,1Mo,12P,1As}O_{0,5}X *
75% Alundum

5

Este catalizador se preparó de la misma manera descrita en el Ejemplo 21, a excepción de que se emplearon 3,54 gramos de mezcla de cloruros de tierras raras, 0,5 gramos de hidrato de hidrazina y se añadieron 3,85 g de solución de tricloruro de titanio al 20%.

Ejemplos 24 a 39

10

Preparación de los catalizadores 25% $X_a Y_b Mo_{12} P_1 As_{0,5} O_x$ *
75% Alundum

15

Se prepararon diversos catalizadores de la invención. Los catalizadores se prepararon de acuerdo con el método del Ejemplo 21, utilizando 105,9 gramos de molibdato amónico, 700 ml de agua destilada a 60°C, y 4,0 gramos de arseniato amónico en solución en 25 ml de agua. Los componentes catalíticos representados por X y/o Y se añadieron inmediatamente antes de la adición de 5,8 gramos de ácido fosfórico en solución al 85%. Se añadieron a todas las preparaciones 2,5 gramos de hidrato de hidrazina, a excepción de que en los ejemplos 28, 30, 32 y 38 no se añadió hidrazina; en el ejemplo 14 se añadió 1,0 -- gramos de hidrazina. Para preparar los catalizadores, se utilizaron los siguientes compuestos y cantidades:

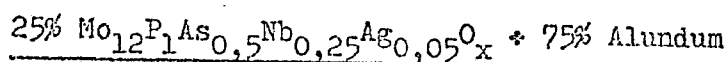
20

25

| <u>Ejemplo</u> | <u>Elemento</u> | <u>Compuesto</u> | <u>Cantidad, g</u> |
|----------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| 24 | Nb _{0,25} | Cloruro de niobio | 3,37 |
| 25 | Pb _{0,25} | Acetato de plomo | 4,75 |
| 26 | Zn _{0,25} | Acetato de zinc | 2,75 |
| 27 | Re _{0,25} | Sesquióxido de renio | 3,03 |

30

| | <u>Ejemplo</u> | <u>Elemento</u> | <u>Compuesto</u> | <u>Cantidad, g</u> |
|----|----------------|---|--|----------------------|
| 1 | 28 | $Ag_{0,1}Ti_{0,2}$ | Solución de tricloruro de titanio 20% Acetato de plata | 7,72 0,8 |
| | 29 | $Ag_{0,1}Zn_{0,2}$ | Acetato de zinc Acetato de plata | 2,19 0,8 |
| 5 | 30 | $Nb_{0,05}Ti_{0,2}$ | Cloruro de niobio Solución de tricloruro de titanio 20% | 0,67 7,72 |
| | 31 | $Re_{0,1}Cu_{0,25}$ | Sesquióxido de renio Acetato de cobre | 1,21 2,48 |
| | 32 | $Ti_{0,15}Zn_{0,1}$ | Cloruro de titanio 20% Acetato de zinc | 5,78 1,1 |
| 10 | 33 | $Zn_{0,1}$ (mezcla tierras raras) $_{0,2}$ | Acetato de zinc Mezcla de cloruro de tierras raras (Producto Nº 4700 Moly Corp.) | 1,09 3,54 |
| | 34 | $Ti_{0,05}Cu_{0,05}$ (mezcla tierras raras) $_{0,2}$ | Cloruro de titanio 20% Acetato de cobre Mezcla cloruro tierras raras | 1,92 3,54 |
| 15 | 35 | $Zn_{0,05}Cu_{0,05}$ (mezcla tierras raras) $_{0,2}$ | Acetato de zinc Acetato de cobre Mezcla cloruro tierras raras | 0,55 0,50 3,54 |
| | 36 | $Ga_{0,25}$ | Oxido de galio | 1,1 |
| 20 | 37 | $Zn_{0,2}Al_{0,05}$ $Cu_{0,05}$ | Acetato de zinc Cloruro de aluminio Acetato de cobre | 2,19 0,6 0,50 |
| | 38 | $Ti_{0,2}$ Tierra rara $_{0,05}Cu_{0,05}$ | Cloruro de titanio 20% Mezcla tierras raras (4700) Moly Corp. Acetato de cobre | 7,7 0,90 0,50 |
| 25 | 39 | Tierra rara $_{0,1}$ $Pb_{0,2}$ | Acetato de plomo Mezcla tierras raras | 3,8 1,77 |

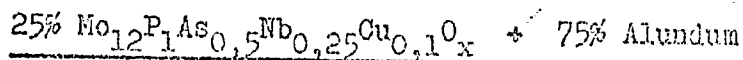
Ejemplo 40

Este catalizador se preparó de la misma manera descrita en el Ejemplo 21, a excepción de que se emplearon

1 - 34,25 gramos de molibdato amónico, 150 ml de agua, 1,28 g
de arseniato amónico, 0,537 gramos de cloruro de niobio,
0,134 gramos de acetato de plata, 1,86 gramos de ácido
fosfórico de 85%, y 0,8 gramos de hidrato de hidrazina.

5

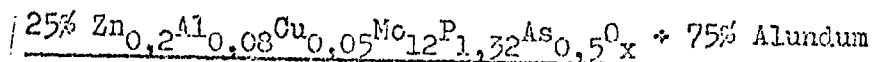
Ejemplo 41



Este catalizador se preparó de la misma manera
que se ha descrito en el Ejemplo 24, a excepción de que
se añadieron 0,322 gramos de acetato de cobre, además del
cloruro de niobio.

10

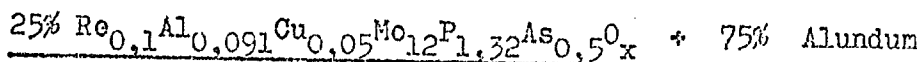
Ejemplo 42



Este catalizador se preparó de la misma manera
descrita en el Ejemplo 37, a excepción de que se emplea-
ron 0,96 g de cloruro de aluminio hidratado y 7,6 g de
ácido fosfórico de 85%.

15

Ejemplo 43



Este catalizador se preparó de la misma manera
descrita en el Ejemplo 42, a excepción de que se emplea-
ron 1,1 gramos de cloruro de aluminio hidratado y 1,21 g
de Re_2O_7 .

20

Ejemplos comparativos B a D y ejemplos 44 a 67

Los resultados de los experimentos realizados
utilizando catalizadores comprendidos en la fórmula II,
para la oxidación de metacroleína para producir ácido me-
tacrílico, se muestran en la Tabla II siguiente. Se uti-
lizan las mismas definiciones descritas anteriormente, pa-
ra medir los átomos de carbono en la alimentación y en
los productos.

30

07117

1 De la misma manera descrita anteriormente, los catalizadores de la invención pueden utilizarse eficazmente para la preparación de ácido acrílico a partir de acroleína.

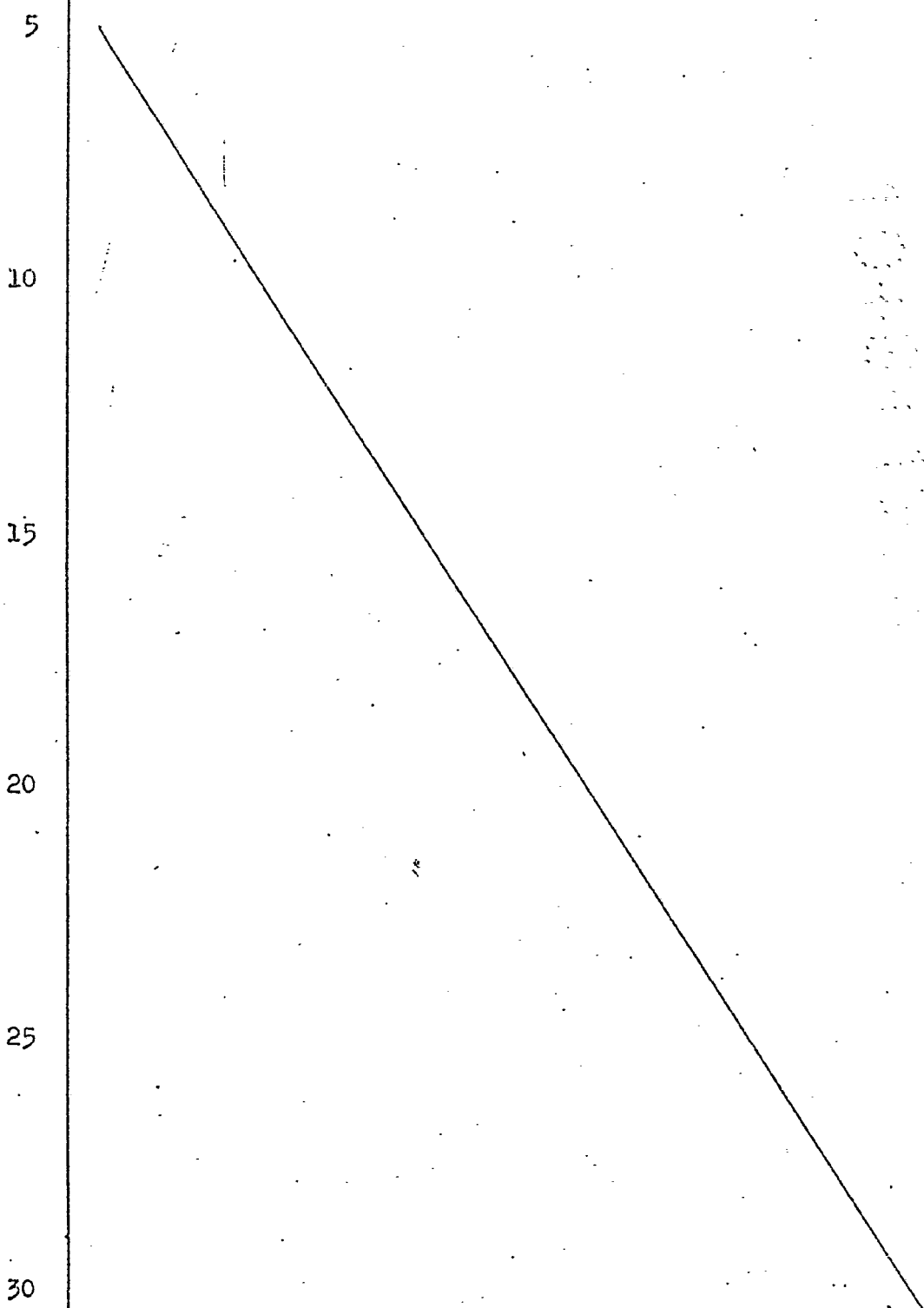


TABLA II

Comportamiento de los catalizadores comprendidos en la fórmula II, que contienen agentes favorecedores, de la invención, comparado con el catalizador base, para la preparación de ácido metacrílico.

| Ejemplo | Catalizador | Temperatura de reacción °C | Resultados, % | | |
|---------|--|----------------------------------|-------------------------|------------------|---------------------|
| | | | Acido me- taacrílico | Acido acético | Conversión total |
| Comp B | 25%Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 326 | 19,6 | 0,5 | 26,0 |
| C | 25%Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x ÷ 75% Alundum | 350 | 43,0 | 1,9 | 56,0 |
| D | 25%Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 376 | 57,0 | 4,8 | 83,0 |
| 44 | 25%U _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 329 | 61,0 | 4,8 | 83,0 |
| 45 | 25%Ti _{0,2} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x ÷ 75% Alundum | 315 | 66,5 | 5,1 | 84,0 |
| 46 | 25%T.R.O. ₂ Ti _{0,1} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 356 | 55,2 | 7,2 | 85,5 |
| 47 | 25%Nb _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 350 | 50 | 2,2 | 59,0 |
| 48 | 25%Nb _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 376 | 60,0 | 2,4 | 73,0 |
| 49 | 25%Pb _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x ÷ 75% Alundum | 343 | 65,7 | 2,8 | 79,0 |
| 50 | 25%Zn _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x ÷ 75% Alundum | 343 | 65,3 | 6,2 | 90,0 |
| 51 | 25%Re _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x ÷ 75% Alundum | 358 | 63,1 | 3,7 | 80,0 |

SECRET

TABLA II (cont.)

Comportamiento de los catalizadores comprendidos en la fórmula II, que contienen agentes favorecedores, de la invención, comparado con el catalizador base, para la preparación de ácido metacrílico.

| Ejemplo | Catalizador | Temperatura de reacción °C | Resultados, % | | | |
|---------|---|----------------------------|--------------------|---------------|-------------------------------|------|
| | | | Acido me-tacrílico | Acido acético | Conversion Selectividad total | |
| 52 | 25%AgO, 1TiO, 2Mo ₁₂ P ₁ AsO, 5x + 75% Alundum | 334 | 54,8 | 6,0 | 77,7 | 70,6 |
| 53 | 25%AgO, 1ZnO, 2Mo ₁₂ P ₁ AsO, 05x + 75% Alundum | 346 | 61,3 | 4,4 | 79,8 | 76,7 |
| 54 | 25%AgO, 05NbO, 25Mo ₁₂ P ₁ AsO, 5x + 75% Alundum | 374 | 59,3 | 5,2 | 83,1 | 71,4 |
| 55 | 25%TiO, 2NbO, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO, 5x + 75% Alundum | 344 | 60,8 | 6,2 | 84,8 | 71,7 |
| 56 | 25%ReO, 1CuO, 25Mo ₁₂ P ₁ AsO, 5x + 75% Alundum | 342 | 73,4 | 3,4 | 88,8 | 82,6 |
| 57 | 25%TiO, 15ZnO, 1Mo ₁₂ P ₁ AsO, 5x + 75% Alundum | 347 | 65,5 | 4,9 | 85,1 | 77,0 |
| 58 | 25%T.R.O, 2ZnO, 1Mo ₁₂ P ₁ AsO, 5x + 75% Alundum | 321 | 61,3 | 4,0 | 76,3 | 80,3 |
| 59 | 25%T.R.O, 2TiO, 05CuO, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO, 5x + 75% Alundum | 332 | 62,0 | 5,0 | 84,8 | 73,1 |

TABLA II (cont.)

Comportamiento de los catalizadores comprendidos en la fórmula II, que contienen agentes favorecedores, de la invención, comparado con el catalizador base, para la preparación de ácido metacrílico.

| Ejemplo | Catalizador | Temperatura de reacción °C | Resultados, % | | |
|---------|---|----------------------------------|------------------------|------------------|----------------------------------|
| | | | Acido me- tacrílico | Acido acético | Conversión Selectividad total |
| 60 | 25%T.R.O, 2ZnO, 05CuO, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 330 | 67,2 | 4,6 | 84,5 |
| 61 | 25%GaO, 25Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 370 | 62,8 | 4,9 | 84,5 |
| 62 | 25%ZnO, 2AlO, 05CuO, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 327 | 75,3 | 4,1 | 91,8 |
| 63 | 25%TiO ₂ Tierras raras 0,05CuO, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 328 | 66,9 | 5,1 | 89,1 |
| 64 | 25%NbO, 25CuO, 1Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 346 | 66,3 | 7,5 | 89,8 |
| 65 | 25%T.R.O, 1PbO, 2Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 342 | 59,5 | 4,8 | 79,6 |
| 66 | 25%ZnO, 2AlO, 08CuO, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 344 | 76,1 | 2,6 | 90,6 |
| 67 | 25%ReO ₃ , 1AlO, 091CuO, 05Mo ₁₂ P ₁ AsO ₅ x + 75% Alundum | 343 | 69,0 | 4,1 | 83,2 |

83,8

74,4

73,9

74,4

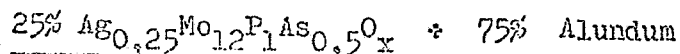
83,8

82,8

1 Ejemplos 68 a 73

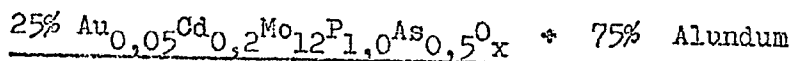
Se prepararon de la manera siguiente, diversos catalizadores comprendidos en la fórmula III.

5 Ejemplo 68



Se preparó una solución consistente en 105,9 --- gramos de heptamolibdato amónico $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,6 moles Mo), 700 ml de agua destilada a 60°C, y 4,0 gramos de arseniato amónico $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (0,025 moles As), en forma de solución en 25 ml de agua. Se formó un precipitado --- blanco, que se calentó a 100°C durante aproximadamente media hora. A esta mezcla se añadieron 2,08 gramos de acetato de plata (0,0125 moles Ag), seguidos por la adición de 5,8 g de solución de ácido fosfórico al 85% (0,05 moles P). Media hora más tarde se añadieron 2,5 gramos de hidrato de hidrazina. La suspensión se evaporó hasta el estado de una pasta espesa, se secó durante la noche en una estufa a 110-120°C, y se molió y tamizó hasta un tamaño de partícula inferior a malla 80. El catalizador se aplicó seguidamente como recubrimiento, sobre bolas de Alundum SA 5223, de 3,18 mm, hasta una concentración de material activo del 25%. La calcinación fue la misma que en el Ejemplo comparativo A.

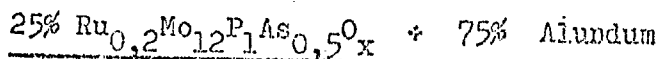
15 Ejemplo 69



Este catalizador se preparó de la misma manera descrita en el Ejemplo 68, a excepción de que se emplearon 150 ml de agua, 34,25 g de molibdato amónico, 1,28 --- gramos de arseniato amónico, 0,862 gramos de acetato de cadmio, 0,318 gramos de cloruro de oro, 1,86 gramos de ---

1 - ácido fosfórico de 85%, y 0,8 gramos de hidrato de hidrazina.

Ejemplo 70



5 Este catalizador se preparó de la misma manera descrita en el Ejemplo 68, a excepción de que se emplearon 500 ml de agua, 70,6 gramos de molibdato amónico, 2,64 gramos de arseniato amónico, 1,74 gramos de cloruro de rutenio, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,006 moles Ru), 3,84 gramos de ácido fosfórico y 1,6 gramos de hidrato de hidrazina.

10

Ejemplos 71 a 73

Preparación de los catalizadores $25\% \text{ X}_a \text{ Y}_b \text{ Mo}_{12} \text{ P As}_{0,5} \text{ O}_x + 75\% \text{ Alundum}$

15 Se prepararon diversos catalizadores de la invención. Los catalizadores se prepararon de acuerdo con el método del Ejemplo 68, utilizando 105,9 gramos de molibdato amónico, 700 ml de agua destilada a 60°C y 4,0 -- gramos de arseniato amónico en solución en 25 ml de agua. Los componentes catalíticos representados por X y/o Y, se

20 añadieron inmediatamente antes de la adición de 5,8 gramos de solución de ácido fosfórico al 85%, y 2,5 gramos de hidrato de hidrazina. Para preparar los catalizadores, se utilizaron los siguientes compuestos y cantidades:

| <u>Ejemplo</u> | <u>Elemento</u> | <u>Compuesto</u> | <u>Cantidad, gramos</u> |
|----------------|--------------------|------------------|-------------------------|
| 25 71 | $\text{Ag}_{0,1}$ | Acetato de plata | 0,8 |
| 72 | $\text{Rh}_{0,25}$ | Acetato de rodio | 2,15 |
| 73 | $\text{Au}_{0,25}$ | Cloruro de oro | 4,92 |

Ejemplos comparativos B a D y ejemplos 74 a 80

30 Los resultados de los experimentos realizados, utilizando catalizadores comprendidos en la fórmula III,

1 on la oxidación de metacroleína para producir ácido meta-
crílico, se muestran en la Tabla III. Se utilizan las --
mismas definiciones descritas anteriormente, para medir
los átomos de carbono en la alimentación y en los produc-
5 tos.

De la misma manera descrita anteriormente, se
pueden utilizar eficazmente los catalizadores de la inven-
ción para la preparación de ácido acrílico a partir de --
acroleína.

10

15

20

25

30

TABLA III

Comportamiento de los catalizadores comprendidos en la fórmula III, que contienen agentes favorecedores, de la invención, comparado con el catalizador base, para la preparación de ácido metacrílico.

| Ejemplo | Catalizador | Temperatura de reacción °C | Resultados, % | | | |
|--------------|---|----------------------------------|------------------------|------------------|---------------------|------|
| | | | Acido me- tacrílico | Acido acético | Conversión total | |
| Selectividad | | | | | | |
| B | 25%Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 326 | 19,6 | 0,5 | 26,0 | 75,0 |
| C | 25%Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 350 | 43,0 | 1,9 | 56,0 | 76,0 |
| D | 25%Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 376 | 57,0 | 4,8 | 83,0 | 68,0 |
| 74 | 25%Ag _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 343 | 60,0 | 3,4 | 74,0 | 81,0 |
| 75 | 25%Ag _{0,1} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 350 | 58,7 | 4,9 | 77,0 | 76,0 |
| 76 | 25%Rh _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 350 | 60,0 | 4,8 | 82,0 | 73,0 |
| 77 | 25%Au _{0,05} Cd _{0,2} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 352 | 62,2 | 4,4 | 85,0 | 73,2 |
| 78 | 25%Ru _{0,2} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 350 | 51,0 | 5,1 | 75,5 | 68,0 |
| 79 | 25%Au _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 356 | 60,7 | 2,9 | 74,2 | 81,8 |
| 80 | 25%Au _{0,25} Mo ₁₂ P ₁ As _{0,5} O _x + 75% Alundum | 364 | 63,5 | 3,5 | 79,4 | 80,0 |

1

REIVINDICACIONES

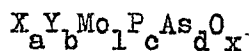
5

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 lo que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para preparar un catalizador para la obtención de ácido acrílico y ácido metacrílico, que consiste esencialmente en un material soporte inerte, que tiene un diámetro de por lo menos 20 micras y una superficie exterior y un revestimiento continuo de un catalizador activo de la fórmula:

15



20

en la X es por lo menos un elemento seleccionado del grupo consistente en plata, rodio, oro y rutenio; Y es por lo menos un elemento seleccionado del grupo consistente en cadmio, talio, paladio, aluminio, germanio, cobre, platino, níquel, metal alcalino-térreo, NH_4 y cloro; y en la que a es de 0,001 a 10; b es de 0 a 10; c es de 0,01 a 5; d es de 0,01 a 5; x es el número de oxígenos necesario para satisfacer el estado de valencia de los otros elementos presentes, estando dicho revestimiento de catalizador activo fuertemente adherido a la superficie exterior de dicho soporte, comprendiendo dicho procedimiento aplicar dicho catalizador activo como revestimiento al soporte mediante humectación parcial del soporte con agua y haciendo rodar el soporte parcialmente húmedo en un polvo de catalizador activo.

25

30

1 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que a es de 0,001 a 3.

 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que b es de 0,001 a 3.

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

 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que X es plata.

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

 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que X es rutenio.

 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que X es oro.

15 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que Y es cadmio.

 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
el cual está aplicado como recubrimiento sobre un soporte
inerte.

20 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que el catalizador activo es de aproximadamente 10
a aproximadamente 100 por cien en peso del soporte iner-
te.

25 12ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que el soporte está seleccionado del grupo consis-
tente en sílice, alúmina, Alundum, alúmina-sílice, car-
buro de silicio, óxido de titanio y óxido de zirconio.

30 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que el tamaño de partícula del soporte inerte es
de 0,2 cm a 2 cm.

1

14^a.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR PARA LA OBTENCION DE ACIDO ACRILICO Y ACIDO METACRILICO".

5

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

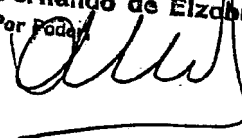
Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10. AGO. 1978

P.A.

10

Fernando de Elizaburu
Por Poderes



15

20

25

30