



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

435338

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTERIFICACION EN FASE DE VAPOR DE ACIDOS MONOCARBOXILICOS ALFA-BETA INSATURADOS" a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la esterificación en fase de vapor de ácidos monocarboxílicos alfa-beta-insaturados y, en particular, ácido metacrílico.

5. Se conoce ya y se ha descrito anteriormente la esterificación catalítica en fase de vapor de ácidos monocarboxílicos alfa-beta insaturados, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico. Por ejemplo, un procedimiento utiliza gel de sílice como catalizador (véase
10. la patente estadounidense n° 2.947.779), mientras que un procedimiento más reciente utiliza catalizadores a base



de óxidos de titanio, silicio y antimonio combinados de forma diversa (véase la patente británica nº 1.179.356).

5. El presente invento se refiere a un procedimiento que se caracteriza porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene en combinación con oxígeno, tungsteno solo o combinado con uno o más elementos elegidos entre: litio, sodio, potasio, rubidio o cesio.

10. El procedimiento objeto de este invento utiliza principalmente ácido acrílico y metacrílico, pero puede utilizar también, con resultados particularmente satisfactorios, ácido alfa-etilacrílico y ácido crotonico.

15. Entre los alcoholes alifáticos pueden utilizarse indistintamente todos los alcoholes primarios que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, tanto de cadena lineal como de cadena ramificada.

20. El catalizador utilizado en el procedimiento según este invento no se ve perjudicado, en general, por la presencia en los reactivos de impurezas y de inhibidores de polimerización para los ácidos insaturados.

En el procedimiento según este invento la reacción de esterificación puede llevarse a cabo también en presencia de una elevada concentración de H_2O presente en la fase de vapor.

25. Así pues, por ejemplo, es particularmente conveniente utilizar directamente las soluciones diluidas de ácido metacrílico procedentes de los procedimientos de oxidación de la metacroleína o de la deshidrogenación oxidativa de ácido isobutírico, sin que sea necesario

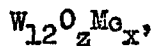


efectuar engorrosas concentraciones y purificaciones intermedias. Se puede utilizar también directamente la mezcla gaseosa de reacción procedente de los procedimientos de oxidación antes indicados.

5. En la mezcla reaccional el alcohol debe hallarse en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica. Así, pues, la relación molar alcohol/ácido es superior a 1 y puede llegar aún a 6.

10. En la mezcla gaseosa de los reactivos alimentados al reactor, el porcentaje de ácido insaturado estará comprendido entre 1% y 15% en volumen. Se pueden utilizar también, opcionalmente, diluentes gaseosos inertes tales como nitrógeno, CO₂, etc.

15. En la composición catalítica los elementos antes citados se hallan presentes en cantidades tales que las relaciones atómicas entre estos corresponden a la fórmula empírica



en la que

20. Mo es uno o más de los elementos: Li, Na, K, Rb, Cs,
x está comprendido entre 0 y 10,
z es un número tal que satisfaga las valencias de los elementos en las etapas de oxidación en las que éstos existen en el catalizador,
25. sin indicar, no obstante, que el catalizador aplicado en el procedimiento de este invento este compuesto total o parcialmente por óxidos. La composición catalítica puede utilizarse sin



vehículo y como tal exhibe una excelente actividad catalítica. Sin embargo, cuando se prefiere utilizarla en combinación con un vehículo, puede utilizarse como tal cualquier material apropiado para esta finalidad, como

5. por ejemplo, sílice, alumina, carborundum, silici-alúmina, silicatos, boratos, carbonatos, siempre que sean estables en las condiciones de reacción a que se verán sometidos.

La cantidad de composición catalítica activa con respecto al peso del soporte, puede variar dentro

10. de amplios límites, dependiendo de las características del propio vehículo y del método de preparación.

El procedimiento de conformidad con el invento puede utilizarse empleando el catalizador en forma de lecho fijo o fluidificado; en este último caso, la naturaleza o tipo del vehículo y el método de preparación

15. para obtener un catalizador microesferoidal con una distribución granulométrica apropiada asume una particular importancia. Un catalizador microesferoidal puede obtenerse según diversos métodos diferentes: por ejemplo

20. mediante secado por pulverización de una solución o suspensión del vehículo y de los componentes de la composición catalíticamente activa, o mediante la impregnación de un vehículo microesferoidal preformado con una solución de los componentes de la composición catalíticamente activa.

25.

En calidad de compuestos de partida para la preparación de la composición catalítica según este invento pueden utilizarse, por ejemplo, los compuestos de metales alcalinos siguientes: nitratos, óxidos, hidróxidos,



carbonatos, bicarbonatos, nitritos, silicatos y las sales de oxi-ácidos o de ácidos orgánicos mono- o poli-carboxílicos como: formiatos, oxalatos, citratos, tartratos, etc.

5. Para el tungsteno se utiliza de preferencia, como compuesto de partida, ácido silico-túngstico, aunque pueden utilizarse también sales de ácido túngstico.

10. Todos los métodos de preparación implican una fase de activación final de la composición catalítica, que consiste en el calentamiento, en presencia de aire o de una mezcla de aire y vapor, a una temperatura comprendida entre 350°C y 850°C, pero preferentemente entre 400° y 700°C.

15. La preparación del catalizador puede llevarse a cabo según métodos ya conocidos en el arte anterior.

A continuación se describen una serie de métodos útiles para la preparación del catalizador.

20. 1) Un catalizador constituido por alrededor del 20% de WO_3 y el 80% de sílice se prepara como sigue:
Se disuelven en agua 56 g de amonio-metatungstato $(NH_4)_6H_{12}W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ conteniendo alrededor del 90% de WO_3 para obtener 230 cc de una solución.
Con esta solución se impregnan 200 gramos de sílice microesferoidal comercial. Se seca el producto así obtenido durante 12 horas a 130°C en una estufa y
25. luego se activa en una mufla durante 2 horas a 540°C.
- 2) Se adicionan 6,3 g de nitrato potásico a 52 gramos de ácido silico-túngstico ($SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$) disuelto en 200 cc de agua y con la solución así obtenida



se impregnan 200 g de sílice microesferoidal comercial.

Luego se seca el producto obtenido durante 12 horas en una estufa a 130°C y a continuación se activa en una mufla durante 2 horas a 400°C.

5.

3) Se adicionan 3,2 g de nitrato potásico y 150 cc de agua a 100 g de amonio paratungstato $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Esta masa se lleva lentamente a sequedad y luego se seca ulteriormente a 130°C durante 12 horas. Se activa el residuo durante 2 horas a 400°C en el aire.

10.

El empleo de los catalizadores descritos permite obtener selectividades en éster muy próximas al 100%, con elevadas conversiones del ácido monocarboxílico alfa-beta-insaturado.

15.

Los reactivos pueden alimentarse en el catalizador ya sea completamente premezclados o parcialmente premezclados o pueden alimentarse también por separado. La alimentación de los reactivos separados o parcialmente premezclados puede aplicarse, en general, más convenientemente a un reactor de lecho fluido.

20.

Cuando la reacción se lleva a cabo utilizando el método de lecho catalítico fijo, este lecho catalítico fijo puede realizarse, según los métodos ya conocidos en el arte anterior, disponiendo el catalizador en el interior de tubos de un reactor de batería de tubos y eliminando el calor de la reacción por medio de fluidos apropiados de intercambio de calor que circulan por el exterior de los tubos y, por ejemplo, mas comunmente por medio de mezclas de sales fundidas. También es posible operar en un reactor

25.



constituido por diversos estadios adiabáticos de reacción alternados con zonas de refrigeración de la mezcla reaccionada.

5. La reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150° y 350°C, pero de preferencia entre 180° y 280°C.

10. El tiempo de contacto, expresado en segundos como una relación entre el volumen del lecho catalítico y los volúmenes por segundo de mezcla gaseosa de reactivos alimentada, medido a las condiciones medias de la temperatura y la presión existentes en el lecho catalítico, puede variar según sea la naturaleza del catalizador, el tipo de lecho catalítico, ya sea fijo o fluido, y del tamaño del catalizador; por lo general dicho tiempo
15. de contacto puede estar comprendido entre 3 y 50 segundos; una gama preferida, ya que corresponde a las condiciones prácticas de empleo más comunes, es la comprendida entre 5 y 25 segundos.

20. La presión total bajo la que se lleva a cabo la reacción no es particularmente crítica y puede variar, por tanto, dentro de amplios límites; sin embargo, está en parte sujeta a consideraciones económicas. Por consiguiente se opera, por lo general, a presiones próximas a la presión atmosférica y, mas particularmente, a presiones
25. solo un poco por encima de la presión atmosférica.

La separación del éster de ácido alfa-beta insaturado de los productos de la reacción se lleva a cabo mediante técnicas convencionales de destilación y de extracción.



Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor la idea inventiva de este invento sin que implique limitación de alguna de sus partes.

EJEMPLO 1

5. El catalizador se preparó según el método 1 antes descrito y resultó estar constituido por el 80% de SiO_2 microesferoidal como vehículo y el resto por una parte activa en donde la relación atómica entre los elementos que la componen , W y O, es 1:3.

10. La reacción de esterificación en fase de vapor se llevó a cabo en un reactor cargado con el catalizador antes indicado en forma de un lecho fluido. La mezcla cargada estuvo constituida por ácido metacrílico, metanol y agua en relaciones molares de 1:4:14.

15. La temperatura de la reacción fue de 210°C mientras que el tiempo de contacto fue igual a 18 segundos.

20. En base al análisis cromatográfico en fase gaseosa de los gases de reacción se calculó una conversión del ácido metacrílico alimentado del 79,2% y una selectividad en metilmetacrilato del 93,6%. Por el término selectividad se entiende la relación:

$$\frac{\text{moles de metilmetacrilato obtenido}}{\text{moles de ácido metacrílico reaccionado}} \times 100$$

25. EJEMPLO 2.

El catalizador utilizado en esta prueba fue el mismo que el del ejemplo 1 y también en este caso la reacción de esterificación en fase de vapor se llevó a cabo en un reactor de lecho fluido catalítico.



La mezcla cargada estuvo constituida por ácido metacrílico, metanol y agua en relaciones molares de 1 : 4 : 14.

5. La temperatura de la reacción fue de 180°C y el tiempo de contacto de 25 segundos. En base al análisis cromatográfico en fase gaseosa de los gases de reacción se calculó un rendimiento en metilmetacrilato del 60,2%, entendiéndose por la expresión rendimiento la relación

$$10. \quad \frac{\text{Moles de metilmetacrilato obtenido}}{\text{Moles de ácido metacrílico alimentado}} \times 100$$

EJEMPLO 3

El catalizador se preparó según los procedimientos del método 2 antes descrito.

15. La reacción de esterificación en fase de vapor se llevó a cabo en un reactor cargado con el catalizador antes indicado en forma de un lecho fluido.

20. La mezcla alimentada estuvo constituida por ácido metacrílico, metanol y agua en relaciones molares de 1 : 5 : 14.

25. La temperatura de la reacción fue de 260°C y el tiempo de contacto fue de 7 segundos. En base al análisis cromatográfico en fase gaseosa de los gases de reacción se calculó una conversión de ácido metacrílico alimentado del 71,1%, mientras que la selectividad en metilmetacrilato resultó del 95,8%, la selectividad en acetona del 3,3% y la selectividad en propileno del 0,9%.

EJEMPLO 4

El catalizador utilizado fue el mismo que el



del ejemplo 3 y también en este caso la reacción de esterificación se llevo a cabo en un reactor de lecho catalítico fluido.

5. La mezcla de alimentación estuvo constituida por ácido metacrílico, metanol y agua en relaciones molares de 1:4:14.

La temperatura de la reacción fue de 340°C y el tiempo de contacto fue de 6 segundos.

10. En base al análisis cromatográfico en fase gaseosa de los gases de reacción se calculó un rendimiento en metacrilato del 63%.

EJEMPLO 5

15. Se preparó el catalizador según el método 3 antes descrito. La reacción de esterificación en fase de vapor se llevó a cabo en un reactor cargado con el catalizador antes indicado en forma de un lecho fijo.

La mezcla alimentada estuvo constituida por ácido metacrílico, metanol y agua, en relaciones molares de 1:6:14.

20. La temperatura de la reacción fue de 260°C, mientras que el tiempo de contacto ascendió a 20 segundos.

25. En base al análisis cromatográfico en fase gaseosa de los gases de reacción se calculó una conversión del ácido metacrílico del 80% y una selectividad en metacrilato del 88%

= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindi-



caciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 49121 A/74 del 7 de Marzo de 1974.

1. Procedimiento para la esterificación en fase de vapor de ácidos monocarboxílicos alfa-beta insaturados, esencialmente con alcoholes alifáticos primarios conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, caracterizado porque se opera a una temperatura comprendida entre 150 y 350°C en presencia de un catalizador que contiene en combinación con oxígeno el tungsteno y, opcionalmente, uno o más de los elementos elegidos entre: litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, y en cuyo catalizador están presentes los elementos antes indicados en cantidades tales que correspondan a la fórmula empírica: $W_{12} O_z Me_x$, en donde Me es uno o más de los elementos: Li, Na, K, Rb y Cs; x está comprendido entre 0 y 10, y z es un número tal que satisfaga las valencias medias de los elementos en el estado de oxidación en el que éstos están presentes en la combinación catalítica.
- 5.
- 10.
- 15.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se opera en una composición de reactivos que contiene elevadas cantidades de agua.
- 20.

3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se opera a temperaturas comprendidas entre 180°C y 280°C.

- 25.
4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición catalítica utilizada en el proceso está soportada sobre un



vehículo de material apropiado, estable bajo las condiciones reaccionales, y elegido entre: sílice, alúmina, carbóndum, sílice-alúmina, silicatos, boratos, carbonatos.

5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición gaseosa de los reactivos contiene del 1% al 15% en volumen de ácido insaturado.

10. 6. Procedimiento para la esterificación en fase vapor de ácidos monocarboxílicos alfa-beta insaturados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 MAR. 1975

p.a.

JAIMÉ ISERN
P. P.

Firmado: JOSE L. MCRA