



ESPAÑA

(19) ES	(11) 462969	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 6-10-77	

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	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA No 461.227
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR METACRILONITRILO"

(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 DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.- 66.780)
---	--------------

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.

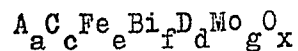
La reacción de isobutileno para formar éteres butílicos representa un medio diferente para separar isobutileno de una corriente C_4 mixta, y el éter puede ser otra fuente de un material de partida de bajo coste. Otra fuente de grupo butilo terciario para el material de partida de la presente invención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

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

-resultante de la absorción con ácido, u otras fuentes de
 grupo butilo terciario, tal como derivados de isobutileno,
 se puede convertir directamente en metacroleína, ácido me-
 5 tacrílico o metacrilonitrilo, sin necesidad de una regene-
 ración separada y purificación del isobutileno. En el cur-
 so de la reacción de la presente invención, las composicio-
 nes de catalizador utilizadas también favorecen la forma-
 ción de isobutileno a partir de los compuestos de butilo
 terciario empleados en la reacción, y el isobutileno así
 10 formado se puede oxidar u oxidar con amoníaco, directamen-
 te al correspondiente aldehído y ácido insaturado, o nitrí-
 lo insaturado, respectivamente.

RESUMEN DE LA INVENCION

15 El objeto de la presente invención es produ-
 cir metacrilonitrilo por oxidación u oxidación con amonia-
 co selectiva directa de un compuesto elegido del grupo que
 consta de alcohol butílico terciario, éter alcohol-terc-
 -butílico en el que el grupo alcoholo contiene de 1 a 4
 20 átomos de carbono, dímero de isobutileno, trímero de isobu-
 tileno y me_zclas del dímero y/o trímero con isobutileno,
 en presencia de oxígeno molecular o una me_zcla de oxígeno
 molecular y amoníaco, opcionalmente en presencia de vapor
 de agua, pasando dicha me_zcla de reacción sobre un catali-
 25 zador a una temperatura elevada, donde dicho catalizador
 tiene una composición representada por la fórmula:



30 donde A es un metal alcalino, bario, estroncio, talio, in-
 dio, 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 0,0 a 3;

e y f son, cada uno, un número de 0,01 a 12; y

g es 12

x es el número de oxígenos requeridos para satisfacer los requisitos de valencia de los dos elementos presentes.

Las composiciones de catalizador preferidas son aquéllas 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.

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 inorgánicos que sean estables bajo las condiciones de reacción.

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 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 los 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/cm^2 manom.

En el presente procedimiento se puede emplear cualquier 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 benéfica 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 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 amoníaco. En su aspecto preferido, el procedimiento comprende poner en contacto una mezcla que comprende el compuesto de partida, amoníaco 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 partida, en la alimentación el 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.

La proporción molar entre amoníaco 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 amoníaco-compuesto de partida, pero generalmente no hay razón para superar la proporción 5:1. Con proporciones de amoníaco-compuesto de partida apreciablemente menores que la proporción estequiométrica de 1:1, se formarán diversas cantidades de derivados oxigenados.

Se obtendrán cantidades significativas de aldehidos insaturados, e incluso de ácidos insaturados, así como de nitrilos, a proporciones de amoníaco-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 amoníaco-compues

to 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.

5 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 in
10 vención, 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.
15 Sin embargo son factibles mayores proporciones, es decir, proporciones de hasta aproximadamente 10:1.

 La reacción se efectúa a una temperatura com
 prendida entre aproximadamente 250° y aproximadamente 600°C. El intervalo de temperatura preferido es de aproxi
20 madamente 350° a 500°C.

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

25 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 va
 riará dependiendo del compuesto que se esté tratando, pero en general se prefiere un tiempo de contacto de 1 a 15 se-
30

gundos.

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 alimentación 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.

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 efluentes 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 amoníaco sin convertir. La recuperación final de los productos se puede efectuar por medios usuales, tales como por destilación o extracción con disolvente.

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 embar-

go, el ámbito de la invención no ha de ser limitado por esos ejemplos.

REALIZACION ESPECIFICA

EJEMPLO 1

Preparación de catalizador: 82,5%-K_{0,07}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe₃BiP_{0,5}

Mo₁₂O₅₀-17,5% SiO₂

Se disolvieron 47,5 partes de heptamolibdato amónico en 105,7 partes de agua destilada caliente y se añadieron 1,29 partes de H₃PO₄ al 85%, seguido por 6,75 partes de sílice Aerosil 200. Se añadieron, en sucesión, soluciones de (a) 29,4 partes de Co(NO₃).6H₂O y 16,3 partes de Ni(NO₃).6H₂O en 7,5 partes de agua destilada, (b) 27,2 partes de Fe(NO₃)₃.9H₂O en 5 partes de agua destilada, (c) 10,9 partes de Bi(NO₃)₃.5H₂O y 1,5 partes de HNO₃ en 10,9 partes de agua destilada, (d) 0,16 partes de KNO₃ 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 274º-288ºC. Luego se mezcló con 1% de grafito y se formaron tabletas. Las tabletas se calcinaron luego durante 5 horas a 560ºC.

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 371ºC, durante un tiempo de contacto de 3 segundos.

La actividad del catalizador se determinó usando un microrreactor de lecho fijo compuesto por un sis

tema 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 n.º 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: $80\% - \text{Cs}_{0,5} \text{Ni}_{2,5} \text{Co}_{4,5} \text{Fe}_3 \text{Bi}_1 \text{Sb}_{0,5}$

$\text{Mo}_{12} \text{O}_{50} - 20\% \text{SiO}_2$

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.

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 .

5. 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

10 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
15 $1/14/3,5/2,4$ respectivamente, se puso en contacto con el catalizador del Ejemplo 3 durante 3 segundos, a una temperatura de 399°C .

20 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.

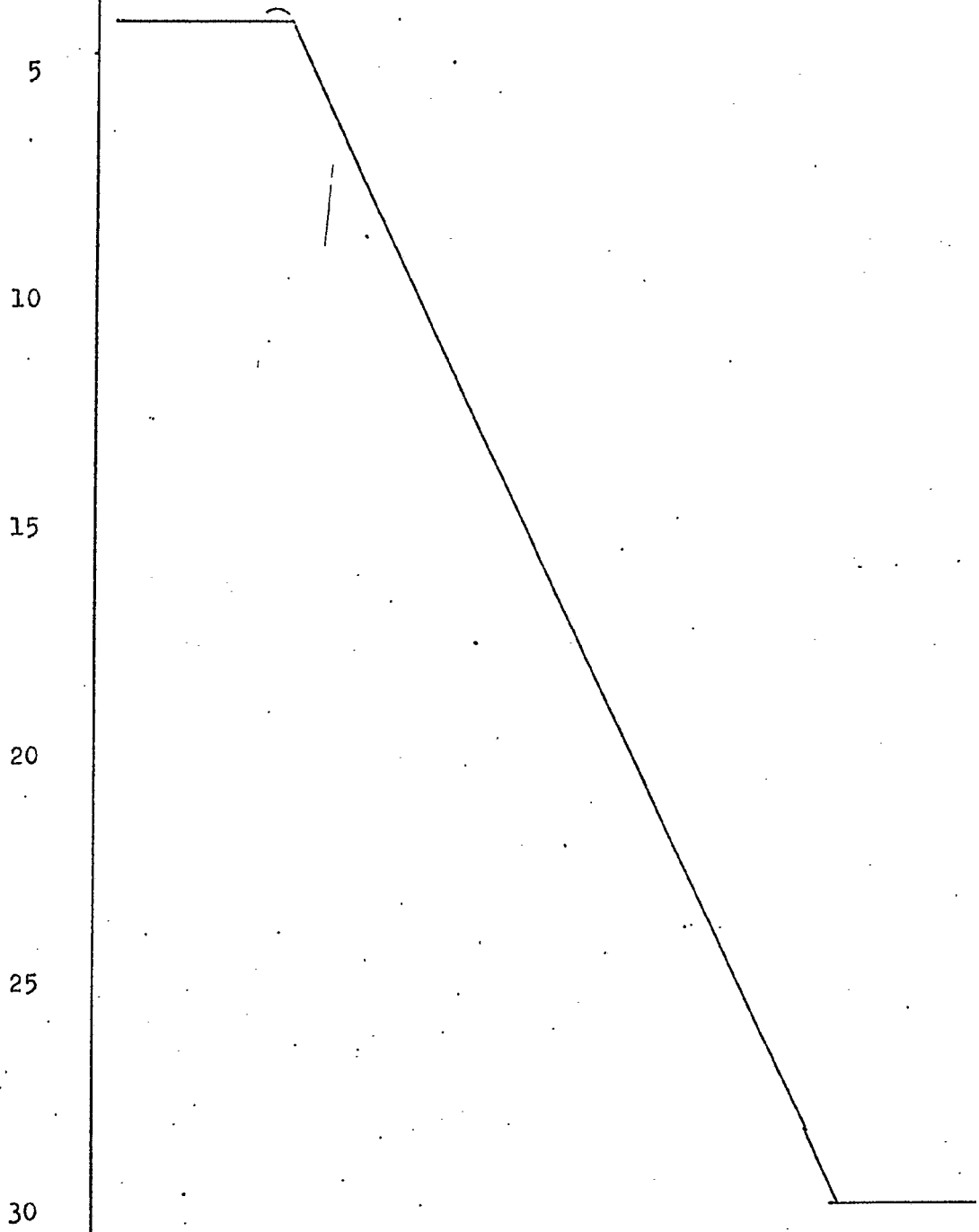
Las conversiones obtenidas utilizando las diversas alimentaciones y composiciones de catalizador descritas en la invención se resumen en la Tabla 1. En estos experimentos, los resultados se presentan como:

25 Rendimiento en paso único, % =

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

30 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.



13097

TABLA I

Ejemplo	Compuesto de partida	Catalizador	% de conversión por paso a:		
			Metacroleína	Metacrilonitrilo	Isobutileno
1	Eter Me-t-butílico	$Fe_3BiP_{0,5}Mo_{0,12}Co_{0,5}O_{17,5}SiO_2$	27,1	-	21,6
2	Dímero de isobutileno	"	5,2	-	13,6
3	Eter Me-t-butílico	$80\%Cs_{0,5}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiSb_{0,5}Mo_{1,2}O_{50-20}SiO_2$	73,0	-	4,0
4	Eter Me-t-butílico	"	9,2	60,8	0

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>Compuesto de partida</u>	<u>Cataliz:</u>
1	Eter Me-t-butílico	82,5%-K _{0,07} Ni _{2,5} Co _{4,5} Fe ₃
2	Dímero de isobutileno	"
3	Eter Me-t-butílico	80%-Cs _{0,5} Ni _{2,5} Co _{4,5} Fe ₃ BiS
4	Eter Me-t-butílico	"

TABLA I

Catalizador	% de conversión por paso a:		
	Metacro leína	Metacrilo nitrilo	Isobuti- leno
2,5%-K ₂ O, 0,07%Ni, 2,5%Co, 4,5%Fe ₃ O ₄ , 0,5%Bi ₂ O ₃ , 0,5%MoO ₃ , 12,50%SiO ₂ -17,5% SiO ₂	27,1	-	21,6
"	5,2	-	13,6
1%-Cs ₂ O, 0,5%Ni, 2,5%Co, 4,5%Fe ₃ O ₄ , 0,5%Bi ₂ O ₃ , 0,5%MoO ₃ , 12,50%SiO ₂ -20% SiO ₂	73,0	-	4,0
"	9,2	60,8	0

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 1ª.- Procedimiento para producir metacrilonitrilo por oxidación con amoniaco de un compuesto que contiene butilo terciario, elegido del grupo que consta de alcohol butílico terciario, éter alcohol-terc-butílico en el que el grupo alcoholo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, 15 de dímero de isobutileno, trímero de isobutileno, o mezclas de dímero de isobutileno y/o trímero de isobutileno con isobutileno, en presencia de amoniaco, oxígeno molecular, y opcionalmente en presencia de vapor de agua, a una temperatura elevada, y en presencia de un catalizador que tiene la fórmula $A_a C_c Fe_e Bi_f D_d Mo_g O_x$, donde A es un metal alcalino 20 bario, estroncio, talio, indio, plata, cobre o una mezcla 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, 25 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 requerido para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª.

13097

6

donde el compuesto que contiene butilo terciario es éter alcohol-terc-butílico, donde el grupo alcohol contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª donde el compuesto que contiene butilo terciario es alcohol butílico terciario.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª donde el compuesto que contiene butilo terciario es dímero de isobutileno.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª donde la A de la fórmula del catalizador es potasio, rubidio o cesio, C es níquel o cobalto o ambos, y D es antimonio o fósforo o ambos.

6ª.- PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR METACRILONITRILLO.

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

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

Madrid, 26.OCT.1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,

13097

MPB.-