

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



17 ABR. 1978 ES

11 21	NUMERO 459.224	10 A 1
22	FECHA DE PRESENTACION 27-5-1977	

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
691.052	28-5-76	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ESTERIFICACION POR OXIDACION DE OLEFINAS INSATURADAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
THE STANDARD OIL COMPANY		(File 4905)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Arthur Francis Miller, Robert Joseph Zagata y Robert Karl Grasselli		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P-65.899)

1

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

5

10

La preparación de ésteres carboxílicos insaturados tales como metacrilato de metilo o acrilato de metilo a partir de isobutileno o propileno, es conocida en la técnica. La Patente de Estados Unidos N.º 3.325.534 describe uno de tales métodos en el que el nitrilo insaturado se hace reaccionar con agua y un oxácido tal como el ácido sulfúrico, para formar un ácido carboxílico insaturado. Este ácido se esterifica después con un alcohol. Una desventaja principal de estos procedimientos, sin embargo, es que requieren una pluralidad de reactores; un reactor para convertir la olefina en un aldehído, otro para convertir el aldehído en ácido y otro para convertir el ácido en su éster correspondiente.

15

20

La oxidación directa de propileno o isobutileno a un aldehído es bien conocida en la técnica. Véanse las Patentes de Estados Unidos 3.264.225 y 3.387.038. Las dos últimas reacciones, conversión de un aldehído en un ácido y de un ácido en un éster han sido combinadas en una etapa. Véase por ejemplo la Patente de Estados Unidos 3.819.685 que muestra la preparación de ésteres a partir de aldehídos y alcoholes insaturados.

25

La presente invención lleva a cabo la formación de ésteres en una etapa, combinando además las tres reacciones en un único reactor de lecho fluido, con lo que se reduce en gran manera el coste y la complejidad de la preparación de estos ésteres.

30

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención es un procedimiento para la esterificación por oxidación de olefinas insaturadas seleccionadas

1 entre el grupo que consta de propileno e isobutileno, para
producir acrilatos o metacrilatos respectivamente, que com-
prende:

5 a) hacer pasar una corriente gaseosa que contiene
la olefina, oxígeno molecular y etileno o un alcohol, a un
único reactor de lecho fluido cuyo reactor contiene uno o
más catalizadores de oxidación y que se hace funcionar a una
temperatura comprendida entre 200°C y 600°C, y

10 b) recoger los acrilatos o metacrilatos en el efluen-
te del reactor.

La invención puede ser utilizada ventajosamente pa-
ra la producción de ésteres. Específicamente, estos ésteres
incluyen, pero no se limitan a allos, acrilato de metilo a
partir de propileno y metanol y metacrilato de metilo a par-
tir de isobutileno y metanol.

15 Además de estos ésteres, pueden ser formados otros
ésteres mediante esta invención, variando el tipo de alco-
hol introducido en el reactor. El alcohol preferido es el me-
tanol; no obstante, pueden usarse otros alcoholes tales como
20 los alcoholes etílico, propílico, isopropílico, butílico,
isobutílico, y fenol. Asimismo puede usarse etileno en lu-
gar de alcohol etílico.

En su aspecto preferido, el procedimiento compren-
de poner en contacto una mezcla que comprende propileno o
25 isobutileno, oxígeno, y etileno o un alcohol, con un catali-
zador a una temperatura elevada. Además, la alimentación pue-
de contener reactivos o diluyentes tales como vapor de agua,
CO₂ o N₂ para mejorar la reacción.

30 En este procedimiento puede emplearse cualquier
fuente de oxígeno. Sin embargo, por razones económicas, se

1 prefiere que la fuente de oxígeno sea aire.

El etileno o el alcohol pueden añadirse a la corriente gaseosa de hidrocarburo y oxígeno molecular antes de entrar en el reactor, o pueden introducirse en el reactor por separado en un punto por encima del cual la corriente gaseosa entra en el reactor.

Preparando el éster en una sola etapa y obteniendo altos rendimientos, el costo de producción de los ésteres se reduce en gran manera debido a la eliminación de uno o más reactores. Asimismo, la formación del éster en un reactor ayuda a la desorción y volatilidad del ácido intermedio. Además, otras ventajas tales como un control más estrecho de la temperatura de la reacción y el uso de alimentaciones divididas al reactor, pueden ser realizadas al llevar a cabo la reacción global en un único reactor de lecho fluido.

Otro aspecto de la invención es el catalizador empleado en el reactor de lecho fluido. Ampliamente, puede ser usado en la invención cualquier catalizador o combinación de catalizadores conocidos en la técnica para producir aldehídos o ácidos carboxílicos insaturados a partir de olefinas por oxidación.

Estos catalizadores de oxidación son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos 3.859.358 muestra un procedimiento de oxidación en fase vapor que utiliza catalizadores que comprenden los óxidos de uranio y molibdeno. De modo semejante, las Patentes de Estados Unidos 2.941.007, 3.328.315, 3.338.952 y 3.200.081 describen procedimientos de oxidación en fase vapor que utilizan catalizadores de molibdato de bismuto y fosfomolibdato de bismuto, y óxido de antimonio en combinación con óxidos

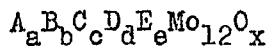
1 de uranio, hierro o manganeso. La Patente de Estados Unidos
 3.171.859 describe un procedimiento de preparación de alde-
 hidos insaturados en presencia de un catalizador que compren-
 de los óxidos de hierro, bismuto, fósforo y molibdeno. La Pa-
 5 tente de Estados Unidos 3.642.930 describe un catalizador
 para la oxidación de olefinas a aldehidos y ácidos que com-
 prende un metal alcalino, bismuto, hierro y molibdeno.

La invención considera uno o más catalizadores que
 efectúan las reacciones de oxidación mencionadas, que se en-
 10 cuentran presentes en estado fluidizado en el reactor.

El número preferido de catalizadores es dos. Por
 ejemplo, en el proceso de éster metacrilato, puede usarse
 un catalizador adecuado para la oxidación de isobutileno a
 metacroleína y uno adecuado para la conversión de metacro-
 15 leína en ácido metacrílico.

Algunos de los catalizadores anteriores son útiles
 tanto para la oxidación de una olefina a un aldehido como
 para la oxidación de un aldehido a su éster correspondiente.
 Sin embargo, se han obtenido mejores rendimientos con cata-
 20 lizadores dirigidos específicamente a cada reacción.

Se prefiere, cuando se usan dos catalizadores, un
 primer catalizador de oxidación de fórmula empírica:



25 en la que A es un metal alcalino, un metal alcalino-térreo,
 un metal de las tierras raras, Tl, Sm, Cu o mezclas
 de los mismos.

B es Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Mg o mezclas de los mis-
 mos.

30 C es Ge, W, P, Sn, Sb, B, V o mezclas de los mis-
 mos.

- 1 D es Fe, Cr, Ce o mezclas de los mismos.
E es Bi y/o Te;
- en donde a es un número de 0 a 3
b, c y d son números de 0 a 12;
- 5 e es un número de 0,01 a 12, y
x es un número determinado por los requisitos de
valencia de los otros elementos presentes,
y un segundo catalizador de oxidación de fórmula empírica:
- $$A_a B_b V_c Mo_{12} O_x$$
- 10 en la que A es metal alcalino, un metal alcalino-térreo, Bi
ó mezcla de los mismos.
B es P, B, Fe; Mn, U, Ce, Ge, Nb, Co, Ni, Sn, Sb,
As, Cr, W o mezcla de los mismos.
- en donde a es un número de 0 a 2,
- 15 b y c son números entre 0 y 12, y
x es un número determinado por los requisitos de
valencia de los otros elementos presentes.
- Cuando se usan dos o más catalizadores, pueden es-
tar en la forma de una mezcla física de los diversos catali-
zadores en forma microesferoidal, o pueden estar asociados
20 en una microesfera común.
- El tamaño de partícula o densidad de los cataliza-
dores puede ser variado también de modo que el primer cata-
lizador tenga tendencia a concentrarse en la entrada del
reactor mientras que el segundo catalizador se concentre
25 a la salida del reactor, con una mezcla de los diversos ca-
talizadores a lo largo de la porción central del reactor. La
mezcla de estos catalizadores debe estar comprendida entre
el 1 y el 99 por ciento en peso de cada catalizador. Cuando
30 se usan dos catalizadores el intervalo preferido es de 60-95

1 por ciento del primer catalizador y de 5-40 por ciento en peso del segundo catalizador.

5 El reactor debe ser del tipo adecuado para usar un lecho fluidizado de catalizadores. El reactor fluido puede comprender una columna abierta, o puede contener una pluralidad de bandejas perforadas apiladas horizontalmente a lo largo de toda la longitud de la columna, o puede ser del tipo que usa lechos fluidos. Los reactores de lecho fluidizado constan normalmente de una zona de reacción y de una zona de separación. La zona de separación, por sí misma o con el uso de ciclones, recupere el catalizador del gas de fluidización y le devuelve a la zona de reacción. Cuando se usan dos o más catalizadores, este retorno del ciclón puede ser introducido en cualquier punto en el interior del reactor.

15 Las condiciones de operación del reactor fluidizado son similares a las usadas en los sistemas de reactor separados. La presión en el reactor puede estar comprendida entre 0 y 3,5 kg/cm², preferiblemente entre 0 y 1,40 kg/cm², y la temperatura del reactor puede estar comprendida entre 200° y 600°C, con un intervalo preferido de 240° a 400°C.

20 El tiempo de contacto puede estar comprendido entre 2 y 20 segundos, prefiriéndose entre 3 y 10 segundos.

REALIZACION ESPECIFICA

25 Ejemplo 1 - Esterificación de isobutileno a metacrilato de metilo.

30 Un reactor de acero inoxidable de lecho fluidizado de 3,75 cm de diámetro y que tenía una zona de reacción de 0,61 metros, se cargó con una mezcla de catalizadores conocidos constituida por 80 por ciento en peso de un primer catalizador de fórmula $50\% \sqrt{\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Bi P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{Mo}_{12}\text{O}_x}$

1 *50% SiO₂, y 20 por ciento en peso de un segundo catalizador de fórmula 62% $\left[\sqrt{V}_3 W_{1,2} Mo_{12} O_x \right]$ 38% SiO₂.

Se preparó un gas de alimentación que contenía aire/isobutileno/metanol en un tanto por ciento molar de 10/1/2.

5 El reactor se hizo funcionar a una temperatura de 355°C y a presión atmosférica. El tiempo de contacto aparente fue 5 segundos. El resultado de esta reacción se muestra en la Tabla I. Los resultados se basan en la conversión por paso de isobutileno.

10

TABLA I

Esterificación de Isobutileno

<u>Producto</u>	<u>Tanto por ciento molar</u>
Metacrilato de metilo	30,0
Isobutileno sin reaccionar	53,0
15 Acroleína	1,0
Metacroleína	2,0
Acido metacrílico	Indicios

Ejemplo 2 - Esterificación de propileno a acrilato de metilo.

20 Un reactor de acero inoxidable de lecho fluidizado de 3,75 cm de diámetro y que tenía una zona de reacción de 0,61 metros se cargó con catalizadores de la misma composición que la del Ejemplo 1, pero el tanto por ciento en peso era 75% del primer catalizador y 25% del segundo catalizador.

25 Se preparó un gas de alimentación que contenía aire/propileno/metanol/agua en un tanto por ciento molar de 10/1/2/6. La temperatura del reactor era 260°C, y una presión de 0,84 kg/cm². El tiempo de contacto aparente fue 3,6 segundos. Los resultados de esta reacción se muestran en la Tabla II.

30 Los resultados estan basados en la conversión de propileno

1 por paso.

TABLA II

Esterificación de propileno

	<u>Producto</u>	<u>Tanto por ciento molar</u>
5	Acrilato de metilo	29,5
	Propileno sin reaccionar	4,4
	Acroleína	30,6
	Acido acrílico	29,1

10

REIVINDICACIONES

15

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para la esterificación por oxidación de olefinas insaturadas seleccionadas del grupo que consta de propileno e isobutileno, para producir acrilatos y metacrilatos, respectivamente, que comprende: a) hacer pasar una corriente gaseosa constituida por la olefina, oxígeno molecular y etileno o un alcohol, a un único reactor de lecho fluido, cuyo reactor contiene uno o más catalizadores de oxidación y se hace funcionar a una temperatura comprendida entre 200° y 600°C, y b) recoger los acrilatos o metacrilatos en el efluente del reactor.

25
30

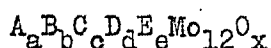
1 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que el alcohol se selecciona del grupo que consta de
metanol, etanol, propanol y fenol.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que el alcohol se añade al reactor en un punto por en-
cima del cual la corriente gaseosa de olefina y oxígeno mole-
cular entra en el reactor.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que el número de catalizadores de oxidación es dos,
siendo el primero uno que es especialmente eficaz para la
oxidación del hidrocarburo a un aldehído, y siendo el se-
gundo catalizador uno que es especialmente eficaz para la
oxidación del aldehído a su ácido, en una proporción com-
prendida entre 1 y 99 por ciento en peso de cada cataliza-
15 dor.

 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª,
en el que el catalizador de oxidación es una mezcla que
comprende 60 a 65 por ciento en peso del primer catalizador
y 5 a 40 por ciento en peso del segundo catalizador.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª,
en el que el primer catalizador de oxidación está descrito
por la fórmula empírica:



25 en la que A es un metal alcalino, un metal alcalino-térreo,
un metal de las tierras raras, Tl, Sm, Cu, o una de sus mez-
clas; B es Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Mg o una de sus mezclas; C
es Ge, W, P, Sn, B, V o una de sus mezclas; D es Fe, Cr y/o
Ce; E es Bi y/o Te; en donde a es un número comprendido en-
tre 0 y 3, b, c y d son números comprendidos entre 0 y 12; e
30 es un número comprendido entre 0,01 y 12, y x es un número

Ph

1 determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el segundo catalizador de oxidación está descrito por la fórmula empírica:



10 en la que A es un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, Bi, o una de sus mezclas; B es P, B, Fe, Mn, U, Ce, Ge, Nb, Co, Ni, Sn, Sb, As, Cr, W, o una de sus mezclas; en donde a es un número comprendido entre 0 y 2; b y c son números comprendidos entre 0 y 12, y x es un número determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la olefina es isobutileno.

15 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el alcohol es metanol y el éster formado es metacrilato de metilo.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la olefina es propileno.

20 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que el alcohol es metanol, y el éster formado es acrilato de metilo.

12ª.- Un procedimiento para la esterificación por oxidación de olefinas insaturadas.

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

Esta Memoria consta de DOCE hojas escritas a má-

1 quina por una sola cara.

Madrid, 07. JUN 1977

P.A.

5

Fernando de Elizaburu
Por Poder

10

15

20

25

30
VAL