



ESPAÑA

6 NOV. 1978

Concedida en el Registro de Patentes con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

461227

(19) ES	(11) NUMERO (21) 461.227	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	1-8-77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
711.014	2-8-76	EE.UU

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C; B01J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR METACROLEINA"

(71) SOLICITANTE (S)

THE STANDARD OIL COMPANY (File No. 4940)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América.

(72) INVENTOR (ES)

Harley Foch Hardman, Robert Karl Grasselli y James Louis Callahan,

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DCN ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.562)

LFG

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

El isobutileno, principal fuente de grupos butilo terciario, se produce primordialmente por craqueo catalítico de gasóleos, que produce una mezcla de butano y butilenos. En los procedimientos comerciales es práctica común separar el isobutileno de otros hidrocarburos C_4 obtenidos en el procedimiento de craqueo, por absorción en ácido sulfúrico. La separación de isobutileno de los otros compuestos en la solución ácida es costosa. Por tanto, es económicamente ventajoso usar una alimentación mixta, que contiene isobutileno o un producto de reacción de isobutileno formado como medio de separación de isobutileno de una mezcla de hidrocarburos C_4 , como material de partida para el presente procedimiento. Por ejemplo, en el curso de la separación de isobutileno por absorción con ácido sulfúrico, se forma aproximadamente 5-10% de diisobutileno y triisobutileno. El uso de una mezcla de isobutileno de esta naturaleza como material de partida en el presente procedimiento ofrece una clara ventaja de coste, respecto al uso de isobutileno puro.

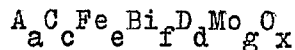
La reacción de isobutileno para formar éteres butílicos representa un medio diferente para separar isobutileno de una corriente C_4 mixta, y el éter puede ser otra fuente de un material de partida de bajo coste. Otra fuente de grupo butilo terciario para el material de partida de la presente invención es el alcohol butílico terciario, del que se puede disponer como subproducto a bajo coste de otros procedimientos, tal como subproducto de epoxidación con hidróperóxido de butilo terciario.

Por tanto, una ventaja sobresaliente del presente procedimiento es que la mezcla de hidrocarburos C_4 resultan

te de la absorción con ácido, u otras fuentes de grupo buti-
 lo terciario, tal como derivados de isobutileno, se puede
 convertir directamente en metacroleína, ácido metacrílico o
 metacrilonitrilo, sin necesidad de una regeneración separa-
 5 da y purificación del isobutileno. En el curso de la reac-
 ción de la presente invención, las composiciones de catali-
 zador utilizadas también favorecen la formación de isobuti-
 leno a partir de los compuestos de butilo terciario emplea-
 dos en la reacción, y el isobutileno así formado se puede
 10 oxidar u oxidar con amoniaco, directamente al correspondien-
 te aldehído y ácido insaturado, o nitrilo insaturado, res-
 pectivamente.

RESUMEN DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es producir meta-
 15 croleína, por oxidación u oxidación con amoniaco selectiva
 directa de un compuesto elegido del grupo que consta de al-
 cohol butílico terciario, éter alcohol-terc-butílico en el
 que el grupo alcoholo contiene de 1 a 4 átomos de carbono,
 dímero de isobutileno, trímero de isobutileno y mezclas del
 20 dímero y/o trímero con isobutileno, en presencia de oxígeno
 molecular o una mezcla de oxígeno molecular y amoniaco, op-
 cionalmente en presencia de vapor de agua, pasando dicha mez-
 cla de reacción sobre un catalizador a una temperatura ele-
 vada, donde dicho catalizador tiene una composición repre-
 25 sentada por la fórmula:



donde A es un metal alcalino, bario, estroncio, talio, in-
 dio, plata, cobre o mezclas de ellos;
 C es níquel, cobalto, magnesio, cinc, manganeso, cad-
 30 mio, calcio o mezclas de ellos

- D es fósforo, antimonio, germanio, cromo, torio, estaño, niobio, praseodimio, wolframio, boro, zirconio, cerio, arsénico o mezclas de ellos; y
- 5 donde a es un número de 0 a 3;
c es un número de 0,001 a 12;
d es un número de 0,0 a 3;
e y f son, cada uno, un número de 0,01 a 12; y
g es 12
- 10 x es el número de oxígenos requeridos para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.
- Las composiciones de catalizador preferidas son aquellas en las que A es un metal alcalino tal como potasio, rubidio o cesio; C es níquel o cobalto o ambos, y D es fósforo o antimonio o ambos.
- 15 El catalizador de la invención se puede emplear en forma soportada o no soportada. En un reactor comercial puede ser deseable usar un soporte de catalizador que puede constituir de 3 por ciento a 99 por ciento, y preferiblemente entre 5 por ciento y 95 por ciento, en peso, del catalizador acabado. Se puede usar cualquier soporte conocido de catalizador, tal como alúmina, pómez, carburo de silicio, óxido de zirconio, óxido de titanio, sílice, alúmina-sílice, y los fosfatos, silicatos, aluminatos, boratos y carbonatos
- 20 inorgánicos que sean estables bajo las condiciones de reacción.
- 25 Los catalizadores de la invención se preparan por técnicas bien conocidas en la técnica. Estas técnicas incluyen la coprecipitación de sales solubles. Los óxidos metálicos se pueden mezclar entre ellos, o se pueden formar por
- 30

separado y mezclar luego, o formar por separado o juntos in situ. Los óxidos activadores se incorporan preferiblemente en el catalizador a base de bismuto-molibdeno-hierro por mezcla en el gel antes de calcinar, o por mezcla en el catalizador de base secado en horno, antes de calcinar. Una manera preferida de incorporar elementos activadores es eligiendo una sal soluble en agua del elemento activador, formando una solución acuosa de la sal, y mezclando la solución con una solución o suspensión de los elementos de base o sales de ellos. Opcionalmente, los elementos activadores se pueden incorporar por uso de sales o compuestos complejos solubles con los elementos de base deseados, que por calcinación producirán la proporción deseada de los elementos en el catalizador acabado.

En la Realización Específica se da más información específica sobre la preparación de catalizadores.

OXIDACION A ALDEHIDOS Y ACIDOS

En el procedimiento de la presente invención, una mezcla de la alimentación y oxígeno molecular, opcionalmente en presencia de vapor de agua u otros diluyentes, se pone en contacto con un catalizador de la composición anterior, a una temperatura elevada de aproximadamente 200°-600°C, durante un tiempo de contacto suficiente para convertir la alimentación al aldehído o ácido insaturados. El tiempo de contacto puede variar ampliamente, entre uno a 20 segundos o más. La reacción se puede efectuar bajo presiones atmosférica, superatmosférica o subatmosférica. Sin embargo, en general, se prefieren las presiones próximas a la atmosférica, es decir, -0,7 a 7 Kg/cm² manom.

En el presente procedimiento se puede emplear cual-

quier fuente de oxígeno, y por razones económicas se prefiere emplear aire como fuente de oxígeno. Si es deseable producir aldehidos o ácidos insaturados, la proporción molar entre oxígeno y el compuesto de partida puede estar comprendida entre 0,5:1 y 10:1, estando la proporción preferida comprendida entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 5:1. La adición de agua a la mezcla de reacción tiene una influencia beneficiosa sobre el curso de la reacción, ya que mejora la conversión y los rendimientos del producto deseado. Por tanto, se prefiere incluir agua en la mezcla de reacción. En general, una proporción entre compuesto de partida y agua de 1:0,5 a 1:10 en la mezcla de reacción dará resultados muy satisfactorios, y se ha hallado que la más deseable es una proporción de 1:0,75 a 1:6. El agua, desde luego, estará en fase de vapor durante la reacción.

Pueden estar presentes en la mezcla de reacción diluyentes inertes, tales como nitrógeno y dióxido de carbono.

OXIDACION A NITRILOS

Los reaccionantes empleados son los mismos que se emplean en la anterior producción de aldehidos y ácidos, más amoniac. En su aspecto preferido, el procedimiento comprende de poner en contacto una mezcla que comprende el compuesto de partida, amoniac y oxígeno con el catalizador, a una temperatura elevada y a presión atmosférica o próxima a la atmosférica.

De nuevo, en este procedimiento se puede emplear cualquier fuente de oxígeno, y se prefiere emplear aire como fuente de oxígeno. Desde un punto de vista puramente técnico, el oxígeno molecular relativamente puro dará resultados equivalentes. La proporción molar entre oxígeno y compuesto de par

5 tida, en la alimentación al recipiente de reacción, debe estar comprendida entre 0,5:1 y 10:1, y se prefiere una proporción de aproximadamente 1:1 a 5:1. Puede haber presentes en la mezcla de reacción, sin efecto perjudicial, diluyentes tales como nitrógeno y los óxidos de carbono.

10 La proporción molar entre amoniaco y el material de partida, en la alimentación a la reacción, puede variar entre aproximadamente 0,5:1 a 5:1. No hay límite superior real para la proporción amoniaco-compuesto de partida, pero generalmente no hay razón para superar la proporción 5:1. Con proporciones de amoniaco-compuesto de partida apreciablemente menores que la proporción estequiométrica de 1:1, se formarán diversas cantidades de derivados oxigenados.

15 Se obtendrán cantidades significativas de aldehidos insaturados, e incluso de ácidos insaturados, así como de nitrilos, a proporciones de amoniaco-compuesto de partida sustancialmente menores de 1:1, es decir, comprendidas entre 0,15:1 y 0,75:1. Fuera del límite superior de este intervalo solo se producirán cantidades insignificantes de aldehidos y ácidos, y solo se producirán pequeñas cantidades de nitrilos a proporciones de amoniaco-compuesto de partida por debajo del límite inferior de este intervalo. Generalmente se puede recircular cualquier cantidad de compuesto de partida sin reaccionar y de amoniaco sin convertir.

25 Se ha hallado que en muchos casos el agua en la mezcla alimentada al recipiente de reacción mejora la selectividad de la reacción y el rendimiento de nitrilo. Sin embargo, las reacciones en las que no se incluye agua en la alimentación no se han de excluir de la presente invención,
30 puesto que se forma agua en el curso de la reacción. A veces

es deseable añadir algo de agua a la mezcla de reacción, y en general son particularmente deseables las proporciones molares entre agua añadida y material de partida, cuando se añade agua, del orden de 1:1 a 4:1. Sin embargo, son factibles mayores proporciones, es decir, proporciones de hasta aproximadamente 10:1.

La reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre aproximadamente 250° y aproximadamente 600°C. El intervalo de temperatura preferido es de aproximadamente 350° a 500°C.

La presión a que se efectúa la reacción no es crítica, y la reacción se debe efectuar a presión aproximadamente atmosférica, o presiones de hasta aproximadamente 5 atmósferas.

El tiempo de contacto aparente es una variable importante, y se puede emplear un tiempo de contacto comprendido entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 segundos. Desde luego, el tiempo de contacto óptimo variará dependiendo del compuesto que se esté tratando, pero en general se prefiere un tiempo de contacto de 1 a 15 segundos.

En general, cualquier aparato de tipo adecuado para efectuar reacciones de oxidación en fase vapor se puede emplear para la ejecución del presente procedimiento. Los procedimientos se pueden efectuar de forma continua o intermitente. El lecho de catalizador puede ser un lecho fijo que emplee un catalizador en partículas grandes o granulado, o como alternativa se puede emplear un lecho de catalizador llamado "fluidizado".

El reactor se puede llevar a la temperatura de reacción antes o después de la introducción de la mezcla de ali

mentación al reactor. Sin embargo, en una operación a gran escala se prefiere efectuar el procedimiento de manera continua, y en tal sistema se considera la recirculación del material de partida que no ha reaccionado.

5 Los productos de la reacción se pueden recuperar por cualquiera de los métodos conocidos por los expertos en la técnica. Uno de tales métodos implica lavar los gases efluyentes del reactor, con agua fría o un disolvente apropiado, para separar los productos de la reacción. En la recuperación de productos de nitrilo puede ser deseable emplear agua acidificada para absorber los productos de reacción y neutralizar el amoniaco sin convertir. La recuperación final de los productos se puede efectuar por medios usuales, tales como por destilación o extracción con disolvente.

10 Los ejemplos expuestos en la Realización Específica son representativos de las condiciones de procedimiento y composiciones de catalizador que son adecuadas para el procedimiento de la presente invención; sin embargo, el ámbito de la invención no ha de ser limitado por esos ejemplos.

20 REALIZACION ESPECIFICA

EJEMPLO 1

Preparación de catalizador: $82,5\% \text{-K}_{0,07} \text{Ni}_{2,5} \text{Co}_{4,5} \text{Fe}_3 \text{BiP}_{0,5}$
 $\text{Mo}_{12} \text{O}_{50} \text{-} 17,5\% \text{SiO}_2$

25 Se disolvieron 47,5 partes de heptamolibdato amónico en 105,7 partes de agua destilada caliente y se añadieron 1,29 partes de H_3PO_4 al 85%, seguido por 6,75 partes de sílice Aerosil 200. Se añadieron, en sucesión, soluciones de (a) 29,4 partes de $\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 16,3 partes de $\text{Ni}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 7,5 partes de agua destilada, (b) 27,2 partes de
 30 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 5 partes de agua destilada, (c) 10,9 partes

de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1,5 partes de HNO_3 en 10,9 partes de agua destilada, (d) 0,16 partes de KNO_3 en 0,33 partes de agua destilada, y (e) 6,4 partes de sílice Aerosil 200.

La suspensión resultante se secó por pulverización, y el polvo resultante se calcinó a $274^\circ\text{--}288^\circ\text{C}$. Luego se mezcló con 1% de grafito y se formaron tabletas. Las tabletas se calcinaron luego durante 5 horas a 560°C .

Una mezcla de alimentación de éter metil-terc-butílico, aire y agua, en proporción molar de 1:10:4 respectivamente, se puso en contacto con el anterior catalizador, a una temperatura de 371°C , durante un tiempo de contacto de 3 segundos.

La actividad del catalizador se determinó usando un microreactor de lecho fijo compuesto por un sistema de inducción de alimentación, un horno de baño de sal fundida, un lavador y un cromatógrafo en fase vapor. El reactor se construyó con una longitud de tubería de 127 mm que tenía un diámetro interior de 10 mm y una capacidad de catalizador de aproximadamente 5 cc de catalizador.

El catalizador empleado tenía un tamaño de partícula de 2000-841 micras. El producto de reacción obtenido de la reacción de oxidación se absorbió en un lavador por agua. Una porción del líquido lavado se inyectó subsiguientemente en un cromatógrafo de gas Hewlett Packard, modelo nº 5750, para análisis. El cromatógrafo contenía una columna Porapak-Q.

EJEMPLO 2

En este ejemplo se emplearon una composición de catalizador y condiciones de reacción iguales que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se empleó dímero de isobutileno

como alimentación, en vez de éter metil-terc-butílico.

EJEMPLO 3

Preparación de catalizador: 80%- $\text{Cs}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{4,5}\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Sb}_{0,5}$

$\text{Mo}_{12}\text{O}_{50}$ -20% SiO_2

5 Se añadieron 58,8 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en 100 cc de H_2O caliente, a una solución de 20,4 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 36,7 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 33,9 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 13,6 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1,7 g de Sb_2O_3 en 200 cc de agua y 20 cc de HNO_3 concentrado.

10 Se añadieron 50 gramos de solución de Nalco 40% SiO_2 , y la suspensión se evaporó hasta una pasta, y se secó a 49°C durante la noche, se calcinó 4 horas a 427°C y luego 5 horas a 593°C .

15 Se puso éter metil-terc-butílico en contacto con el anterior catalizador, bajo las mismas proporciones de reaccionantes y condiciones de reacción que se emplearon en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 4

20 Se oxidó con amoniaco éter metil-terc-butílico en el mismo reactor del Ejemplo 1, en presencia de la composición de catalizador que se muestra en el Ejemplo 3. Una mezcla de reacción consistente en éter metil-terc-butílico, aire, agua y amoniaco, en proporción molar de 1/14/3,5/2,4 respectivamente, se puso en contacto con el catalizador del
25 Ejemplo 3 durante 3 segundos, a una temperatura de 399°C .

El producto de oxidación con amoniaco se absorbió en una solución de lavado con agua-ácido clorhídrico, y se analizó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

30 Las conversiones obtenidas utilizando las diversas alimentaciones y composiciones de catalizador descritas en

la invención se resumen en la Tabla 1. En estos experimentos, los resultados se presentan como:

Rendimiento en paso único,

$$\% = \frac{\text{Moles de producto deseado recuperados}}{\text{Moles de compuesto en la alimentación}} \times 100$$

5

Las conversiones obtenidas en los Experimentos 1 a 4, y resumidas en la Tabla 1, sustancian que se consiguen inesperadamente altas conversiones por paso de los diversos compuestos que contienen butilo terciario, a metacroleína y metacrilonitrilo.

TABLA I

Ejemplo	Compuesto de partida	Catalizador	% de conversión por paso a:		
			Metacroleína	Metacrilo nitrilo	Isobutileno
1	Eter Me-t-butílico	82,5%-K ₂ O, 07Ni ₂ , 5Co ₄ , 5Fe ₃ BiP ₀ , 5Mo ₁₂ O ₅₀ -17,5% SiO ₂	27,1	-	21,6
2	Dímero de isobutileno	"	5,2	-	13,6
3	Eter Me-t-butílico	80%-Cs ₀ , 5Ni ₂ , 5Co ₄ , 5Fe ₃ BiSb ₀ , 5Mo ₁₂ O ₅₀ -20% SiO ₂	73,0	-	4,0
4	Eter Me-t-butílico	"	9,2	60,8	0

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

15

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para preparar metacroleína, que comprende someter un compuesto que contiene butilo terciario, elegido del grupo que consta de alcohol butílico terciario, éter alcohol-terc-butílico en el que el grupo alcoholilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, dímero de iso butileno, trímero de isobutileno, y mezclas de dímero de iso butileno, y/o trímero de isobutileno con isobutileno, a una reacción de oxidación en presencia de oxígeno molecular y opcionalmente en presencia de vapor de agua, haciendo pasar para ello dicha mezcla de reacción sobre un catalizador a una temperatura elevada comprendida dentro del intervalo de 200° a 600°C, cuyo catalizador citado tiene la fórmula $A_a C_c Fe_e Bi_f D_d Mo_g O_x$, donde A es un metal alcalino, bario, estroncio, talio, indio, plata, cobre o mezclas de ellos, C es níquel, cobalto, magnesio, cinc, manganeso, cadmio, calcio o mezclas de ellos, D es fósforo, antimonio, germanio, cromo, torio, estaño, niobio, praseodimio, wolframio, boro, zirconio, cerio, arsénico o mezclas de ellos, y donde a es un número de 0 a 3, c es un número de 0,001 a 12, d es un número de 0 a 3, e y f son, cada uno, un número de 0,01 a 12, g es 12, y x es el número de oxígenos requeridos para

1 satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos
presentes, eligiéndose la relación molar del oxígeno al
compuesto de partida o del vapor de agua al compuesto de
partida de manera que en cada caso esté comprendida dentro
5 del intervalo de 0,5-10 a 1.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde el compuesto que contiene butilo terciario es un éter
alcohol-terc-butílico en el que el grupo alcohol contiene
de 1 a 4 átomos de carbono.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, don
de el compuesto que contiene butilo terciario es alcohol
butílico terciario.

15 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde el compuesto que contiene butilo terciario es dímero
de isobutileno.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde la A de la fórmula del catalizador es potasio, rubi-
dio o cesio, C es níquel o cobalto o ambos, y D es antimo-
nio o fósforo o ambos.

20 6ª.- Un procedimiento para preparar metacroleína.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
de, y para los fines que se han especificado.

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

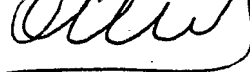
25

Madrid, 01 JUL 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu

Por Fidei



30

280678

VAL