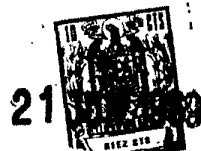


365372

PATENTE DE INVENCION

Cas 327.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento catalítico para la producción
de metacroleína.

Solicitante: Societé Anonyme: MELLE-BEZONS, entidad francesa,
residente en: 79, Saint-Léger-Lès. Melle, (Deux-
Sèvres), Francia.

=====

La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento para la producción de metacroléina a par-
tir de isobutiraldehído por deshidrogenación oxidan-
te de ésta última en fase vapor, en presencia de un
catalizador.

5.



21 JUN 1950

De acuerdo con la invención, se pone en contacto una mezcla de vapores de isobutiraldehído y de un gas que contenga oxígeno elemental con un catalizador a base de plata depositada sobre un soporte silicioso, a una temperatura de 150 a 300°.

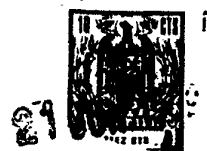
Preferentemente, se opera en continuo haciendo pasar la mezcla de vapores de isobutiraldehído y de gas oxigenado sobre el catalizador contenido en un tubo, mantenido a la temperatura elegida. Preferentemente también,

la temperatura es de 170 a 250°, el gas oxigenado es el aire, que puede utilizarse tal cual ó diluido por un gas inerte tal como el nitrógeno ó el gas carbónico, este gas oxigenado o su mezcla con un gas diluyente tiene un contenido en oxígeno elemental de 5 a 20 % en volumen, la relación molar del oxígeno elemental con el isobutiraldehído

es de 0,1:1 y el tiempo de contacto de la mezcla reaccional con el catalizador es de 2 a 5 segundos. Se puede operar a la presión atmosférica ó a una presión diferente, principalmente bajo presión, por ejemplo una presión efectiva de 1 a 5 kg/cm².

Preferentemente, se utiliza un catalizador preparado depositando plata sobre un soporte silicioso por las técnicas tradicionales que, bien conocidas, no serán descritas aquí en detalle. Más particularmente, se puede operar bien impregnando gránulos de sílice pura ó prácticamente pura con una sal de plata, bien poniendo en forma de pastillas un polvo obtenido a partir de una sal de plata y de un gel de sílice, bien reduciendo en gránulos una torta de sílice impregnada de una sal de plata.

Por paso, operando en las condiciones preferen-



tes enumeradas anteriormente, el grado de transformación del isobutiraldehído es del 10 al 50 %, generalmente próximo al 30 %, y su grado de transformación en metacroléina es variable, pero puede alcanzar 55 %, según las condiciones operatorias utilizadas.

5.

En la operación que constituye el objeto de la presente invención, las reacciones secundarias son prácticamente las siguientes:

- 10. - oxidación completa del isobutiraldehído en óxidos de carbono, en particular si la temperatura operatoria es muy elevada, si la vehiculación del calor desprendido por la reacción es insuficientemente eficaz ó si la superficie específica del soporte silicioso del catalizador es muy grande;
- 15. - formación de isopropanol (2 a 10 % en grado de transformación molar con relación a la metacroleina) a bajas temperaturas;
- formación de diacetilo (2 a 10 % en grado de transformación molar con relación a la metacroleina)
- 20. esta reacción se desarrolla de forma importante a elevadas temperaturas;
- formación de acetona (5 a 15 % en grado de transformación molar con relación a la metacroleina);
- oxidación del isobutiraldehído en ácidos, igualmente a elevadas temperaturas.

25.

La cantidad de estos productos ácidos, expresada en ácido isobutírico, puede alcanzar 50 % del peso de la metacroleina formada pero generalmente es próxima al 25 %.

30.

La recuperación de los productos formados se

21 JUN. 1952



efectúa recurriendo a las técnicas tradicionales (condensación, destilación, etc.).

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran diferentes modos de realización de la invención.

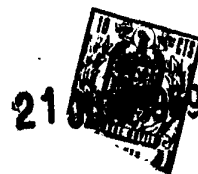
5. EJEMPLO 1.

Para preparar el catalizador, se impregnan de plata gránulos de sílice pura que tiene las características siguientes:

- superficie específica $14 \text{ m}^2/\text{g}$
- 10. - volumen específico $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$
- diámetro medio de los poros 1400 \AA

Con este fin, se disuelven 42 g. de nitrato de plata en 50 ml de agua, después se añaden a la solución 14,1 g de carbonato amónico monohidratado. Se forma un precipitado amarillo de carbonato de plata, que se redissuelve por adición de la cantidad suficiente de amoníaco comercial. Se impregnan después 240 g (400 ml) de los gránulos de sílice por medio de la solución amoniacal así preparada, cuyo volumen es de 120 ml. Se pone entonces el catalizador a secar 24 horas a $100-110^\circ$, después se le calcina una hora a 500° .

Se utilizan 200 ml del catalizador así preparado, colocados en un horno constituido por un tubo de cuarzo de 25 mm de diámetro interno. Este horno está dispuesto verticalmente y calentado eléctricamente. Una tela metálica de acero inoxidable, coronada por una altura de 10 cm de granos de sílice pura que soporta, sirve para mantener en el horno un lecho de 200 ml de catalizador, de aproximadamente 40 cm. de altura. Una sonda de temperatura está dispuesta por debajo y en el seno de la zona



5. catalítica. El horno no está calentado por encima de esta zona pero lo es, por el contrario, por una resistencia eléctrica 15 cm por encima de la citada zona, esta parte del horno sirve para calentar el aire y vaporizar el isobutiraldehído, que se introducen ambos, fríos, en la parte superior del horno. Se regula la calefacción de éste último en función de la temperatura debajo de la zona reaccional. El gas que sale por la base pasa en primer lugar a un condensador refrigerado por agua ordinaria, después a un refrigerante a -70° , lo que permite recuperar los productos condensables.
- 10.

El análisis de los productos obtenidos se hace por cromatografía en fase gaseosa.

15. Se introducen, en continuo, por hora, en el horno cargado de catalizar, 160 g de isobutiraldehído, 80 litros de aire y 70 litros de nitrógeno. La temperatura mantenida por debajo de la zona catalítica es de 190 a 200° .

A la salida del horno se obtiene, por hora:

20.	Isobutiraldehído	120,5 g
	Metacroleína	19,6 g
	Diacetilo	0,38 g
	Isopropanol	0,16 g
	Acetona	1,2 g
25.	Acidos (valorados como ácido isobutírico)	4,6 g

El resto de los productos de transformación del isobutiraldehído está esencialmente constituido por óxidos de carbono.

30. El grado total de transformación del isobutiraldehído es del 24,6 %, su transformación en metacroleína se



21 JUN. 1969

eleva al 12,6 %, el rendimiento práctico en metacroleína es del 51 % y la productividad es de 98 g de metacroleína por hora y por litro de catalizador.

EJEMPLO 2.

5. Para preparar el catalizador, se disuelven 47 g de nitrato de plata en 100 ml de agua, después se añaden a la solución 15,8 g de carbonato amónico monohidratado y se redissuelve el precipitado por adición de la cantidad suficiente de amoniaco comercial. Se completa la solución obtenida a 1 litro, con agua, y se dispersa en la solución final 170 g de sílice pulverulenta comercial ("Aérosil", que tiene una superficie específica de 380 m²/g), con el fin de obtener una pasta homogénea. Se pone ésta a secar 24 horas en estufa a 100-110°, después se tritura la torta, se tamiza el producto triturado para obtener granos de 3 a 4 mm de diámetro y se calcina éstos durante una hora a 500°C.
- 10.
- 15.

20. Se utilizan 200 ml del catalizador así preparado, colocados en un horno constituido por un tubo de acero inoxidable al molibdeno, de 25 mm de diámetro interno y dispuesto verticalmente. Un baño de una mezcla de peso iguales de plomo y estaño, calentado eléctricamente, rodea este tubo. El aire así como los vapores de isobutiraldehído procedente de un evaporador de acero inoxidable se introducen en la parte superior del horno. El lecho de catalizador está mantenido por una tela metálica de acero inoxidable fijada en la base del tubo, el cual puede contener hasta 400 ml de catalizador granulado.
25. La temperatura de reacción está fijada por la del baño metálico. Se utiliza por los gases que salen del horno el
- 30.

21 JUN



mismo sistema de condensación que en el ejemplo 1.

El análisis de los productos obtenidos se hace por cromatografía en fase gaseosa.

5. Se introduce en continuo, por hora, en un horno cargado de catalizador, 152 g de isobutiraldehído en vapores, 50 litros de nitrógeno. La temperatura del baño metálico de calefacción es de 225°.

Se obtienen a la salida del horno, por hora:

	Isobutiraldehído	136	g
10.	Metacroleína	8,5	g
	Diacetilo	1,1	g
	Isopropanol	0,57	g
	Acetona	0,8	g
	Ácidos (valorados como ácido isobutírico)	3	g

15. El resto de los productos de transformación del isobutiraldehído está esencialmente constituido por óxidos de carbono.

20. El grado total de transformación del isobutiraldehído es del 11,8 %, su transformación en metacroleína se eleva al 6,4 %, el rendimiento práctico es del 54,7 % y la productividad es de 42,5 g de metacroleína por hora y por litro de catalizador.

EJEMPLO 3.

25. Se opera utilizando el horno del ejemplo 1, con teniendo 200 ml del catalizador del ejemplo 2.

Se introducen en continuo, por hora, 145 g de isobutiraldehído, 100 litros de aire y 50 litros de nitrógeno. La temperatura mantenida por debajo de la zona catalítica es de 240°.

21 JUN 1954

Se obtienen a la salida del horno:

5.	Isobutiraldehído	111 g
	Metacroleína	10 g
	Diacetilo	0,75 g
	Isopropanol	0,3 g
	Acetona	1,3 g
	Ácidos (valorados como ácido isobutírico)	5,5 g

10. El resto de los productos de transformación del isobutiraldehído está esencialmente constituido por óxidos de carbono.

15. El grado total de transformación del isobutiraldehído es de 23,5 %, su transformación en metacroleína se eleva al 7 %, el rendimiento práctico en metacroleína es del 30 % y la productividad es de 50 g de metacroleína por hora y por litro de catalizador.

EJEMPLO 4.

20. Para preparar el catalizador, se disuelven 47 g de nitrato de plata en un litro de agua y se añaden a la solución 170 g de la misma sílice que en el ejemplo 2, con el fin de obtener una pasta homogénea. A partir de ésta, se opera como para la preparación del catalizador del ejemplo 2.

Se utiliza el horno del ejemplo 2, conteniendo 300 ml de catalizador así preparado.

25. Se introducen en continuo, por hora, 126 g de isobutiraldehído, 80 litros de aire y 80 litros de nitrógeno. La temperatura del baño metálico de calefacción es de 225°.

21 JUN 1968

Se obtienen a la salida del horno, por hora:

	Isobutiraldehído	94,7 g
	Metacroleína	11,4 g
	Diacetilo	1,75 g
5.	Isopropanol	trozos
	Acetona	0,6 g
	Acidos (valorados como ácido isobu- tírico)	4,2 g

10. El resto de los productos de transformación del isobutiraldehído está esencialmente constituido por óxidos de carbono.

15. El grado total de transformación del isobutiraldehído es del 25 %, su transformación en metacroleína se eleva al 9,3 %, el rendimiento práctico en metacroleína es del 37,5 % y la productividad es de 38 g de metacroleína por hora y por litro de catalizador.

N O T A

20. 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; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 23 de septiembre de 1968, nº 493/Deux-Sèvres, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento catalítico para la producción de metacroleína; caracterizán

25.

30.



dose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento catalítico para la producción de metacroleína, caracterizado porque se pone en contacto una mezcla de vapores de isobutiraldehído y de un gas que contiene oxígeno elemental con un catalizador a base de plata depositada sobre un soporte silicioso, a una temperatura de 150 a 300°.
10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es de 170 a 250°.
10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas que contiene oxígeno es el aire, tal cual ó diluido por un gas inerte tal como el nitrógeno ó el gas carbónico.
15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas que contiene el oxígeno tiene un contenido en oxígeno elemental de 5 a 20 % en volumen.
15. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de oxígeno elemental a isobutiraldehído es de 0,1:1 a 1:1.
20. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de contacto de la mezcla reaccional con el catalizador es de 2 a 5 segundos.
20. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se opera a la presión atmosférica.
25. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se opera bajo una presión efectiva de 1 a 5 kg/cm².
30. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se prepara por impregnación de gránulos de sílice pura o prácticamente



pura con una sal de plata.

5. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se prepara poniendo en forma de pastillas un polvo obtenido a partir de una sal de plata y de un gel de sílice.

11.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se prepara reduciendo en gránulos una torta de sílice impregnada de una sal de plata.

10. 12.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se opera en continuo.

15. 13.- Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque se hace pasar la mezcla de vapores de isobutiraldehído y de gas que contiene oxígeno elemental sobre el catalizador contenido en un tubo, mantenido a la temperatura elegida.

14.- Procedimiento, según la reivindicación 13, caracterizado porque el tubo está dispuesto verticalmente y se alimenta por los reactivos en su parte superior.

20. 15.- Procedimiento, según las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado porque el tubo es de cuarzo y se calienta por una resistencia eléctrica.

25. 16.- Procedimiento, según las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado porque el tubo es de acero inoxidable y está calentado por un baño metálico fundido.

17.- Procedimiento catalítico para la producción de metacroleína; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

21 JUN



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

Madrid,

21 JUN 1969

Société Anonyme: NELLE-BEZONS.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. B. FERRER A. GARCIA BRAVO