

29 MAR. 1963

P.- 23.833

1480 S



283269
283269

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 11 de Diciembre de 1962, con el Num. 283.269

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

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

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido acrílico o ácido metacrílico por oxidación catalítica de acroleína o metacroleína con oxígeno en un disolvente inerte.

5 Las sustancias que se han propuesto para uso como catalizadores en procedimientos de esta clase son el ácido vanádico y las sales orgánicas de cobre, níquel, cobalto o manganeso. Sin embargo, se sabe también (véase: J. Org. Chem., 26, 565-569(1961)) que estos catalizadores dan rendimientos
10 muy poco satisfactorios de los ácidos libres.



283269

Se ha encontrado ahora que se obtienen mejores rendimientos si se emplea como material catalítico una mezcla o mezclas y/o un compuesto o compuestos de óxidos de molibdeno y cobalto u óxidos de molibdeno y titanio o de óxidos de molibdeno, cobalto y titanio.

Así, pues, de acuerdo con el invento, un procedimiento para la preparación de ácido acrílico o ácido metacrílico comprende hacer reaccionar acroleína o metacroleína, respectivamente, en un disolvente de estas sustancias que sea inerte frente a los reaccionantes y los productos de reacción, con oxígeno en presencia de un material catalítico que comprende una mezcla o mezclas y/o un compuesto o compuestos de óxidos de molibdeno y cobalto o de óxidos de molibdeno y titanio o de óxidos de molibdeno, cobalto y titanio.

Los porcentajes en peso de las partes componentes de material catalítico de acuerdo con el invento no son críticos. Sin embargo, en general, se preferirá el uso de un catalizador que tenga una composición tal que, si hay presentes a la vez componentes de titanio y de cobalto, su cantidad total sea, por lo menos igual a su cantidad estequiométrica conjunta en relación con el componente molibdeno y, si está presente cualquiera de ellos sin el otro, entonces se encuentre en una cantidad por lo menos igual a su cantidad estequiométrica en relación con el componente molibdeno. Tomando como base las fórmulas hipotéticas CoMoO_4 y $\text{Ti}(\text{MoO}_4)_2$, ésto significa que, si hay presentes a la vez compuestos de cobalto y de titanio, existe, preferiblemente, por lo menos 1 átomo-gramo de cobalto y titanio (considerados conjuntamente) por cada 1,5 átomos-gramo de molibdeno, o, si hay presente sólo uno de los componentes cobalto y titanio, entonces existe por lo menos un

283269



átomo-gramo de cobalto por 1 átomo-gramo de molibdeno o por lo menos 1 átomo-gramo de titanio por 2 átomos-gramo de molibdeno.

5 El catalizador puede prepararse mezclando íntimamente las partes componentes de molibdeno y cobalto y/o titanio con o sin un material soporte. Una manera adecuada para preparar el catalizador consiste en mezclar los componentes, con o sin un soporte, con agua, evaporar el agua, preferiblemente mientras se agita, y hacer la masa resultante catalíticamente activa secando y calentando a una temperatura de 400-600°C.,
10 aproximadamente. Los componentes catalíticos pueden añadirse al agua en forma de sales, por ejemplo, molibdato amónico y nitrato de cobalto, que se descomponen fácilmente dando los óxidos. Además de los óxidos de molibdeno y cobalto y/o titanio
15 arriba mencionados, el catalizador puede contener también pequeñas cantidades de óxidos de otros elementos, p. ej. telurio, vanadio o fósforo. Son materiales soporte adecuados, p. ej. carbocundo, gel de sílice finamente pulverizada (por ejemplo el que tiene la forma del producto comercial "Aerosil"), arcilla, piedra pómez, fosfato de aluminio, óxido de aluminio
20 y fosfato de boro.

Son disolventes inertes particularmente adecuados para uso en el procedimiento de acuerdo con el invento, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y sus derivados, por ejemplo,
25 hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, gasolina, queroseno, tetraclorometano, tricloroetano y análogos. La cantidad de disolvente empleada en el procedimiento no es crítica. La oxidación puede realizarse, por ejemplo, en presencia de una cantidad de sólo 25% en peso de disolvente con relación a la
30 cantidad de acroleína o metacroleína, pero, en la mayoría de

283269



los casos, es aconsejable proceder de tal manera que la concentración de acroleína, o metacroleína, en la mezcla de reacción sea menor de 50% en peso de la mezcla de reacción.

5 La cantidad necesaria de catalizador tampoco es crítica pero, convendrá que sea, por lo menos, 0,01% en peso con relación a la cantidad de disolvente presente.

10 La oxidación puede realizarse haciendo pasar oxígeno, o un gas que contenga oxígeno, por ejemplo aire, a presión normal, a través de una solución de la acroleína o la metacroleína en el disolvente, que contiene también el catalizador. Es aconsejable que el contacto entre gas y líquido sea lo más íntimo posible. Esto puede conseguirse por medio de técnicas conocidas.

15 Sin embargo, en la mayoría de los casos, la oxidación se realiza preferiblemente a presión de oxígeno elevada, por ejemplo a 5, 10, 15, o 20 atmósferas o más. Igualmente, si el procedimiento se lleva a cabo bajo estas presiones, es aconsejable intensificar el contacto con el gas oxidante empleando agitadores o dispositivos análogos. Tanto a presión normal como
20 a presión elevada, el procedimiento puede ponerse en práctica en funcionamiento continuo o discontinuo.

La temperatura a que se efectúa la oxidación está comprendida preferiblemente entre los límites de 20 y 60°C., pero pueden emplearse también temperaturas menores o mayores.

25 Además, en general, es conveniente realizar la oxidación en presencia de una o más sustancias que contrarresten la polimerización, tanto del aldehído insaturado (acroleína o metacroleína) como del ácido acrílico o del ácido metacrílico formados a partir de este aldehído. Son inhibidores adecuados de
30 este tipo, por ejemplo, quinonas, tales como p-benzoquinona,

283269

-9



naftoquinona y 1,2,3-trihidroxi-antraquinona; fenoles, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, pirocatequina, pirogalol, floroglucina y di-terciario butil-p-cresol; fenoléteres, por ejemplo p-metoxifenol y p-dimetoxibenceno, y otras sustancias que no pertenecen a los grupos de compuestos mencionados. Los inhibidores pueden añadirse en varias cantidades, por ejemplo, desde 0,1 a 2,0% en peso con relación a la cantidad de disolvente. La cantidad de inhibidor que hay que añadir se determina generalmente por la pureza de la acroleína o la metacroleína, de manera que, si se emplea como producto de partida acroleína o metacroleína muy pura, no es precisa la adición de inhibidor, mientras que se necesita una cantidad de inhibidor tanto mayor cuanto menor es la pureza del producto de partida.

Aparte del producto principal, ácido acrílico o ácido metacrílico, respectivamente, se forman como subproductos, en la mayoría de los casos, ácido acético y ácido fórmico durante la oxidación, y, si se emplea como producto de partida metacroleína, se forma también como subproducto ácido permetacrílico. Los ácidos buscados que se forman pueden separarse de los otros productos de reacción por métodos conocidos.

El procedimiento de acuerdo con el invento se ilustrará con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1:

Una solución de 24,2 gr. de acroleína en 75 gr. de benceno en la que hay presente también 0,25 gr. de un catalizador que comprende mezclas y/o compuestos de óxidos de cobalto y molibdeno en una relación atómica de cobalto a molibdeno = 1,1 y 0,25 gr. de p-quinona, se calienta a una temperatura de

283269



50°C. y bajo una presión de oxígeno de 10 atmósferas en un autoclave con una capacidad de 300 ml., agitando continuamente el contenido del autoclave por medio de un agitador.

Al cabo de $17 \frac{1}{2}$ horas, se para el experimento y se analiza la mezcla de reacción. De los resultados del análisis, se deduce que 42 moles % de la acroleína se han convertido en ácido acrílico, 2 moles % en ácido acético, y 9 moles % en ácido fórmico. El rendimiento de ácido acrílico con relación a la cantidad de acroleína convertida es 64 moles %. En un segundo experimento, realizado en las mismas condiciones de reacción y con las mismas cantidades, la oxidación se para después de $3 \frac{1}{4}$ de horas solamente. De los resultados del análisis, se deduce que 39 moles por % de la acroleína se han convertido en ácido acrílico, 3 moles % en ácido acético, y 7 moles % en ácido fórmico. El rendimiento de ácido acrílico con relación a la cantidad de acroleína convertida es 67 moles %.

El catalizador empleado en el ejemplo anterior se preparó mezclando soluciones de molibdato amónico y nitrato de cobalto en agua, añadiendo lentamente una solución de amoníaco, mientras se agitaba, evaporando después el agua por calentamiento sobre un baño de vapor, secando el producto resultante en una estufa de desecación a una temperatura de 120°, y calentando finalmente a una temperatura de unos 500°C durante 18 horas.

Ejemplo 2.

De la misma manera que se ha descrito en el ejemplo 1, se oxida durante 22 horas, bajo una presión de oxígeno de 10 atmósferas y a una temperatura de 50°C., una solución de 25,6



283260

-8 MAR 1950

gr. de acroleína en 75 gr. de benceno en la que hay presente también 0,25 gr. de un catalizador constituido por mezclas y/o compuestos de óxidos de titanio y molibdeno en una relación atómica de titanio a molibdeno = 1,0, y 0,25 gr. de p-quinona.

5. El grado de conversión de acroleína a ácido acrílico es ahora 33 moles %; a ácido acético, 4,5 moles %; y a ácido fórmico 3 moles %. El rendimiento de ácido acrílico con relación a la cantidad de acroleína convertida es 62 moles %.

Ejemplo 3.

10

A través de una solución de 25 gr. de acroleína en 75 gr. de benceno en la que hay presente también 0,25 gr. del mismo catalizador empleado en el Ejemplo 1 y 0,25 gr. de p-quinona, se hace pasar oxígeno, bajo presión atmosférica, mientras se mantiene la solución a una temperatura de 40°C. Al cabo de 4 horas se para el experimento y se analiza la mezcla de reacción. De los resultados del análisis, se deduce que 7 moles % de la acroleína se han convertido en ácido acrílico, 0,5 moles % en ácido acético, y 0,2 moles % en ácido fórmico. El rendimiento de ácido acrílico con relación a la cantidad de acroleína convertida es 21 moles %.

15

20

Ejemplo 4.

Una solución de 25,9 gr. de metacroleína en 75 gr. de benceno, que contiene también 0,25 gr. del mismo catalizador usado en los Ejemplos 1 y 3 y 0,25 gr. de p-quinona, se oxida durante 16 1/2 horas, de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, bajo una presión de oxígeno de 10 atmósferas y a una temperatura de 50°C. De los resultados del análisis de la mezcla de reacción, se deduce que 34 moles % de la

25

30

283269



metacroleína se han convertido en ácido metacrílico, 16 moles % en ácido acético y 20 moles % en ácido fórmico. El rendimiento de ácido metacrílico con relación a la cantidad de metacroleína convertida es 39 moles %.

5. En un segundo experimento, realizado con las mismas cantidades y bajo las mismas condiciones de reacción, se para la oxidación después de 5 1/4 horas sóloamente. De los resultados del análisis, se deduce que 40 moles % de la metacroleína se han convertido en ácido metacrílico, 9 moles % en ácido acético y 14 moles % en ácido fórmico. El rendimiento de ácido metacrílico con relación a la cantidad de metacroleína convertida es 62 moles %.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 11 de Diciembre de 1961, bajo el número 272.411, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20 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 siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para la preparación de ácido acrílico o ácido metacrílico, que comprende hacer reaccionar acroleína o metacroleína, respectivamente, en un disolvente para las mismas, que es inerte a los reactivos y a los productos de la reacción, con oxígeno en presencia de un material catalítico que comprende una mezcla o mezclas y/o un compuesto o compuesto de óxidos de molibdeno y cobalto o de óxidos de molibdeno y titanio o de óxidos de molibdeno, cobalto y titanio.

283269



2º.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual el material catalítico está presente en una cantidad de por lo menos 0,01% en peso con respecto a la cantidad de disolvente presente.

5. 3º.- Un procedimiento según los puntos 1 o 2, en el cual la oxidación se realiza a presión de oxígeno elevada.

10 4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual la reacción se lleva a cabo en presencia de un inhibidor contra la polimerización de la acroleína o de la metacroleína y del ácido acrílico o metacrílico.

5º.- Un procedimiento según el punto 4, en el cual el inhibidor es cualquiera de los inhibidores específicos mencionados en la memoria.

15 6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual la acroleína o la metacroleína está presente en una cantidad que es menor de 50% en peso de la mezcla de reacción.

20 7º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 y 60°C.

25 8º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual están presentes componentes tanto de cobalto como de titanio y su cantidad total es por lo menos igual a su cantidad estequiométrica conjunta en relación con el componente de molibdeno o está presente un compuesto de cobalto o de titanio sin el otro y su cantidad es por lo menos igual a su cantidad estequiométrica en relación con el componente de molibdeno.

30 9º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el material catalítico incluye un vehículo.

283269



10
5
10^a. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el material catalítico ha sido preparado mezclando los componentes con agua, evaporando el agua y secando y calentando la masa resultante de manera que dicha masa resulte catalíticamente activa.

11^a. - Un procedimiento según el punto 10, en el cual el material catalítico ha sido preparado mezclando los componentes de molibdeno y cobalto y/o titanio con agua en forma de sales, descomponiéndose dichas sales a óxidos.

10
12^a. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores en el cual el disolvente comprende uno o más de los hidrocarburos o derivados de hidrocarburos, hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, gasolina, queroseno, tetrabrometano y tricloroetano.

15
13^a. - Un procedimiento para la preparación de ácido acrílico o ácido metacrílico.

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

20
Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 9 MAR. 1963

P. A.
Alfonso de Euzketa
Por Poder