

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 732-Spain



298579

293579

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de ácidos acrílicos
a partir de la correspondiente acroleína".

Solicitante:

HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York 16, New York,
EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con procedi-
mientos de producción de ácidos carboxílicos a par-
tir de correspondientes aldehídos y más particular-
mente con la producción de un ácido insertado a par-
tir de una correspondiente acroleína mediante oxida-

5.



298579

ción de ésta última con un hidroperóxido orgánico como agente oxidante esencial, bajo la influencia de un catalizador de ácido crómico.

5. El arte ha apreciado la conveniencia de poder producir ácidos acrílicos a partir de las correspondientes acroleínas. Sin embargo, debido a indeseables reacciones secundarias, ha sido necesario recurrir generalmente a costosos métodos indirectos de preparación de tales ácidos. Un problema principal es la tendencia de la acroleína inicial, así como del producto ácido acrílico, a experimentar polimerización a un producto copolímero en un ambiente oxidante, haciendo sustancialmente imposible el aislamiento del ácido monómero o de sus ésteres. Otro problema es la tendencia
10. de los sistemas habituales de oxidación a atacar puntos de insaturación en lugar, de o además de al grupo aldehído. Se han realizado intentos para evitar estas dificultades empleando un sistema muy diluido o usando complicados procedimientos o sistemas catalizadores,
15. todos los cuales dejan mucho que desear.
- 20.

En consecuencia, el arte enfrenta con el problema de proporcionar procedimientos de producción de ácidos acrílicos a partir de correspondientes acroleínas de una manera conveniente y económica.

25. Los descubrimientos asociados a la invención y relacionados con la solución de los citados problemas, y los objetos conseguidos de acuerdo con la invención tal como aquí se exponen, incluyen la provisión de: un procedimiento de preparación de un ácido acrílico a partir de la correspondiente acroleína, que com-
- 30.



298579

- prende el tratamiento de la acroleína con una combinación de un catalizador de ácido crómico y un hidropéroxido orgánico como agente oxidante esencial, siendo la proporción de agente oxidante del orden de 0,1 a 2 moles por mol de acroleína y la proporción de ácido crómico del orden de 0,003 a 0,7 mol por mol de acroleína; tal procedimiento en el que el agente oxidante es hidropéroxido t-butílico y la temperatura es del orden de -50 a +150°C aproximadamente; tal procedimiento, en el que el tratamiento se efectúa en un disolvente mutuo para el producto ácido y la acroleína tal procedimiento en el que la proporción del agente oxidante es del orden de 0,5 a 1,0 mol por mol de acroleína y el disolvente es t-butanol; tal procedimiento en el que la proporción de ácido crómico es del orden de 0,03 a 0,2 mol por mol de acroleína y la temperatura es del orden de 25 a 60°C; tal procedimiento, en el que la acroleína es ordinaria; tal procedimiento, en el que la acroleína es alfa-metacroleína; tal procedimiento en el que la acroleína es alfa-cloroacroleína; tal procedimiento en el que la acroleína es alfa-etilacroleína; tal procedimiento, en el que la acroleína es alfa-amilacroleína; tal procedimiento, en el que la concentración de la acroleína inicial es del orden del 5 al 50% en peso; tal procedimiento, en el que la acroleína es metacroleína y su concentración inicial es del orden del 5 al 15%; y otros objetos que resultarán evidentes al exponerse seguidamente detalles o versiones de la invención.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. A fin de indicar mas plenamente aún las na-



2 98579

turalaleza de la presente invención, se exponen los siguientes ejemplos de procedimientos típicos, en los que las partes y porcentajes son en peso, salvo indicación en contrario, entendiéndose que estos ejemplos se presentan sólo como ilustrativos y no pretenden limitar el ámbito de la invención.

5.

Ejemplo 1

- Se mezclan a temperatura ambiente 41 g de t-butanol, 4,2 g de metacroleína, 1,0 g de ácido crómico (añadido como CrO_3 sólido) y 5,3 g de hidroperóxido t-butílico y se lleva hasta 40°C , manteniéndose a esta temperatura con agitación durante tres horas, La mezcla muestra un análisis del 3,5% de ácido metacrílico, por cromatografía gaseosa. La conversión de metacroleína es del 48% y la selectividad de la reacción respecto al ácido metacrilítico, basada en la metacroleína, es del 81,5%.

15.

Puede emplearse cualquier método conveniente de análisis.

20.

El ácido acrílico monómero se separa por destilación, evitándose un sobrecalentamiento local y burbujeándose nitrógeno gaseoso a través de la mezcla a fin de inhibir la polimerización.

Ejemplo 2

25.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 usando una mezcla de t-butanol (35g) metacroleína (10,5g) ácido crómico (1,0g) e hidroperóxido t-butílico (17,4g) a temperatura ambiente durante 3 horas. La mezcla de reacción contiene un 11,3% de ácido metacrílico. La conversión de metacroleína es del 89% y la selectividad del

30.



298579

ácido metacrílico, basada en la metacroleína reaccionada, es del 72%.

5. El ácido crómico puede prepararse in situ a partir de dicromato sódico y ácido sulfúrico concentrado, en forma conocida, si se desea, y emplearse luego en el procedimiento con resultados similares. Pueden emplearse formas equivalentes del ácido crómico, aunque preparadas.

10. Estos son unos resultados realmente sorprendentes, especialmente cuando se tiene en cuenta que el arte ha considerado al ácido crómico como un catalizador que la dugar a ataque sobre el doble enlace olefínico, y también la vista de la elevada tendencia del aldehído, así como del ácido, a polimerizarse.

15. Ejemplo 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 usando una mezcla metacroleína (10,5g) t-butanol(35g), ácido crómico (1g) e hidroperóxido de cumeno (34g) a temperatura ambiente y durante 24 horas. La mezcla de reacción contiene un 2,7% de ácido metacrílico, la conversión de metacroleína es del 77% y la selectividad del ácido metacrílico, basada en la metacróléina reaccionada, es del 21%

Ejemplo 4

25. Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, usando acroleína ordinaria en lugar de metacroleína. Se produce ácido acrílico con rendimientos comparables.

Ejemplo 5

30. Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 con alfa-cloroacroleína como aldehído para producir ácido



298579

alfa-cloroacrílico, obteniéndose resultados análogos.

Ejemplo 6

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 con alfa-etilacroleína como aldehído, para producir ácido alfa-etilacrílico, obteniéndose resultados análogos.

5.

Ejemplo 7

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 con alfa-isobutilacroleína como aldehído, para producir ácido alfa-isobutilacrílico, con resultados análogos.

10.

Ejemplo 8

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 con alfa-amilacroleína como aldehído, para producir ácido-alfa-amilacrílico, con resultados similares.

15.

Ejemplo 9

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 usando peróxido de cicloexanona como hidroperóxido y se obtienen resultados análogamente buenos.

20.

En la presente invención se emplean hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes. El hidroperóxido t-butílico da unos resultados particularmente notables. Los hidroperóxidos orgánicos estables son generalmente útiles. Pueden representarse en general hidroperóxidos ilustrativos por la fórmula ROOH, en la que R es un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, aralquilo, aralquenilo, hidroxialquilo, hidroxicicloalquilo, hidroxiaralquilo, etc. con 2 a 20 átomos de carbono aproximadamente. Hidroperóxidos orgánicos específicos son el hidroperóxido de cumeno, el peróxido de cicloexanona, hidroperóxido cicloexílico,

25.

30.



298579

hidróperóxido de cicloex-2-enilo, etc. Pueden emplearse mezclas.

5. La reacción se lleva a cabo adecuadamente en ausencia sustancial de agua. Pueden tolerarse cantidades relativamente pequeñas de agua durante la reacción pero es preferible excluir el agua del sistema durante la mayor parte de la reacción.

10. El procedimiento de la invención es particularmente adecuado para oxidar aldehídos insaturados a fin de producir el correspondiente ácido monómero, especialmente aldehídos y ácidos que tienen fuerte tendencia a experimentar polimerización. Pueden emplearse aldehídos que tengan hasta 20 o más átomos de carbono en la molécula. El procedimiento puede aplicarse a tales compuestos en los que la insaturación sea en cualquier punto de la molécula. Los aldehídos pueden ser sustituidos por hidroxilo, éter, ácido carbosílico, éster del ácido carboxílico ceto, nitro y grupos similares o átomos de halógeno.

20. La concentración del aldehído o acroleína en la mezcla de reacción puede ser del orden del 5 al 50% en peso y preferiblemente del 5 al 15%. La temperatura de reacción puede ser de -50 a +150°C y deseablemente de 0 a 100°C y preferiblemente del orden de la temperatura ambiente o algo inferior, hasta 60°C
25. aproximadamente; la presión puede ser atmosférica o superior o inferior, y el tiempo de reacción puede ser del orden de 10 minutos a 6 horas, y deseablemente de 0,5 a 3 horas. Para muchas pruebas, es adecuado un tiempo de reacción de una hora.
- 30.



298579

- La cantidad de ácido empleada como catalizador en el procedimiento puede variarse ampliamente, aunque por regla general es deseable usar por lo menos 0,003 mol y más preferiblemente de 0,01 a 0,07 mol por mol de aldehído insaturado presente. Cantidades superiores a 0,7 mol proximadamente, parecen no producir ventaja alguna sobre cantidades más pequeñas. El catalizador ácido permanece disuelto en la mezcla de reacción durante todo el procedimiento y puede volverse a emplear en la reacción después de la retirada de los productos de reacción de la misma. Una proporción preferida es la de 0,03 a 0,2 mol del ácido por mol del aldehído. La concentración del hidroperóxido es del orden de 0,1 a 2 moles por mol de la acroleína, preferiblemente de 0,5 a 100.
- El procedimiento se lleva a cabo muy ventajosamente en presencia de un disolvente.
- Un disolvente preferido, o diluyente, es el t-butanol. Sin embargo, pueden emplearse otros alcoholes tales como el alcohol t-amilo, acrbinol dimetil propílico, carbinol metil dietílico, carbinol fenílico y similares. Asimismo, pueden usarse alcoholes primarios o secundarios, tales como metanol, etanol, n-ó i-propañol, i-ó n-ó s-butanol y pentanoles o exanoles similares. Igualmente pueden usarse éteres tales como ésteres dietílicos, cetonas tales como ciclohexanona; o ácidos tales como ácido acético, ácido benzoico y similares, así como ésteres de los mismos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, etc. Los hidrocarburos aromáticos inferiores son adecuados, así como los hidrocarburos
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25..
- 30.



298579

- clorados de inferior ebullición, incluyendo al clorotolueno. Pueden usarse otros hidrocarburos saturados o incluso insaturados, incluyéndose butilenos purificados, exilenos, trímeros o tetrameros de propileno o dímeros de bitileno, usando una presión adecuada para mantener al disolvente en fase líquida.
5. Cuando el ácido carboxílico insaturado producido se destina como intermedio para una ulterior síntesis, puede emplearse la solución de ácido insaturado en el disolvente o diluyente para este fin, directamente sin aislar el ácido de la mezcla. Si el ácido carboxílico insaturado ha de esterificarse con un alcohol saturado, puede usarse tal alcohol como disolvente o diluyente para la reacción de oxidación y tras su completamiento puede calentarse la mezcla para efectuar la esterificación y retirada del agua formada.
10. La mezcla de esterificación puede destilarse para separar el éster del residuo que comprende impurezas y catalizador. Este residuo contiene el catalizador ácido con cualesquiera subproductos de la reacción.
15. El catalizador puede recuperarse y volverse a emplear en oxidaciones subsiguientes:
20. El procedimiento puede llevarse a cabo por lotes o en forma de intermitente o continua. En cuanto a ésta última manera, la reacción puede efectuarse en una zona de reacción alargada, tal como un tubo o una torre o una diversidad de reactores conectados en serie, pudiéndose introducir la hidroperóxido en puntos espaciados a lo largo de la trayectoria de flujo de la solución.
25. 30.



298579

A la vista de la anterior exposición, resultarán evidentes para el experto en el arte variaciones y modificaciones de la misma, todas las cuales se pretende incluir en la invención, salvo cuando no entren en el ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10.

También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de A. con fecha 12 abril de 1963 bajo el número 272,536, acogándose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo los que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España "Procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir de la correspondiente acroleína"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

1.- Procedimiento de preparación de ácido acrílico, a partir de la correspondiente acroleína, caracterizado por comprender el tratamiento de la acroleína con una combinación de un catalizador de ácido crómico y un hidroperóxido orgánico como agente oxidante esencial, siendo la cantidad de agente oxidante del orden de 0,1 a 2 moléculas-gramo por molécula-gramo de la acroleína, y la de ácido crómico del orden de 0,003 a 0,7 molécula-gramo por molécula-gramo de acroleína.

25.

30.

298579



- 2.- Procedimiento de preparación de ácido acrílico a partir de la correspondiente acroleína, caracterizado porque comprende el tratamiento de la acroleína con una combinación de un catalizador de ácido crómico y un hidroperóxido orgánico como agente oxidante esencial, siendo la cantidad de agente oxidante del orden de 0,1 a 2 moléculas-gramo por molécula-gramo de acroleína, la de ácido crómico del orden de 0,003 a 0,7 molécula-gramo por molécula-gramo y de acroleína, y siendo la temperatura del orden de -50 a + 150°C aproximadamente.
- 5.
- 10.

- 3.- Procedimiento de preparación de ácidos acrílicos a partir de la correspondiente acroleína, caracterizado porque comprende el tratamiento de ésta con una combinación de un catalizador de ácido crómico e hidroperóxido t-butílico como agente oxidante esencial, siendo la cantidad de agente oxidante del orden de 0,1 a 2 moléculas-gramo por molécula-gramo de acroleína, la de ácido crómico del orden de 0,003 a 0,7 molécula-gramo por molécula-gramo de acroleína, y siendo la temperatura del orden de 0 a 100°C aproximadamente.
- 15.
- 20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento se efectúa en un disolvente mutuo del producto ácido y la acroleína.

- 25.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4 caracterizado porque la cantidad de agente oxidante es del orden de 0,5 a 1,0 molécula-gramo por molécula-gramo de la acroleína, y el disolvente es t-butanol.

- 30.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la cantidad de ácido crómico es



del orden de 0,03 a 0,2 moléculas-gramo por molécula-gramo de acroleína y la temperatura es del orden de 25 a 60°C.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la acroleína es acroleína ordinaria.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la acroleína es alfa-acroleína.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la acroleína es alfa-cloracroleína.
10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la acroleína es alfa-etilacroleína.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la acroleína es alfa-isobutilacroleína.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la acroleína es alfa-amilacroleína.
15. 13.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la concentración de acroleína al comienzo de la reacción es del orden del 5 al 50% en peso.
20. 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la acroleína es metacroleína, y su concentración inicial es del orden del 5 al 15%.
- 15.- Procedimiento de preparación mas especialmente para la obtención de ácido metacrílico a partir de metacroleína, caracterizado porque comprende el tratamiento de éste con una combinación de un catalizador de ácido crómico e hidróxido t-butílico como agente oxidante esencial, siendo la cantidad de oxidante del orden, de 0,1 a 2 moléculas-gramo por molécula-gramo de metacroleína, la de ácido crómico del orden de 0,003 a
- 25.
- 30.



288579

0,7 moléculas-gramo por molécula-gramo de acroleína y siendo la temperatura del orden de 0 a 100°C aproximadamente.

5. 16.-Procedimiento de preparación de ácidos acrílicos a partir de la correspondiente acroleína, caracterizado porque comprende el tratamiento de ésta con una combinación de un catalizador de ácido crómico e hidroperóxido t-butílico como agente oxidante esencial, siendo la cantidad de agente oxidante del orden de 0,1
10. a 2 moléculas-gramo por molécula-gramo de acroleína, la de ácido crómico del orden de 0,003 a 0,7 molécula-gramo por molécula-gramo de acroleína, y siendo la temperatura del orden de 0 a 100°C aproximadamente.

15. 17.- Procedimiento de preparación de ácidos acrílicos a partir de la correspondiente acroleína; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20.

Madrid, 29 ABR 1954

HADCON INTERNATIONAL.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJER

RA