



419592

Int. Cl.:	C07C

419592

F.O. 29-9-75

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION.

SOLICITANTE: THE STANDARD OIL COMPANY

RESIDENCIA: MIDLAND BUILDING, CLEVELAND 15, OHIO,

ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES ACRILICOS O ESTERES METACRILICOS "

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

P.P.

419592



1. Es bien conocida la reacción de oxidación en donde se  
oxida acroleína o metacroleína a su ácido correspondiente.  
Las condiciones del procedimiento, los catalizadores y las  
proporciones de los reactivos para dichas reacciones están  
5 bien documentados, por ejemplo ver las Patentes de los Es-  
tados Unidos 2.881.212; 2.881.213, 2.881.214; 3.021.366, -  
3.197.419, 3.326.817; y 3.365.489; las Patentes Belgas --  
744.898; 745.055; y 763.423; las Patentes Británicas ----  
1.094.328; 1.111.440; 1.127.677; 1.131.132; 1.131.133; y  
10 1.170.851; la Patente Alemana 1.924.496; y la Patente Cana-  
diense 810.234. Estos parámetros de reacción son directamen-  
te aplicables al procedimiento de la presente invención.

Es también conocida la reacción de esterificación en  
donde se esterifica ácido acrílico o ácido metacrílico ha-  
15 ciendo reaccionar el ácido con un alcohol. Esta reacción  
de esterificación se lleva a cabo normalmente en un reactor  
separado bajo condiciones que son diferentes de la conver-  
sión del aldehído al ácido. De esta manera, los ésteres del  
ácido acrílico y metacrílico se han formado en un procedi-  
20 miento de dos etapas que empieza con el aldehído. Por su-  
puesto, se conoce bien, que un procedimiento de dos etapas  
es más caro y molesto que un procedimiento de una etapa.

Se ha descartado la posibilidad de un procedimiento  
de una etapa, factible, para la conversión de un aldehído  
25 a un éster. Este rechazo se ha basado en la premisa del he-  
cho de que los alcoholes se destruyen substancialmente  
cuando se someten a las condiciones de reacción encontradas  
en la conversión de acroleína a ácido acrílico. Esta degra-  
dación se muestra claramente en el Ejemplo Comparativo A,  
30 de las Modalidades Específicas.



RESUMEN DE LA INVENCION

1

5

10

15

Se ha descubierto ahora, de conformidad con la presente invención, que los ésteres acrílicos y los ésteres metacrílicos se preparan directamente del aldehído y el alcohol agregando un alcohol alifático o aromático de hasta aproximadamente 10 átomos de carbono a la reacción de oxidación de acroleína o metacroléina, lo cual está normalmente relacionado con la preparación del ácido correspondiente. De esta manera, el procedimiento de dos etapas de la técnica que consiste de (a) una reacción de oxidación en donde se hace reaccionar acroleína y metacroleína con oxígeno molecular, en presencia de un catalizador de oxidación a una temperatura elevada para formar el ácido correspondiente, y (b) una reacción de esterificación en donde se hace reaccionar ácido acrílico o ácido metacrílico para formar el éster correspondiente-- se reduce a una reacción simple de una etapa.

20

Según se anotó, las condiciones del procedimiento de la presente invención son esencialmente idénticas a aquellas empleadas en la oxidación de la acroleína o metacroleína para formar el ácido correspondiente. La única diferencia substancial es que se agrega directamente un alcohol a la reacción de oxidación para obtener el éster en lugar del ácido.

25

30

El parámetro importante de la invención es la adición del alcohol a la reacción de oxidación. En el concepto amplio de la invención, puede hacerse reaccionar cualquier alcohol alifático o aromático de hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Podrían utilizarse alcoholes de un peso molecular más elevado, pero pueden ser necesarias precau-



1 ciones para evitar una cantidad significativa de combustión  
aún cuando el alcohol se hace reaccionar en presencia del  
aldehído. Los alcoholes preferidos en la presente invención  
son alcanoles de 1 a 4 átomos de carbono y el fenol. El me-  
5 tanol, el etanol y el fenol son de importancia especial de-  
bido a la reacción deseable obtenida. De significación es-  
pecial en la presente invención, son las reacciones con me-  
tanol debido a la deseabilidad comercial de estos derivados  
y a la reacción especialmente buena, obtenida utilizando es-  
10 te alcohol.

La cantidad de alcohol empleado en la reacción no es  
crítica y depende primariamente de la cantidad de éster de-  
seado en el producto de reacción. La cantidad de alcohol  
agregado para producir un resultado dado se determina fácil-  
15 mente mediante experimentación. Esto se logra convenientemen-  
te revisando el efluente del reactor y determinando el ajus-  
te apropiado de la alimentación de reactivo.

El alcohol se agrega adecuadamente a la reacción en  
cualquier momento. El aspecto crítico del momento de la adi-  
20 ción es aquel en que el alcohol debe estar presente en la  
reacción junto con por lo menos algo del aldehído. En la  
práctica preferida de la invención, el alcohol se introduce  
a la reacción cuando por lo menos aproximadamente el 50%  
de los materiales orgánicos en la zona de reacción son el  
25 aldehído.

De esta manera, de conformidad con la presente inven-  
ción, el alcohol puede mezclarse con los reactivos o puede  
inyectarse separadamente en cualquier punto a lo largo del  
reactor. Por cualesquiera de dichos medios de introducción,  
30 el alcohol reacciona para formar un éster acrílico o meta-

419592 11



1

crílico.

5

Los otros factores de la invención, tales como las relaciones de reactivo, los catalizadores, las condiciones de temperatura y el tiempo de contacto son bien conocidos en la técnica para preparar ácido acrílico o ácido metacrílico a partir de sus aldehídos correspondientes. Sin embargo, debido a que estas variables tienen límites preferidos en la presente invención, se discutirán.

10

15

20

25

El catalizador empleado en la presente invención puede variar ampliamente. En su concepto amplio estos catalizadores son catalizadores de oxidación. Específicamente son catalizadores que oxidan los aldehídos a ácidos y, en el contexto particular de la invención, son catalizadores que pueden emplearse para oxidar acroleína o metacroleína al ácido correspondiente. La naturaleza de estos catalizadores varía substancialmente ya que se emplean diferentes ingredientes y métodos de preparación. Normalmente, los catalizadores son óxidos de metal o composiciones de óxido de metal complejo, aunque pueden estar presentes algunos componentes en su estado de valencia cero. En cualquier caso, las relaciones y los componentes de metal básicos, son conocidos. En la presente invención se prefieren los catalizadores que contienen por lo menos algo de molibdeno, prefiriéndose especialmente aquellos catalizadores que contienen por lo menos molibdeno y vanadio, y siendo de especial interés aquellos que contienen por lo menos vanadio, tungsteno y molibdeno, debido a que han probado su capacidad para formar el éster a partir del aldehído y alcohol.

30

Los catalizadores específicos que se emplean adecuadamente en la presente invención, son aquellos citados en las

419592



1

Patentes señaladas en el Fundamento de la Invención. Incluyen ejemplos representativos de tales catalizadores:

5

$Co_{10}Te_{0,1}Mo_{12}O_{56}$ ;  $V_{2,5}Ge_{0,7}Mo_{12}O_x$ ;  $V_{2,4}Cu_{0,3}Al_{0,7}Mo_{12}O_x$ ;  $MoO_3 \cdot P_2O_5$ ;  $Mo_{0,5}TiSb_4O_x$ ;  $Mo_{0,5}FeSb_4O_x$ ;  $MoNiSb_4O_x$ ;  $Mo_2CoSb_4O_x$ ;  $V_6Co_{8,6}Sb_{17}Mo_{12}O_x$ ;  $CoMoO_x$ ;  $Sn_6Sb_6Mo_{12}O_x$ , en  $PBO_4$ ;  $V_{1,8}PMo_{12}O_x$ ;  $Cr_2PMo_{12}O_x$ ;  $AsPMo_{12}O_x$ ;  $V_3W_{1,2}Mo_{12}Sb_6O_x$ ;  $V_3W_{1,2}Mo_{12}Sn_6O_x$ ;  $V_3W_{1,2}Mo_{12}Sb_3Sn_3O_x$ ; y  $V_3W_{1,2}Mo_{12}Mn_3O_{53}$ . Por supuesto, muchos más catalizadores adecuados para emplearse en la presente invención, son conocidos o pueden idearse y prepararse mediante técnicas conocidas.

10

15

Otra variable de la reacción que afecta la deseabilidad del rendimiento, es la temperatura. La temperatura puede variar ampliamente. En las escalas inferiores, la temperatura debe ser lo suficientemente elevada para dar la reacción deseada. En la escala superior, la temperatura no debe ser tan elevada que se obtengan cantidades indeseables de degradación. Normalmente, se emplean temperaturas de aproximadamente 250° a aproximadamente 450°C., dando resultados muy deseables, las temperaturas de aproximadamente 300° a aproximadamente 400°C.

20

25

Los reactivos orgánicos en el procedimiento de la invención pueden ser cualesquiera de los aldehídos y alcoholes discutidos anteriormente. Se prefieren las reacciones que emplean acroleína debido a la ausencia significativa de reacciones laterales.

30

Además de los reactivos necesarios, la alimentación de reactivo puede contener componentes adicionales tales como agua, nitrógeno, formaldehído, ácido acético, olefinas, parafinas, monóxido de carbono o dióxido de carbono. Ha sido particularmente sorprendente el descubrimiento de que la adi



1 ción de agua a la reacción produce un resultado benéfico.  
La cantidad de agua puede variar ampliamente, pero son deseables cantidades de hasta aproximadamente 2 moles de agua por mol de alcohol.

5 Las relaciones de reactivo pueden ajustarse dentro de límites amplios. La relación preferida de aldehído: oxígeno: alcohol es de aproximadamente 1:0,2-4:0,1-10. Son especialmente preferidas las relaciones de 1:0,5-2:1-6. El oxígeno normalmente se agrega como aire. Por supuesto, a medida que se varían las relaciones de reactivo se afectan la conversión, el rendimiento y la distribución del producto, pero se forman los ésteres acrílico y metacrílico.

10 El tiempo de contacto y otras variables no son críticos. El tiempo de contacto es preferiblemente de 0,5 a 10 segundos aproximadamente, prefiriéndose tiempos de contacto de aproximadamente 1 a 6 segundos. La presión puede ser atmosférica, inferior a la atmosférica o superior a la atmosférica. La reacción puede adecuadamente operarse en un reactor de lecho fluidizado o de lecho fijo.

20 Modalidades Específicas

Ejemplo Comparativo A - Reacción de metanol sólo sobre el catalizador de oxidación.

25 En la forma descrita en la Patente de los Estados Unidos 3.567.773, Ejemplo 6, se preparó un catalizador de vanadio-tungsteno-molibdeno en un soporte de dióxido de silicio. La composición del catalizador fue de aproximadamente 62% de  $V_3W_{1,2}Mo_{12}O_x$  y 38% de  $SiO_2$ .

30 Se construyó un reactor de lecho fijo de tubo de acero inoxidable de 9,52 mm. de diámetro interno, de 15,24 cm. de longitud que tenía una entrada para los reactivos y una sa-

419592



1

lida para los productos. El reactor formó una masa compacta con 4 cc. del catalizador. El catalizador se activó en el reactor a 330°C., bajo un flujo de aire durante 30 minutos.

5

Manteniendo una temperatura de 330°C., se hizo pasar una alimentación de 6 partes de aire y 1 parte de metanol sobre el catalizador en un tiempo de contacto de 1,5 segundos. El metanol fué convertido en un 60,3% en productos de desperdicio. De esta manera, en vista del gran desperdicio de alcohol se esperaría que no fuera factible una oxidación-esterificación simultánea que empleara un alcohol. Se muestran en el Cuadro I, este resultado, junto con los resultados en donde se hacen reaccionar tanto alcohol como aldehído.

10

Ejemplos 1-5 - Preparación de acrilato de metilo a partir de acroleína y metanol.

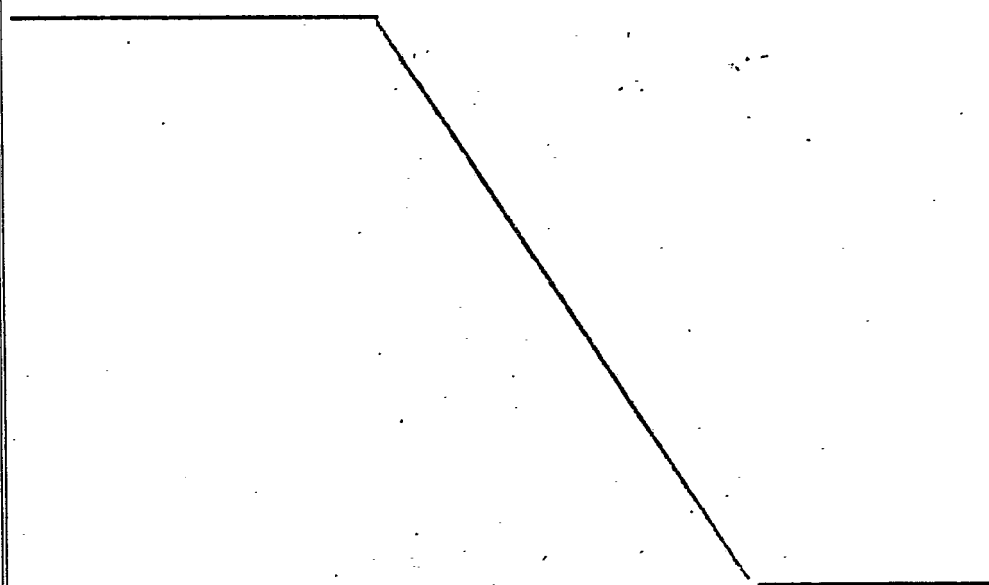
15

Utilizando el reactor y el catalizador del Ejemplo Comparativo A, se realizó un número de experimentos para ejemplificar la presente invención. Se muestran en el cuadro I, las relaciones de reactivos las condiciones de la reacción y los resultados.

20

25

30



419592

-9 -

CUADRO I

Preparación de Acrilato de Metilo a partir de Acroleína y Metanol, en una Reacción de

Ejemplo	Alimentación		Tiempo de contacto, seg.	Tiempo de contacto, seg.	Acroleína a Producción, %	Selectividad del pro- ducto, % Mol. + Acrilato de metilo	Conversión de CH <sub>2</sub> OH a des- perdicio, %
	Acroleína/N <sub>2</sub> /Aire/CH <sub>3</sub> OH	Acroleína/CH <sub>3</sub> OH					
Comp. A	0/0/6/1		1,5		--	--	60,3
1	1/0/6/1		"	40,0	40,0	57,1	15,3
2	"		3,0	61,2	37,0	59,8	18,0
3	"		1,5	93,5	32,9	63,8	39,8
4	1/3/3/1		"	18,0	45,8	48,6	9,0
5	1/0/6/1/1 H <sub>2</sub> O		"	73,0	31,5	64,4	32,0

+El resto de los productos de la acroleína diferentes al acrilato de metilo y al ácido acrílico, es CO y CO<sub>2</sub>

419592



CUADRO I

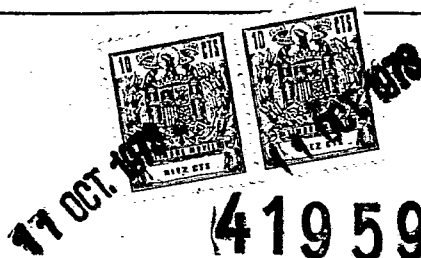
Preparación de Acrilato de Metilo a partir de Acroleína

una etapa

Ejemplo	Alimentación Acroleína/N <sub>2</sub> /Aire/CH <sub>3</sub> OH	Tempo °C.	Tiempo de contacto, seg.	Acroleína a Produ- tos, %
Comp. A	0/0/6/1	330	1,5	--
1	1/0/6/1	"	"	40,0
2	"	"	3,0	61,2
3	"	350	1,5	93,5
4	1/3/3/1	330	"	18,0
5	1/0/6/1/1 H <sub>2</sub> O	"	"	73,0

+El resto de los productos de la acroleína diferentes al acrilato  
CO y CO<sub>2</sub>

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30



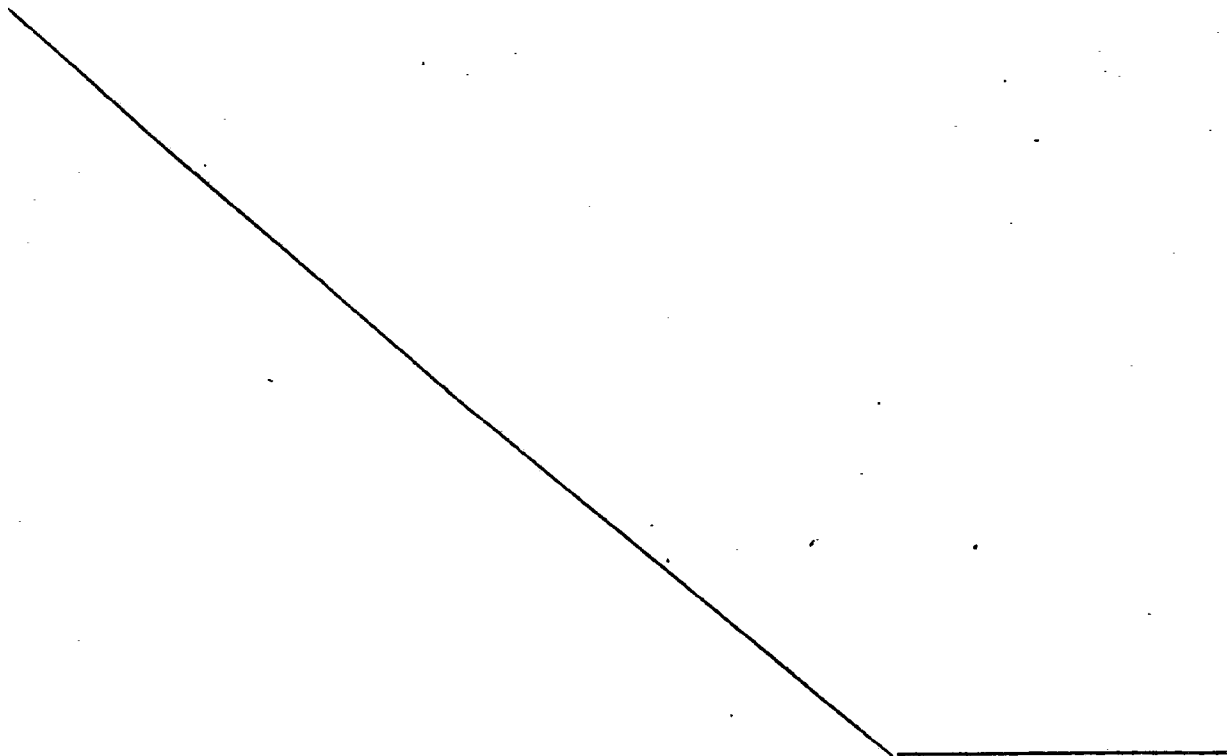
CUADRO I

Metilo a partir de Acroleína y Metanol, en una Reacción de

una etapa

Tempo °C.	Tiempo de contacto, seg.	Acroleína a Produc- tos, %	Selectividad del pro- ducto, % Mol. +		Conversión de CH <sub>2</sub> OH a des- perdicio, %
			Acrilato de metilo	Acido acrí- lico	
330	1,5	--	--	--	60,3
"	"	40,0	40,0	57,1	15,3
"	3,0	61,2	37,0	59,8	18,0
350	1,5	93,5	32,9	63,8	39,8
330	"	18,0	45,8	48,6	9,0
"	"	73,0	31,5	64,4	32,0

éina diferentes al acrilato de metilo y al ácido acrílico, es



419592



1 El ejemplo 1 es un experimento paralelo con el Ejemplo  
Comparativo A, excepto que en el Ejemplo 1 se agregó acroleína  
a la alimentación. La destrucción del metanol al producto  
de desperdicio se redujo sorprendentemente de 60,3% sin uti-  
lizar acroleína a 15,3% cuando se agrega acroleína a la ali-  
5 mentación.

Ejemplo 6 - Preparación de acrilato de etilo a partir de  
acroleína y etanol.

10 Utilizando el reactor y el catalizador del Ejemplo  
Comparativo A, se alimentó una mezcla de 1 acroleína/6 aire/  
etanol al reactor a 330°C. para dar un tiempo de contacto de  
1,5 segundos. La acroleína se convirtió en un 50% a los pro-  
ductos. Los productos fueron 2% en peso de acrilato de etilo  
y 98% de ácido acrílico. Únicamente el 4,7% del etanol fué a  
15 los productos de desperdicio de óxidos de carbono.

Ejemplo 7 - Preparación de acrilato de fenilo a partir de  
acroleína y fenol.

20 Utilizando el reactor y el catalizador del Ejemplo  
Comparativo A, se alimentó una mezcla de 1 acroleína/ 6 aire/  
0,5 fenol sobre el catalizador, para dar un tiempo de contac-  
to de 3 segundos. A una temperatura de 330°C., la acroleína  
se convirtió en 23% a los productos. De los productos, el  
4,4% fué acrilato de fenilo y el 95,6% fué ácido acrílico.  
El fenol se convirtió únicamente en un 9% al desperdicio.

25 Ejemplo 8 - Preparación de metacrilato de metilo a partir  
de metacroleína y metanol.

30 Utilizando el reactor y el catalizador del Ejemplo Com-  
parativo A. se alimentó una mezcla de 1 metacroleína/6 aire/  
1 metanol, sobre el catalizador, a una temperatura de 371°C.  
para dar un tiempo de contacto de 1,5 segundos. La metacro-

419592



1973

1

leína se convirtió en un 6,5% a los productos. Del producto el 33,5% en peso fué metacrilato de metilo y el 66,5% fué ácido metacrílico. El metanol fué aproximadamente convertido en un 30% a los productos de desperdicio.

5

Ejemplo 9 - Preparación de acrilato de metilo sobre un catalizador Cu-V-Mo.

10

De conformidad con el procedimiento mostrado en la Patente de los Estados Unidos 3.567.772, se preparó un catalizador de  $Cu_9V_8Mo_{51}O_x$ , cargado al reactor del Ejemplo Comparativo A, y activado. Se alimentó una mezcla de 1-acroleína /6 aire/1 metanol sobre el catalizador a 330°C. durante un tiempo de contacto de 1,5 segundos. La acroleína se convirtió en un 32,3% a los productos. Los productos contuvieron 20,1% de acrilato de metilo y 19,5% de ácido acrílico. El metanol se convirtió en un 33% a desperdicio.

15

Ejemplo 10 - Preparación de acrilato de metilo sobre un catalizador de Sb-Mo-W.

20

Se preparó un catalizador de antimonio-molibdeno-tungsteno de la fórmula empírica  $Sb_{2.5}Mo_{7.5}O_x.W_{1.5}$ . En un vaso, se suspendieron 432 g. de  $MoO_3$  en 1300 cc. de agua destilada, y se agregaron 11,03 g. de  $W_2O_6$ . En un segundo vaso, se preparó una suspensión de 291,5 g. de polvo de  $Sb_2O_3$  en 1800 cc. de agua destilada. Las dos suspensiones se calentaron separadamente a reflujo durante 2 horas y después se vertieron juntas. La mezcla final se convirtió y se almacenó. El material se secó al tambor, y el producto resultante se secó toda la noche a 110°C. Se cargó una porción del catalizador seco al reactor del Ejemplo Comparativo A y se activó calentando a 330°C. en una corriente de aire durante 30 minutos después de la activación, y se alimentó sobre el cata-

25

30



1 lizador a 330°C. una mezcla de 1 acroleína/6 aire/1 metanol. La acroleína se convirtió en un 5% a los productos que fueron 20% de acrilato de metilo. No se detectó ácido acrílico.

5 En la misma forma que se mostró por los ejemplos anteriores, la acroleína se hace reaccionar con otros alcoholes tales como butanol, alcohol t-butílico, hexanol, ciclohexanol, octanol, decanol, alcohol alílico, alcohol propargílico y naftol, para dar el éster acrílico correspondiente. También, en la misma forma, puede hacerse reaccionar metacroleína con estos alcoholes enumerados para formar los ésteres metacrílicos correspondientes.

10 En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1.- Un procedimiento para preparar ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos que consiste en (a) una reacción de oxidación en donde se hace reaccionar acroleína o metacroleína, con oxígeno molecular, en presencia de un catalizador de oxidación, a una temperatura elevada, para formar el ácido correspondiente, y (b) una reacción de esterificación en donde se hace reaccionar ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol para formar el éster correspondiente, caracterizado por agregar un alcohol alifático o aromático de hasta aproximadamente 10 átomos de carbono a la reacción de oxidación de acroleína o metacroleína, en una forma tal que se forme directamente en la reacción de oxidación el éster acrílico o el éster metacrílico.

20 2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol es un alcanol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o fenol.

30 3.- Un procedimiento según la Reivindicación 2, carac-

419592



1 terizado porque el alcohol es metanol o etanol.

4.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de oxidación contiene por lo menos algo de molibdeno.

5 5.- Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador de oxidación contiene por lo menos molibdeno y vanadio.

6.- Un procedimiento según la Reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador de oxidación contiene por lo menos vanadio, tungsteno y molibdeno.

10 7.- Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura es de 250°C. a 450°C. aproximadamente.

15 8.- Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, caracterizado porque está presente agua en una cantidad hasta de 2 moles aproximadamente de agua por mol de alcohol.

20 9.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar acroleína con metanol y aire, en proporciones de 1/1/6, en presencia de un catalizador de vanadio, tungsteno y molibdeno, sobre un soporte de dióxido de silicio, a una temperatura de 330°C., y un tiempo de contacto de 1,5 segundos, a presión atmosférica.

25 10.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:  
" UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES ACRILICOS O ESTERES METACRILICOS".

419592



1  
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas  
mecanografiadas.

5  
Madrid, 11 de Octubre de 1.973  
BERNARDO UNGRIA.  
P.P.

10

15

20

25

30